

# Bachelorarbeit

## Dotierungskorrelierte Bildung von Farbzentren in Diamant



29. Juni 2020

Universität Leipzig

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

Abteilung für Angewandte Quantensysteme

eingereicht von:  
Vincent Backöfer  
3733930

Erstgutachter: Prof. Dr. Jan Meijer  
Zweitgutachter: Dr. Ralf Wunderlich



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Diamant . . . . .	3
2.1.1	Kristallstruktur . . . . .	3
2.1.2	Elektronische Struktur . . . . .	4
2.1.3	Optische Eigenschaften . . . . .	6
2.1.4	Klassifizierung . . . . .	7
2.2	Defekte in Diamant . . . . .	7
2.2.1	Dotierung . . . . .	8
2.2.2	Farbzentren . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>16</b>
3.1	Herstellungsmethoden . . . . .	16
3.1.1	Linearbeschleuniger . . . . .	16
3.1.2	Ofen . . . . .	17
3.1.3	Plasmaanlage . . . . .	17
3.2	Konfokalmikroskop . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>21</b>
4.1	Probencharakterisierung . . . . .	21
4.2	Prozessschritte . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>25</b>
5.1	Besonderheiten . . . . .	25
5.1.1	Ko-Implantation im intrinsischen Bereich . . . . .	25
5.1.2	Nicht implantierter Stickstoff . . . . .	28
5.1.3	Verminderte Silizium-Implantation . . . . .	28
5.2	GR1-Zentren . . . . .	29
5.3	Farbzentren . . . . .	33
5.3.1	Sättigungskurven . . . . .	33
5.3.2	Bestimmung der Ausbeute . . . . .	34
5.3.3	NV-Zentren . . . . .	36

5.3.4	GeV-Zentren . . . . .	40
5.3.5	SiV-Zentren . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>49</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>51</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>61</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>63</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

“Nature isn’t classical, dammit, and if you want to make a simulation of nature, you’d better make it quantum mechanical, and by golly it’s a wonderful problem, because it doesn’t look so easy.” — Richard Feynman

Richard Feynman gehörte neben dem Mathematiker Yuri Manin und dem Physiker David Deutsch in den 1980ern zu den ersten Menschen, die eine Informationsverarbeitung auf quantenmechanischer Ebene in Erwägung zogen [22, 26]. Knapp 40 Jahre später sind die verschiedenen Anwendungsbereiche der Quanteninformation wie die Quantenkryptographie [6] oder der Bau von Quantencomputern [77] im Fokus vieler fachübergreifender Forschungsgebiete. Analog zum klassischen Bit in der Informatik, ist die Basis eines Quantencomputers das sogenannte Qubit (kurz für Quantenbit), welches quantenmechanische Prinzipien wie das Superpositionsprinzip und die Quantenverschränkung von Zuständen nutzt, um Information zu verarbeiten. Einen wichtigen Durchbruch in der Erforschung von festkörperbasierten Quantensystemen ist im Jahr 1997 mit der Messung einzelner negativ geladener Stickstoff-Fehlstellen-Zentren (englisch: nitrogen vacancy centre, kurz  $NV^-$ ) gelungen [36]. Dabei handelt es sich um ein sogenanntes Farbzentrum, ein optisch aktives System bestehend aus Fremdatomen und Gitterleerstellen, die in einer Festkörperumgebung eingebettet sind. Die Eigenschaft als Einzelphotonenemitter und lange Spin-Kohärenzzeiten macht das  $NV^-$ -Zentrum geeignet zur Implementierung in quantenoptische Systeme [9, 49] sowie für das Auslesen von elektronischen Spins [41].  $NV^-$  ist somit einer der vielversprechendsten Kandidaten für spinbasierte Qubits, die in Festkörpern bei Raumtemperatur miteinander gekoppelt werden können [21]. Über den Bereich der Informationsverarbeitung hinweg kann das  $NV^-$ -Zentrum auch zu Zwecken der Elektro- [20] und Magnetometrie [38, 66, 91] sowie zu Temperaturmessungen [48, 80] auf Nanoskalen genutzt werden. Diese vielseitigen Eigenschaften wurden auch zur Untersuchung quantenmechanischer Grundlagenforschung wie die Verletzung der Bell’schen Ungleichung [83] oder dem Meißner-Ochsenfeld-Effekt [7] verwendet. In den letzten Jahren sind vermehrt auch andere Farbzentren wie das Silizium-Fehlstellen-Zentrum ( $SiV$ ) und das Germanium-Fehlstellen-Zentrum ( $GeV$ ) in den Fokus der Forschung gerückt. Auch sie zählen zu den Einzelphotonenemittern und haben gegenüber  $NV^-$  viele er-

strebenswerte Eigenschaften wie hohe Zählraten von erzeugten Photonen und Stabilität gegenüber Störeffekten des Wirtskristalls [39, 63, 85].

Limitierende Faktoren für die Nutzung von Farbzentren als Qubits sind die deterministische Erzeugung der Farbzentren [21] sowie die genaue Platzierung der Farbzentren auf Nanoskalen [57]. Das Implantieren von Ionen in Diamant mit anschließendem Ausheizen gewährleistet zum Beispiel eine genaue Platzierung der Farbzentren [55], liefert jedoch im Normalfall nur eine geringe Ausbeute (bezeichnet die Anzahl der erzeugten Farbzentren gegenüber den implantierten Ionen) [61]. Lühmann *et al.* gelang es 2019 eine NV-Ausbeute von 75 % in mit Schwefel dotierten Diamant durch Ionenbeschuss zu erzeugen, was einer zehnfachen Verbesserung gegenüber der Ausbeute im reinen Diamant entspricht [54]. In dieser Arbeit soll das Bildungsverhalten von NV-, SiV- und GeV-Zentren in dotiertem Diamant analog zu den Methoden von Lühmann *et al.* untersucht werden. Die Dotierung der Probe und die Erzeugung der Farbzentren geschahen mit einer Kombination aus Ionenimplantation und anschließenden Ausheizprozessen. Zur Untersuchung der Probe wurden Bilder und Spektren bei Raumtemperatur mit einem Konfokalmikroskop aufgenommen.

In den folgenden Kapiteln werden zuerst die theoretischen Grundlagen der physikalischen Eigenschaften von Diamant und den untersuchten Farbzentren dargelegt. Danach werden die verschiedenen Methoden und Messgeräte zur Herstellung und Untersuchung der Diamantprobe beschrieben. Nach einer Beschreibung der Probeneigenschaften und einer Zusammenfassung der Prozessschritte des Versuchs werden die Messergebnisse präsentiert und anschließend diskutiert. Zum Schluss werden die wichtigsten Ergebnisse mit einem Ausblick auf zukünftige Experimente zusammengefasst.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die folgende Untersuchung der Diamantprobe zusammengefasst. Zuerst wird auf die Kristallstruktur des Diamanten als Festkörper sowie seine elektronische Struktur eingegangen. Danach werden Defekte in Diamant im Allgemeinen, insbesondere aber die drei hergestellten Farbzentren der untersuchten Probe besprochen.

### 2.1 Diamant

#### 2.1.1 Kristallstruktur

Diamant ist ein Kohlenstoffallotrop und ist atomar in der nach ihm benannten Diamantstruktur angeordnet. In Abbildung 2.1 ist die Gitterstruktur von Diamant dargestellt. Das Gitter setzt sich aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern (englisch: face-centered cubic, kurz fcc) zusammen, die jeweils um ein Viertel der Raumdiagonalen in (111)-Richtung ineinander verschoben sind. Alternativ kann die Struktur auch als ein fcc-Gitter mit den Basisvektoren  $(0,0,0)$  und  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  beschrieben werden, wobei  $a$  die Gitterkonstante von Diamant bezeichnet ( $a = 3,57 \text{ \AA}$ ) [34]. Die Raumfüllung der Diamantstruktur ist mit 0,34 vergleichsweise klein gegenüber der Raumfüllung von 0,74 bei der fcc- oder hcp-Struktur. Das Kohlenstoffatom besitzt im ungebundenen Zustand die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Im Diamantgitter kombiniert das  $2s$ -Orbital mit den  $2p$ -Orbitalen zu vier  $sp^3$ -Hybridorbitalen, wodurch die tetraedische Anordnung und die vier starken kovalent an Bindungen zu den Nachbaratomen entstehen (siehe Abb. 2.2). Die optimale Überlappung der  $s$ - und  $p$ -Orbitale führt zu einer Maximierung der (negativen) Bindungsenergie, woraus eine Minimierung der Gesamtenergie erfolgt [17]. Zusammen mit der kleinen Gitterkonstante entsteht so die hohe Bindungsenergiedichte des Diamanten, was ihn zum härtesten natürlich vorkommenden Mineral macht (Ritzwert 10 auf der Mohs-Skala) [27]. Neben Diamant können auch andere Elemente der IV. Hauptgruppe wie Silizium, Germanium und auch  $\alpha$ -Zinn in der Diamantstruktur kristallisieren.

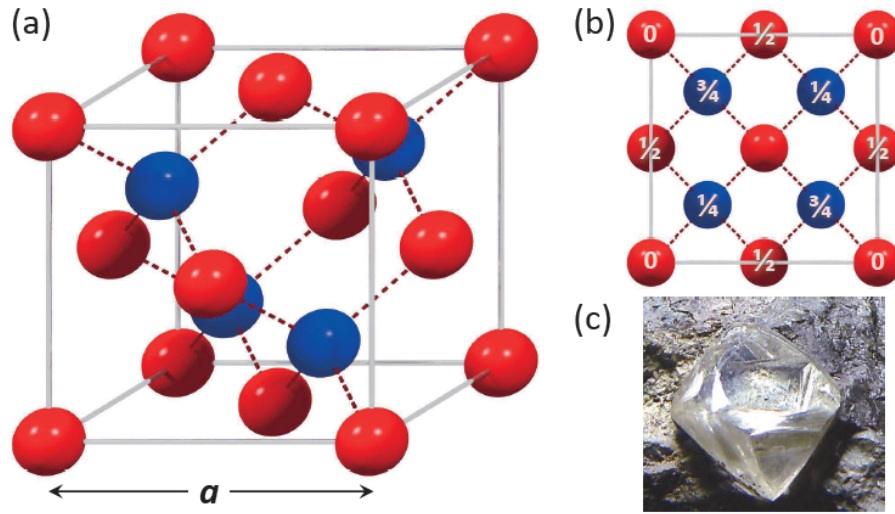


Abbildung 2.1: a) Gitterstruktur von Diamant mit tetraedischer Anordnung der Kohlenstoffatome. Die rot und blau gekennzeichneten Atome sind jeweils einem Basisvektoren zugeordnet. b) Auf die Grundfläche der Einheitszelle projizierte Abbildung der einzelnen Atome. c) Bild eines Rohdiamanten. [34]

### 2.1.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur von Festkörpern wird mit dem Bändermodell beschrieben. Valenzelektronen bewegen sich im Kristall unter dem Einfluss des periodischen Potentials

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.1)$$

für einen beliebigen Richtungsvektor  $\vec{r}$  und einen Gittervektor  $\vec{R}$ . Die Periodizität des Potentials ist eine direkte Folge des periodischen Aufbaus der positiven Atomrümpfe im Kristallgitter. Das Potential kann nun zur Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

verwendet werden. Hierbei ist  $\mathcal{H}$  der Hamilton-Operator,  $\hbar$  das reduzierte Wirkungsquantum,  $m$  die Masse,  $E$  der Energieeigenwert und  $\Psi(\vec{r})$  die Wellenfunktion des Elektrons. Die Eigenzustände  $\Psi(\vec{r})$  der Elektronen können nach dem Bloch-Theorem als ein Produkt aus einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion gebildet werden:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.3)$$



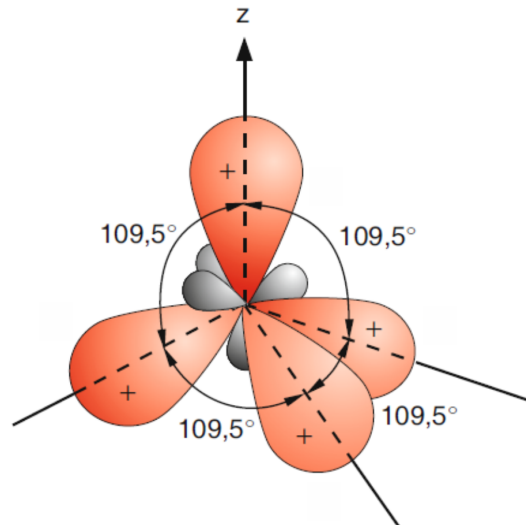


Abbildung 2.2: Darstellung der vier tetraedisch angeordneten  $sp^3$ -Hybridorbitale. Der Winkel zwischen den Orbitalen beträgt  $109,5^\circ$ . [17]

Die Gitterperiodizität ist durch die Bloch-Funktion

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.4)$$

gegeben, wobei  $\Psi(\vec{r})$  und  $u(\vec{r})$  mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  indiziert werden.

Durch verschiedene Näherungsansätze kann die Schrödingergleichung für die Energieeigenwerte  $E_n(\vec{k})$  gelöst werden. Prominente Modelle sind das Kronig-Penney Modell, bei welchem für das Potential ein eindimensionaler periodischer Potentialkasten angenommen wird, oder die Tight-Binding Methode, bei welcher von quasi-gebundenen Elektronen der Atome ausgegangen wird.

Schließlich erhalten wir Energieeigenwerte, die Periodizität im reziproken Gitter aufweisen:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}_n) \quad (2.5)$$

Hierbei ist  $\vec{G}_n$  ein reziproker Gittervektor und  $n$  wird als Bandindex bezeichnet. Aus Gleichung 2.5 kann nun die Bandstruktur von Festkörpern abgeleitet werden. Die Energien  $E_n(\vec{k})$  überdecken sich für jedes  $n$  nur in einem endlichen Bereich, der sogenannten Bandbreite.  $E_n(\vec{k})$  wird deswegen auch als Energieband bezeichnet. Energiebänder sind durch verbotene Bereiche getrennt, die Energie- oder Bandlücke genannt werden. In Abbildung 2.3 sind die erste Brillouinzone (1.BZ) und die Bandstruktur von Diamant dargestellt. Das oberste besetzte Band wird als Valenzband, das unterste unbesetzte Band als Leitungsband bezeichnet. Im Normalfall ist mit der Bandlücke der verbotene Energiebereich zwischen Valenz- und Leitungsband gemeint.

Da Elektronen zu den Fermionen gehören, kann die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiebänder im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E)$  beschrieben werden:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.6)$$

Hier ist  $E$  die Energie,  $E_F$  das Fermi-Niveau,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Das Fermi-Niveau ist diejenige Energie, bei der  $f(E)$  den Wert 0,5 annimmt, die Besetzungswahrscheinlichkeit also bei 50 % liegt. Im Diamanten liegt das Fermi-Niveau mittig in der Bandlücke, was ihn zu einem Isolator macht. Da das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht am gleichen  $\vec{k}$ -Vektor liegen (siehe Abb. 2.3b), wird von einer indirekten Bandlücke gesprochen, welche bei Diamant eine Breite von ca. 5,47 eV hat [11].

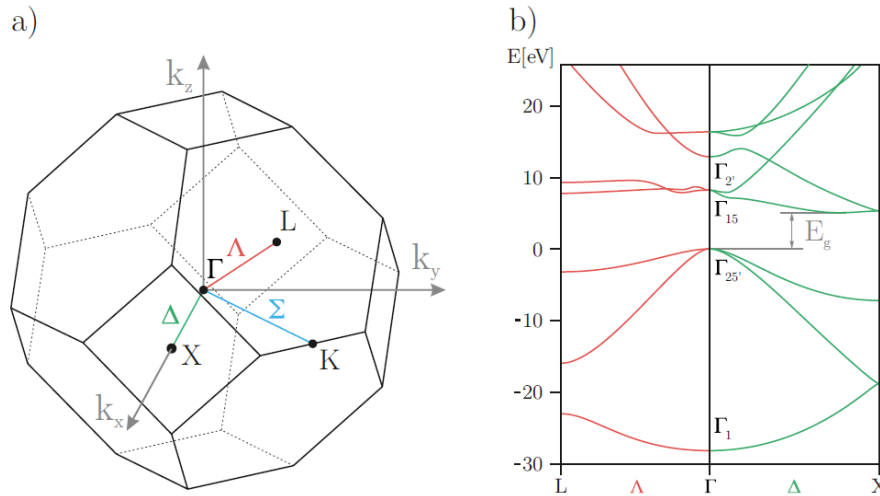


Abbildung 2.3: a) 1. Brillouinzone (1.BZ) der Diamantstruktur. Gekennzeichnet sind wichtige Symmetriepunkte: Der  $\Gamma$ -Punkt ist das Zentrum der 1.BZ. Die anderen Punkte sind die Schnittpunkte bei dem Rand der 1. BZ mit der  $[010]$ -Achse beim X-Punkt, mit der  $[111]$ -Raumdiagonalen beim L-Punkt und mit der  $[110]$ -Achse beim K-Punkt. Die Wege  $\Delta$ ,  $\Lambda$  und  $\Sigma$  sind jeweils die Strecke vom Zentrum zum X-, L- und K-Punkt der 1.BZ. b) Bandstruktur von Diamant. Die Indizes von  $\Gamma$  stehen für die Energieniveaus.  $E_g$  ist die indirekte Bandlücke. [74]

### 2.1.3 Optische Eigenschaften

Die große Bandlücke in Diamant hat zur Folge, dass für einen großen Teil des elektromagnetischen Spektrums Diamant transparent ist. Dies geschieht ab einer Wellenlänge von ca. 227 nm aufwärts ( $E(\lambda = 227 \text{ nm}) < E_g$ ) und gilt somit für Teile des ultravioletten Spektrums und das gesamte sichtbare Spektrum. Diamant eignet sich somit sehr gut als transparente Matrix für optisch aktive Komplexe, zu denen die hier untersuchten Farbzentren gehören (siehe Abschnitt 2.2.2). Ein negativer Aspekt in Bezug auf die Verwendung von Diamant als Festkörpermatrix ist der hohe Brechungsindex von Diamant.

Dieser liegt im Gegensatz zu Luft ( $n = 1$ ) an den Grenzen des sichtbaren Spektrums zwischen 2,4852 (bei 360 nm) und 2,4 (bei 800 nm) [90]. Das an der Diamantoberfläche gebrochene Licht wird somit aufgeweitet und kann nicht optimal gesammelt werden.

#### 2.1.4 Klassifizierung

Die in der Festkörperphysik gängige Klassifizierung von Diamanten geht nach der Verunreinigung durch Stickstoffatome [90].

1. Typ Ia: Typ Ia Diamanten machen den Großteil aller natürlich vorkommenden Diamanten aus. Sie sind gekennzeichnet durch Stickstoffverunreinigungen, die in kleinen Ansammlungen, sogenannten Aggregaten, vorkommen. Unterschieden wird zwischen Stickstoffpaaren, auch A-Zentren genannt, und Stickstoffquadrupeln, oder B-Zentren. So wird zwischen den Subtypen Typ IaA, IaB und dem Mischfall IaA/B unterschieden. Der Stickstoffgehalt liegt hierbei in der Größenordnung von 500 ppm (Anzahl pro Millionen, englisch: parts per million) und ist verantwortlich für die starke Absorption im ultravioletten Bereich des Spektrums.

2. Typ Ib: Hier beträgt der Stickstoffgehalt höchstens 500 ppm und tritt nicht mehr in Aggregaten, sondern isoliert im Gitter anstelle eines Kohlenstoffatoms auf. Obwohl Typ Ib Diamanten nur 0,1 % aller natürlich vorkommenden Diamanten ausmachen, sind die meisten synthetisch hergestellten Diamanten diesen Typs.

3. Typ IIa: In Typ IIa Diamanten ist der Stickstoffanteil verschwindend gering ( $\leq 1$  ppm) und kann mit herkömmlichen Methoden zur Bestimmung des Stickstoffgehalts nicht mehr nachgewiesen werden. Die Reinheit dieser Diamanten sorgt für eine gute Umgebung für die Untersuchung von optisch aktiven Komplexen.

4. Typ IIb: Auch hier ist der Stickstoffanteil nicht mehr nachweisbar. Allerdings kommen messbare Borverunreinigungen vor, die schon ab einer geringen Konzentration zu einer p-Dotierung des Diamanten führen können (siehe Abschnitt 2.2.1).

## 2.2 Defekte in Diamant

In realen Kristallen ( $T > 0$  K) können keine perfekten Gitter existieren, Abweichungen vom perfekten Gitter werden Defekte oder Gitterfehler genannt. Generell unterscheidet man zwischen Punkt-, Linien- und Flächendefekten. Während Punktdefekte nur in der Größenordnung eines Atoms auftreten, sind Linien- und Flächendefekte makroskopische Gitterfehler, bei denen es zu Versetzungen und Verzerrungen entlang einer Linie oder Ebene im Gitter kommt.

Bei Punktdefekten unterscheidet man zwischen Leerstellen bzw. Vakanzen (englisch: vacancies), Zwischengitteratomen (englisch: interstitials) und Substitutions- oder Fremdatomen (englisch: impurities, siehe Abb. 2.4). Zu den wichtigsten Punktdefekten gehören der Schottky- und der Frenkel-Defekt. Beim Schottky-Defekt im Ionenkristall handelt es sich um ein Leerstellen-Paar, wobei jeweils eine Leerstelle auf einer A- und einer B-Position sitzt. Von einem Frenkel-Defekt wird gesprochen, wenn ein Atom von einer

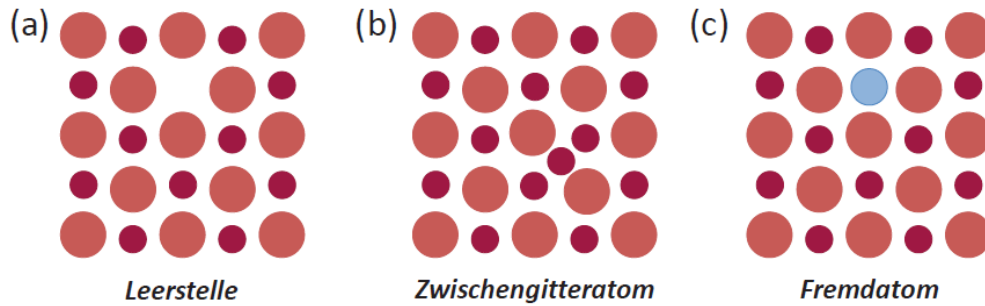


Abbildung 2.4: Punktdefekte im zweiatomigen Gitter. a) Leerstelle. b) Zwischengitteratom. c) Fremdatom. [34]

A-Position in eine Zwischengitterposition geht und eine Leerstelle hinterlässt.

Leerstellen sind im realen Kristall immer vorhanden. Ihre Konzentration lässt sich aus der Überlegung, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die freie Energie des Kristalls minimal bleibt, ermitteln [17, 34]. Die Leerstellenkonzentration  $N_F$  lässt sich für den Fall  $N_F \ll N$  in guter Näherung mit

$$N_F = N \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_F}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

beschreiben. Hier ist  $N$  die Anzahl an Atomen im Kristall,  $\epsilon_F$  die Energie, die benötigt wird, um eine Leerstelle zu erzeugen,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Diese Gleichung zeigt, dass die Leerstellenkonzentration exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Mit dem gleichen Ansatz kann diese Temperaturabhängigkeit auch für die Konzentration von Frenkel-Defekten gezeigt werden [37].

### 2.2.1 Dotierung

Durch das gezielte Einbringen von Fremdatomen in das Kristallgitter (zum Beispiel durch Ionenbeschuss [54] oder chemische Gasphasenabscheidung [47]) kann lokal die Bandstruktur eines Festkörpers verändert werden. Dieser Vorgang wird als Dotierung bezeichnet und spielt in der Herstellung von Halbleiterbauelementen eine zentrale Rolle. Wenn zum Beispiel ein Element der IV. Hauptgruppe mit Atomen der III. oder V. Hauptgruppe dotiert wird, fehlt im ersten Fall ein Elektron für die vier kovalenten Bindungen, im zweiten Fall ist ein Elektron überschüssig. Atome der ersten Art werden Akzeptoren genannt, die der zweiten Art Donatoren. Energieniveaus von Akzeptoren liegen über der Valenzbandkante; Valenzelektronen des Kristalls werden unter Anwendung der Ionisierungsenergie auf das Niveau des Akzeptoratoms angehoben, welches das Elektron aufnimmt (siehe Abb. 2.5). Effektiv entsteht dadurch ein Loch im Valenzband. Die überschüssigen Elektronen der Donatoren können wiederum unter Energieaufwand in das Leitungsband angehoben werden und erhöhen somit die Anzahl an Elektronen im

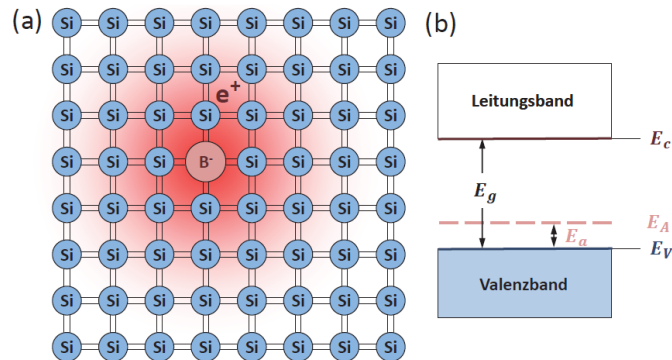


Abbildung 2.5: a) Schema einer Dotierung von Silizium mit Bor. Das Akzeptoratom ( $B^-$ ) nimmt ein Elektron des Kristalls auf, effektiv entsteht ein Loch ( $e^+$ ). b) Resultierendes Bandschema. Unter Aufwendung der Ionisierungsenergie  $E_a$  kann ein Elektron in den Grundzustand des Akzeptoratoms  $E_A$  angehoben werden. [34]

Leitungsband, was zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte führt. In der technologischen Anwendung wird durch diesen Prozess die Ladungsträgerdichte von Halbleiterbauelementen um mehrere Größenordnungen erhöht [34]. In der Halbleiterphysik wird aus der Bezeichnung für die Ladungsträgerdichte für Elektronen  $n$  und für Löcher  $p$  deswegen von p-Typ Halbleitern im Falle einer Dotierung mit Akzeptoren und von n-Typ Halbleitern bei Dotierung mit Donatoren gesprochen.

### 2.2.2 Farbzentren

Im Fokus dieser Arbeit stehen sogenannte Farbzentren. Dabei handelt es sich um Punktdefekte, welche elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren können. Sie bestehen aus einer Kombination aus Fremdatomen und Vakanzen und können als atomartige Einheit beschrieben werden, die sich in einer Festkörperumgebung befindet. Die Energieniveaus der Farbzentren befinden sich dabei (zumindest in Teilen) in der Bandlücke des umliegenden Materials. Aufgrund der breiten Bandlücke von Diamant können eine Vielzahl an optisch aktiven Komplexen eingebettet werden. Es sind über 500 verschiedene Farbzentren in Diamant bekannt [90], wovon viele jedoch noch wenig untersucht sind und damit eine unbekannte Struktur besitzen. Für die Anwendung von Farbzentren in quantenoptischen Systemen ist es wichtig, Dekohärenz im Wirtsmaterial gering zu halten [91]. Diamant ist hierfür gut geeignet, da die Ursachen für Dekohärenz wie die Spins von umliegenden Isotopen, Phononenstoßprozesse und freie Elektronen in dem Material alle gering ausfallen [33, 44]. Für die Informationsverarbeitung ist es außerdem wichtig, dass die Farbzentren Einzelphotonenemitter sind [63], was für die drei hier untersuchten Farbzentren NV, SiV und GeV der Fall ist.

## Optische Eigenschaften

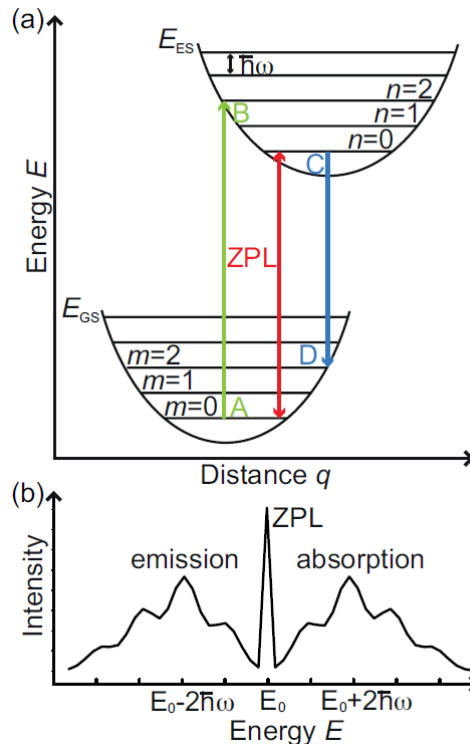


Abbildung 2.6: a) Übergangsschema der vibronischen Übergänge eines Farbzentrums. Gezeigt ist der elektronische Grundzustand  $E_{GS}$  und der erste angeregte Zustand  $E_{ES}$ . Die Schwingungszustände  $n$  und  $m$  haben jeweils den Energieabstand  $\hbar\omega$  zueinander. Der wahrscheinlichste optische Übergang für die Absorption ist mit dem grünen Pfeil ( $A \rightarrow B$ ) gekennzeichnet, der für die wahrscheinlichste Emission mit einem blauen Pfeil ( $C \rightarrow D$ ). Die Nullphononenlinie (ZPL) zwischen den Schwingungszuständen  $m = 0$  und  $n = 0$  ist rot eingezeichnet. b) Aus den optischen Übergängen resultierende Banden.  $E_0$  ist die Energie bei der ZPL. [5, 84]

Um ein Grundverständnis der optischen Übergänge von Farbzentren zu vermitteln, werden Potentialkurven aus der Molekülphysik herangezogen. Dabei wird das Farbzentrum, hier bestehend aus einem Fremdatom und einer Vakanz mit Abstand  $q$ , analog zu einem zweiatomigen Molekül in der Born-Oppenheimer-Näherung modelliert. In dieser Näherung wird angenommen, dass die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse zu den Kernen instantan ihre Verteilung und Energiezustände bei Änderung des Abstands anpassen. Die Schwingungsbewegung wird dabei zunächst vernachlässigt. Aus dieser Näherung lässt sich eine Wellenfunktion zur Lösung der Schrödingergleichung (siehe Gl. 2.2) als ein Produkt der elektronischen Wellenfunktion für das Farbzentrum und der Wellenfunktion der Atomrümpfe formulieren. Aus den Lösungen erhalten wir Potentialkurven für das Farbzentrum, die vom Abstand  $q$  abhängig sind. Für kleine

Änderungen von  $q$  können die Potentialkurven als harmonische Oszillatoren beschrieben werden. Der Grundzustand  $E_{GS}$  und der erste angeregte Zustand  $E_{ES}$  sind in Abbildung 2.6a dargestellt. Innerhalb eines Zustandes werden nun die Schwingungszustände  $m$  bzw.  $n$  wieder berücksichtigt, die bei einem harmonischen Oszillator äquidistant mit dem Energieabstand  $\hbar\omega$  verteilt sind. Geht ein Elektron vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über, verändert sich die Gleichgewichtslage des Farbzentrums, was wiederum eine Änderung des Abstands  $q$  zur Folge hat. Von Interesse sind die optischen Übergänge zwischen den Schwingungszuständen von  $E_{GS}$  und  $E_{ES}$ . Da hier eine Kombination von elektronischen und Schwingungsübergängen stattfindet, wird von vibronischen Übergängen gesprochen. Gemäß des Franck-Condon-Prinzips wird angenommen, dass die optischen Übergänge gegenüber der Änderung des Kernabstands instantan folgen und somit der Abstand der Kerne als konstant angenommen werden kann. Die Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen sind also umso wahrscheinlicher, je geringer die Abstandsänderung der Kerne ist. Hieraus resultieren die senkrechten Übergänge in Abbildung 2.6a.

Ein wichtiger Übergang für die Untersuchung von Farbzentren ist die sogenannte Nullphononenlinie (englisch: zero phonon line, kurz ZPL). Die ZPL ist der rein elektronische Übergang zwischen den Niveaus  $m = 0$  und  $n = 0$ , bei dem keine Phononen involviert sind. Das charakteristische Emissionsspektrum eines Farbzentrums besteht somit aus einer ZPL des reinen elektronischen Übergangs und vibronischen Seitenbänden (englisch: phonon sidebands, kurz PSBs), die durch die optischen Übergänge mit Phononen entstehen (siehe Abb. 2.6b). Ein Maß für die Kopplung zwischen Elektronen des Farbzentrums und Phononen des Wirtskristalls wird mit dem Huang-Rhys-Faktor gegeben, der die durchschnittliche Anzahl an Phononenstreuungprozessen bei einem Übergang angibt. Aus ihm kann auch der Debye-Waller-Faktor (DWF) ermittelt werden, der angibt, welcher Anteil der Fluoreszenz des Farbzentrums in der ZPL liegt. Ausführlichere Beschreibungen der optischen Eigenschaften von Farbzentren finden sich in [5, 70, 84].

### NV-Zentrum

Das Stickstoff-Fehlenstellen-Zentrum (NV) ist das erste Farbzentrum, welches als Einzelphotonenemitter identifiziert wurde [9]. Es besteht aus einem Stickstoffatom auf einer Gitterposition und einer benachbarten Vakanz (siehe Abb. 2.7a). Die Symmetrie des Zentrums entspricht der  $C_{3v}$ -Punktgruppe. In Diamant befinden sich die elektronischen Zustände von NV vollständig innerhalb der Bandlücke, es wird von einem tiefen Defekt gesprochen. Die diskreten Energieniveaus sind in Abbildung 2.7b,c dargestellt. Das Zentrum tritt in zwei Ladungszuständen auf. Der negative Ladungszustand  $NV^-$  besitzt eine ZPL bei 638 nm (1,95 eV) [49], der neutrale Ladungszustand  $NV^0$  eine ZPL bei 575 nm (2,16 eV) [14]. Eine ZPL bei 1042 nm (1,19 eV) im infraroten Spektralbereich wurde ebenfalls  $NV^-$  zugeordnet [64]. Beide Ladungszustände besitzen langwellige Phononenseitenbänder (siehe Abb. 2.7d). Obwohl von der Existenz eines positiven Ladungszustandes ausgegangen wird [35], wurde bisher keine Fluoreszenz von  $NV^+$  experimentell bestätigt.

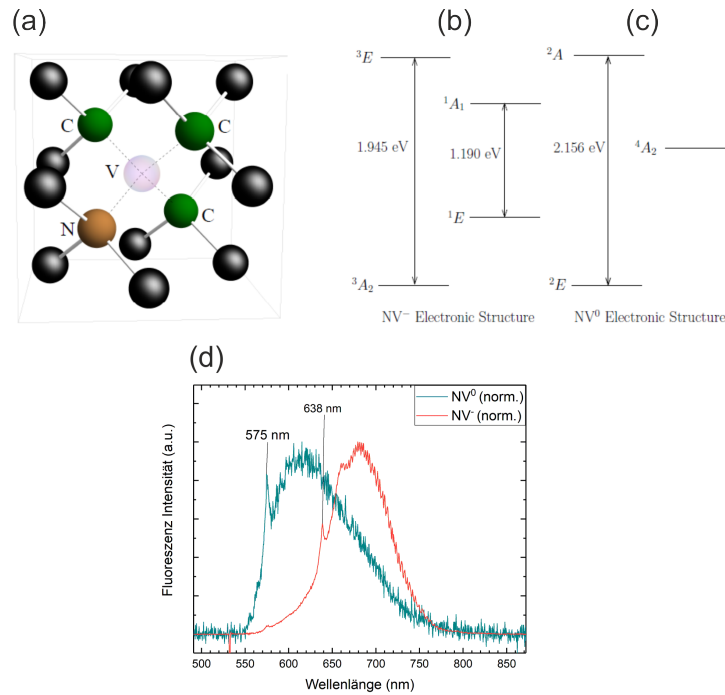


Abbildung 2.7: Struktur des NV-Zentrums. a) Kristallstruktur im Diamantgitter [19]. Im Zentrum befindet sich eine Vakanz (■), welche von drei Kohlenstoffatomen (■) und einem Stickstoffatom (■) umgeben ist. b) und c) Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von  $NV^-$  (b) und  $NV^0$  (c) [19]. Die ZPLs sind mit Pfeilen zwischen den elektronischen Zuständen eingezeichnet. d) Charakteristische Fluoreszenzspektren von  $NV^0$  und  $NV^-$  bei Raumtemperatur, normiert auf ihren jeweiligen Maximalwert [65]. Die ZPLs der beiden Ladungszustände sind gekennzeichnet.

$NV^0$  besitzt fünf Elektronen durch die drei freien Bindungen der Kohlenstoffatome und den zwei freien Bindungen des N-Atoms. Bei  $NV^-$  kommt ein weiteres Elektron durch einen umliegenden Donator hinzu [53]. Die Energiezustände von  $NV^-$  sind ein Spin-Triplett  $^3A_2$  Grundzustand und ein Spin-Triplett  $^3E$  angeregter Zustand, sowie meta-stabile  $^1A_1$  und  $^1E$  Singulettzustände (siehe Abb. 2.7b). Bei  $NV^0$  sind Grundzustand ( $^2E$ ) und angeregter Zustand ( $^2A$ ) Dublettzustände, ein nicht strahlender  $^4A_2$  Zustand wird aus EPR-Messungen (Elektronenspinresonanz, englisch: electron paramagnetic resonance) ebenfalls  $NV^0$  zugeordnet (siehe Abb. 2.7c) [25]. Die relativen Energien der Zustände sind bisher unbekannt.  $NV^-$  besitzt ein permanentes elektrisches Dipolmoment, weswegen das Zentrum anfällig für elektromagnetische Fluktuationen im Wirtskristall ist und eine Verbreiterung der optischen Übergänge zur Folge hat, was wiederum zu einer Verminderung der Zählrate einzelner Photonen führt [2].

Der Ladungszustand von Defekten ist im Allgemeinen von der Position des Fermi-Niveaus bestimmt [37]. Das  $NV^-$ -Zentrum liegt etwa 2,6 eV unter dem Minimum des Leitungsbandes [76]. Stabil bleibt das Zentrum bei Fermi-Niveaus zwischen 2,78 eV und



5,14 eV relativ zur Valenzbandkante [87]. Durch gezielte Bestrahlung der NV-Zentren mit Licht kann jedoch beispielsweise der Ladungszustand manipuliert werden [28]. Auch eine hohe Konzentration an Donatoren oder Akzeptoren kann eine Veränderung des Ladungszustandes herbeiführen [15, 54].

### SiV- und GeV-Zentrum

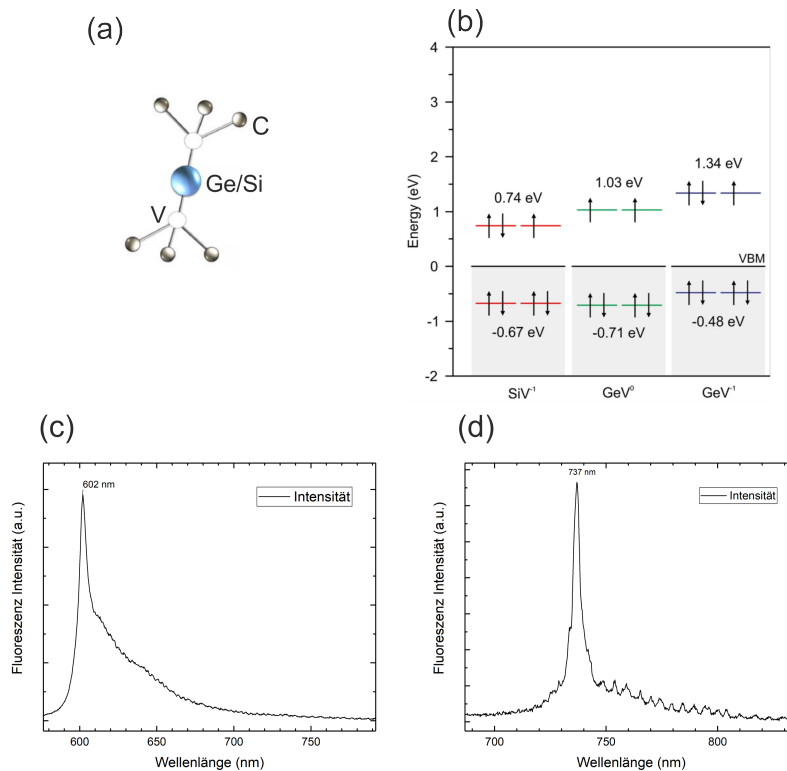


Abbildung 2.8: a) Kristallstruktur von SiV/GeV im Diamantgitter [92]. Das Ge- bzw. Si-Atom sitzt auf einem Zwischengitterplatz zwischen zwei Vakanzen. b) Theoretisch berechnete elektronische Struktur von  $\text{SiV}^-$ ,  $\text{GeV}^0$  und  $\text{GeV}^-$  [39]. Die eingetragenen Energien liegen relativ zum Valenzbandmaximum (VBM). c) und d) sind die charakteristischen Fluoreszenzspektren von  $\text{GeV}^-$  (c) und  $\text{SiV}^-$  (d) bei Raumtemperatur. Die ZPLs sind gekennzeichnet.

SiV- und GeV-Zentren gehören wie das NV-Zentrum zu den Einzelphotonenemittern [39, 78]. Sowohl SiV als auch GeV werden mit Atomen der IV. Hauptgruppe gebildet und weisen eine  $D_{3d}$ -Symmetrie auf. Das Ge- bzw. Si-Atom sitzt dabei im Diamantgitter auf einem Zwischengitterplatz zwischen zwei Vakanzen (siehe Abb. 2.8a). Auch das SiV-Zentrum kann im neutralen [18] und negativen [24] Ladungszustand existieren. Der neutrale Ladungszustand besitzt eine ZPL im infraroten Spektralbereich bei 946 nm (1,31 eV) [67] und wird in der weiteren Diskussion nicht mehr berücksichtigt, da

er in diesem Versuch nicht gemessen wurde. Im negativen Ladungszustand besitzt SiV elf Elektronen: Sechs Elektronen aus den freien Bindungen der Kohlenstoffatome, die vier Elektronen des Si-Atoms und ein Elektron eines naheliegenden Donators, welches für den negativen Ladungszustand verantwortlich ist [18]. Gegenüber dem NV-Zentrum hat das SiV-Zentrum aufgrund seiner Punktsymmetrie eine erhöhte Stabilität gegenüber externen Störungen des Kristallgitters wie zum Beispiel Stark-Verschiebungen [63]. SiV<sup>-</sup> zeichnet sich durch eine starke ZPL bei 737 nm (1,68 eV) aus, die über 70 % der Emission des Zentrums ausmacht (siehe Abb. 2.8d) [59]. Bei der ZPL von NV<sup>-</sup> liegt dieser Anteil nur bei 4 %. Die Lebensdauer des angeregten Zustands von SiV<sup>-</sup> liegt bei 1,7 ns [40] und ist somit deutlich kürzer als die Lebensdauer von 12 ns bei NV<sup>-</sup> [36].

Bei GeV<sup>-</sup> kommt es aufgrund der ähnlichen Struktur zu vergleichbaren Eigenschaften wie bei SiV. Die ZPL von GeV<sup>-</sup> liegt bei 602 nm (2,01 eV) und macht den Großteil der Emission aus (siehe Abb. 2.8c) [39]. Eine kurze Lebensdauer des angeregten Zustands von 1,4 ns [39] sowie kurze Spin-Kohärenzzeiten von 20 ns bei 2 K [73] wurden für GeV<sup>-</sup> gemessen. Auch für GeV wird die Existenz eines neutralen Ladungszustands vermutet [39]. Für eine Emissionslinie bei 640 nm wird ein Defekt, der Germanium enthält, als Ursache vermutet [8]. Auch in dem in dieser Arbeit behandelten Experiment wurde diese Linie in allen Spektren der GeV-Zentren gemessen (siehe Abschnitt 5.3.4). Über die Zuordnung dieses Peaks zu der ZPL von GeV<sup>0</sup> wird bisher jedoch nur spekuliert [8].

Starke Emission in der ZPL sowie die geringe Lebensdauer der angeregten Zustände resultieren in einer hohen Zählrate einzelner Photonen und machen SiV und GeV interessant für die Implementierung in quantenoptische Systeme. Für viele Anwendungen werden allerdings lange Kohärenzzeiten benötigt. Hier bleibt NV<sup>-</sup> das vielversprechendste Farbzentrum, bei welchem Kohärenzzeiten von bis zu 2 ms bei Raumtemperatur [44] und 0,6 s bei 77 K [3] gemessen wurden.

### Erzeugung durch Ionenbeschuss

Für diese Arbeit wurden im Diamantkristall gezielt Defekte durch Ionenbeschuss und anschließendem Ausheizen erzeugt, was gegenüber anderen Herstellungsmethoden eine örtlich hohe Auflösung ermöglicht [57]. Die Ionen nehmen in Diamanten entweder reguläre Gitterplätze oder Zwischengitterplätze ein. Der Bereich, durch den ein Ion hindurchdringt, wird dabei beschädigt und erzeugt neue Gitterschäden (siehe Abb. 2.9). Durch das Ausheizen der Probe werden ab 600 °C die Vakanzen beweglich und können so von den implantierten Ionen zur Bildung der Farbzentren gefangen werden [56, 60]. Die Ionen selbst sind in Diamant relativ unbeweglich und bleiben im Fall von Stickstoff bei Temperaturen von bis zu 1600 °C stabil [55]. Implantationsenergie, Dosis der Ionen, sowie Ausheiztemperatur und Dauer, spielen bei der Bildung der Farbzentren alle eine wichtige Rolle [55, 61]. So kann beispielsweise die Ausbeute durch eine höhere Implantationsenergie gesteigert werden, doch kommt es dann vermehrt zu Stoßprozessen der Ionen mit den Gitteratomen, welche die Ionen von ihrer ursprünglichen Bahn wegstreuen (englisch: straggling) [61].

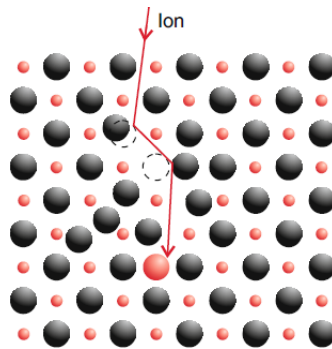


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Erzeugung von Defekten in Festkörpern durch Ionenbeschuss. [17]

Um den statistischen Prozess des Einfangens einer Vakanz von einem Fremdatom zu begünstigen, ist ein hohes Verhältnis von Vakanz zu Fremdatomen vorteilhaft [72]. Ab einer Vakanzkonzentration von  $1 \times 10^{22}$  Vakanz/cm<sup>3</sup> ist jedoch die Gitterstruktur so stark beschädigt, dass es beim Ausheizen zur Graphitisierung der Probe kommt [82]. Ebenfalls gehen viele Vakanz beim Ausheizen an die Bildung von Vakanzpaaren (Divakanz,  $V_2$ ) verloren [50]. Auch Wasserstoff, der in CVD Diamanten über Plasma-behandlungen in die Probe gelangt, ist beim Ausheizen mobil [75] und bildet zusammen mit den Vakanz VH-Komplexe [31]. Hohe Ausheiztemperaturen befreien den Kristall von störenden Gitterfehlern [88], jedoch können die Farbzentren selbst, beispielsweise durch Wasserstoff in der Probe, bei diesen Temperaturen passiviert werden [54].

# Kapitel 3

## Methoden

### 3.1 Herstellungsmethoden

#### 3.1.1 Linearbeschleuniger

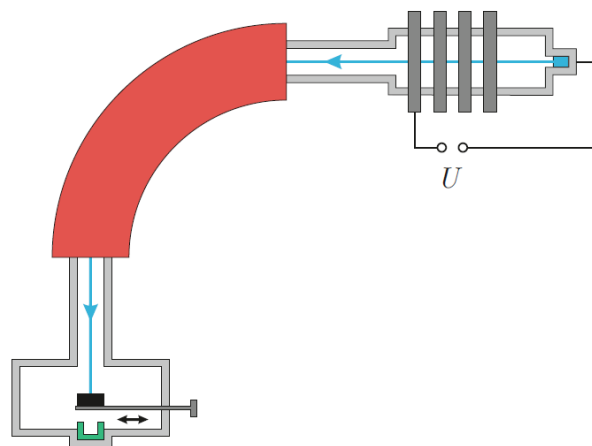


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des 100kV Linearbeschleunigers der Universität Leipzig. Der Ionenstrahl (■) gelangt über die Beschleunigungsbahn in den 90°-Elektromagneten (■) und schließlich auf die Probe (■). Mit einem Faraday-Cup (■) wird der Strom gemessen. [74]

Um die verschiedenen Elemente zu implantieren, wurde der Linearbeschleuniger der Universität Leipzig mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 100 kV verwendet (siehe Abb. 3.1). Über austauschbare Kathoden mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen kann eine Vielzahl an Elementen zur Implantation ausgewählt werden. Der Beschleuniger benutzt eine Cäsium-Sputter-Quelle (Source of Negative Ions by Caesium Sputtering, kurz SNICS II), welche positiv geladene Cäsium-Ionen auf die Kathode beschleunigt und dadurch negativ geladene Ionen aus der Kathode schlägt. Diese werden über einen Extraktor auf die Beschleunigungsbahn geleitet, wo sie Stück

für Stück über eine Hochspannungsquelle auf die gewünschte Beschleunigungsspannung gebracht werden. Die Ionen gelangen dann in einen 90°-Elektromagneten, welcher als Massenfilter fungiert. In einem aufgenommenen Massenspektrum können die Peaks der gewollten Isotope oder Bindungen ausgewählt werden (siehe Abb. 3.2). Der Teilchenstrahl kommt hiernach in die evakuierte Probenkammer. In der Kammer befindet sich jeweils eine Stage für Masken verschiedener Größen und eine Stage für die Probe. Beide Stages können in alle drei Raumdimensionen auf einen Mikrometer genau eingestellt werden, sodass eine sehr genaue räumliche Platzierung der Implantationen gewährleistet ist. Mit einem Faraday-Cup in der Kammer und auf der Proben-Stage kann der Strom gemessen werden.

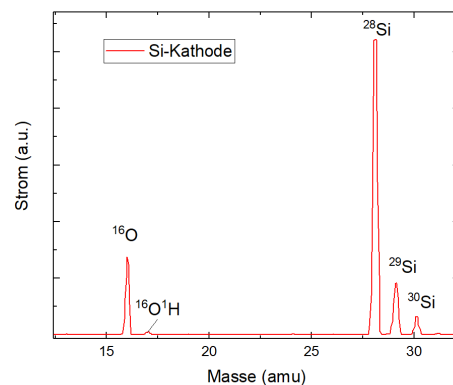


Abbildung 3.2: Massenspektrum der verwendeten Kathode für die Implantation von Silizium. Die Peaks sind mit den jeweiligen Elementen gekennzeichnet.

### 3.1.2 Ofen

Für das Ausheilen von Gitterschäden und das Kombinieren der Vakanzen mit den Fremdatomen zu Farbzentren muss die Probe ausgeheizt werden [56]. Hierfür wurde ein Hochtemperaturofen mit Vakuumpumpe verwendet. Die Probe wird in eine Probenhalterung aus Graphit gelegt und in einer Vakuumkammer mit Heizelement eingeschlossen. In der Kammer kann über eine Vakuumpumpe ein Druck von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  mbar erzeugt werden.

### 3.1.3 Plasmaanlage

Um die Diamantprobe zu säubern wurde eine Niederdruckplasmaanlage der Firma Diener Electronics verwendet (siehe Abb. 3.3). Die Probe wird in einer zylinderförmigen Kammer auf eine Heizplatte gelegt. Der Zylinder ist über zwei Elektroden mit einem Hochfrequenzgenerator verbunden, der eine Wechselspannung bei 40 kHz zur Erzeugung

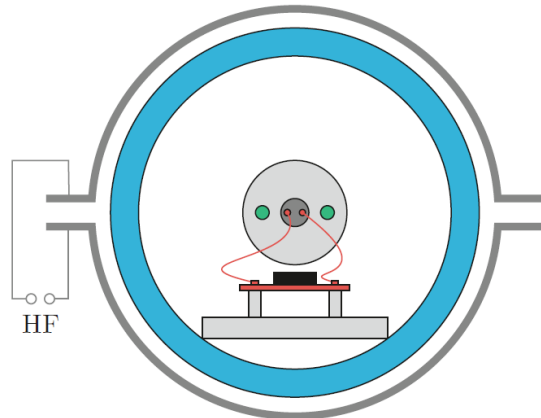


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Kammer der Niederdruckplasmaanlage. Die Probe (■) wird auf die Heizplatte (■) gelegt. Um den Glaszylinder (■) sind die beiden Elektroden angeordnet, die mit dem Hochfrequenzgenerator verbunden sind. Im Zylinder befindet sich die Zufuhr für das Gas (■). [74]

des Plasmas generiert. In den Glaszylinder kann ein Gas nach Wahl eingelassen werden. In diesem Experiment wurde die Probe nach dem Implantieren und dem Ausheizen jeweils mit O<sub>2</sub>-Gas bei Raumtemperatur und einem Druck von 0,4 mbar behandelt.

## 3.2 Konfokalmikroskop

Die Spektren und Bilder zur späteren Auswertung der Daten wurden mit dem Konfokalmikroskop der Universität Leipzig aufgenommen. Der prinzipielle Messaufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Um die Probe anzuregen wird ein Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) der Wellenlänge 532 nm verwendet, der über ein System von Linsen, Filtern und Polarisatoren auf ein möglichst kleines Volumen der Probe fokussiert wird. Die emittierte Fluoreszenz der Probe wird danach auf eine Lochblende (Pinhole) so fokussiert, dass nur Fluoreszenz der Schärfenebene zu den Messgeräten durchgelassen wird (konfokales Prinzip). Ein dichroitischer Spiegel isoliert die Fluoreszenz der Probe von der Anregungsstrahlung des Lasers. Um ein ganzheitliches Bild der Probe zu ermöglichen, wird die Probe auf einem Scanner platziert, der mit einem piezoelektrischen Motor die Probe abrastert. Zur Detektion der Fluoreszenz werden zwei Lawinenphotodioden (englisch: avalanche photodiode, kurz APD) benutzt, mit denen einzelne Photonen gezählt werden können. Mit einem Spektrometer können die Emissionsspektren aufgenommen werden.

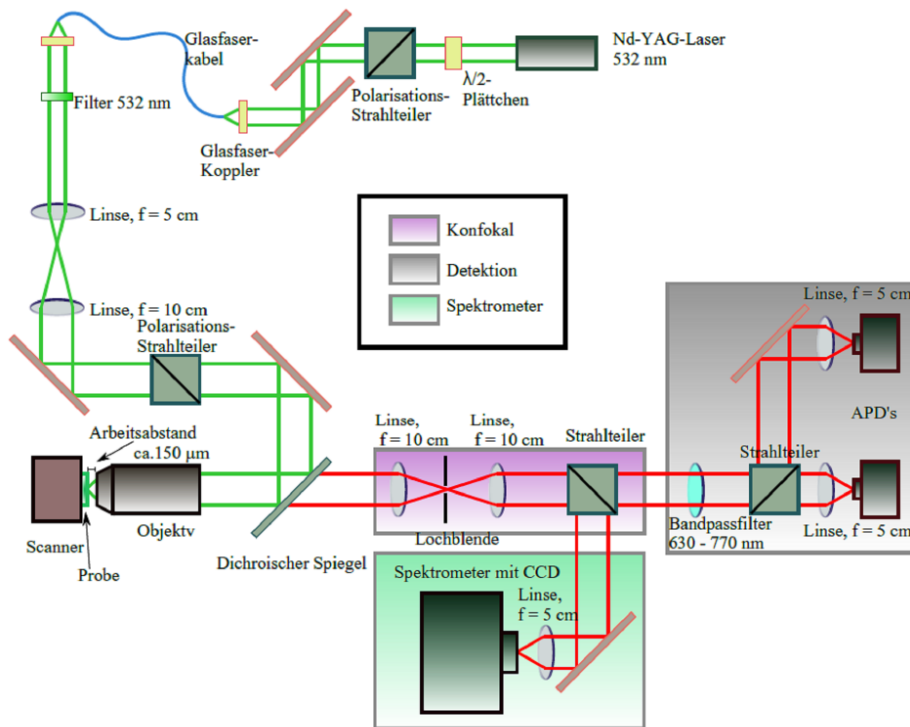


Abbildung 3.4: Prinzipeller Aufbau des verwendeten Konfokalmikroskops. Der Laser (grüner Strahlengang) wird auf die Probe fokussiert. Die emittierte Fluoreszenz der Probe (roter Strahlengang) wird über die Lochblende weiter gefiltert und gelangt danach zu den Messgeräten. [62]

Dadurch, dass immer nur ein kleiner Volumenbereich der Probe fokussiert wird, ergibt sich gegenüber der optischen Mikroskopie eine Verbesserung des Auflösungsvermögens. Nach R. M. Webb wird das laterale und axiale Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops unter Verwendung des Rayleigh-Kriteriums berechnet [86], wobei die Punktspreizfunktionen (englisch: point spread function, kurz PSFs) der Abbildungen von Anregung und Detektion kombiniert werden müssen. Es ergibt sich

$$d_{lateral} = 0,44 \cdot \frac{n\lambda}{NA_{Obj}} \quad (3.1)$$

für das laterale Auflösungsvermögen und

$$d_{axial} = 1,5 \cdot \frac{n\lambda}{NA_{Obj}^2} \quad (3.2)$$

für das axiale Auflösungsvermögen. Hierbei ist  $n$  der Brechungsindex,  $\lambda$  die mittlere Wellenlänge von Anregung und Detektion und  $NA_{Obj}$  die numerische Apparatur des Objektivs (Öbobjektiv: 1,35; Luftobjektiv: 0,95). Im optimalen Fall unterscheidet sich das laterale Auflösungsvermögen eines Konfokalmikroskops gegenüber dem eines

optischen Mikroskops mit gleichem Objektiv um einen Faktor von 0,72 [86]. Das theoretische Auflösungsvermögen liegt bei den verwendeten Objektiven lateral bei 200 nm (Ölobjektiv) und 300 nm (Luftobjektiv), beim axialen Auflösungsvermögen bei 750 nm (Ölobjektiv) und 1  $\mu\text{m}$  (Luftobjektiv). In der Realität fällt das axiale Auflösungsvermögen allerdings schlechter aus, da beim Übergang vom Objektiv in die Diamantprobe das Licht gebrochen wird und das angeregte Volumen somit aufgeweitet wird. Je nach verwendetem Objektiv ergibt sich ein zusätzlicher Faktor in der Tiefenauflösung von 2,9 beim Ölobjektiv bzw. 7,1 beim Luftobjektiv [42].



# Kapitel 4

## Probenpräparation

### 4.1 Probencharakterisierung

Bei der für dieses Experiment verwendeten Probe handelt es sich um ein monokristallines Diamantsubstrat der Art 'electronic grade' von der Firma Element Six Technologies [23]. Die Probe wurde mit Hilfe chemischer Gasphasenabscheidung (englisch: chemical vapour deposition, kurz: CVD) hergestellt und hat eine Größe von  $2 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ . Die Orientierung der Oberfläche entspricht der kristallographischen (110)-Ebene mit einer maximalen Abweichung von  $3^\circ$ . Der Hersteller gibt eine Stickstoffkonzentration von  $[N] < 5 \text{ ppb}$  (Anzahl pro Milliarden, englisch: parts per billion) und eine Borkonzentration von  $[B] < 1 \text{ ppb}$  an [23]. Es handelt es sich also um einen Typ IIa Diamanten.

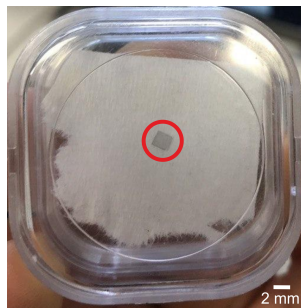


Abbildung 4.1: Für diese Arbeit verwendete Diamantprobe.

### 4.2 Prozessschritte

#### 1. Marker und Dotierungen

Im ersten Schritt wurde für die spätere Orientierung Kohlenstoff mit einer Dosis von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantiert. Die Spots mit  $50 \mu\text{m}$  Durchmesser wurden auf der Probe so angeordnet, dass sie später an den Ecken der quadratischen Implantationsflächen von  $240 \times 240 \mu\text{m}^2$  für die Dotierungen liegen (siehe Abb. 4.2). Für dieses Experiment wurde

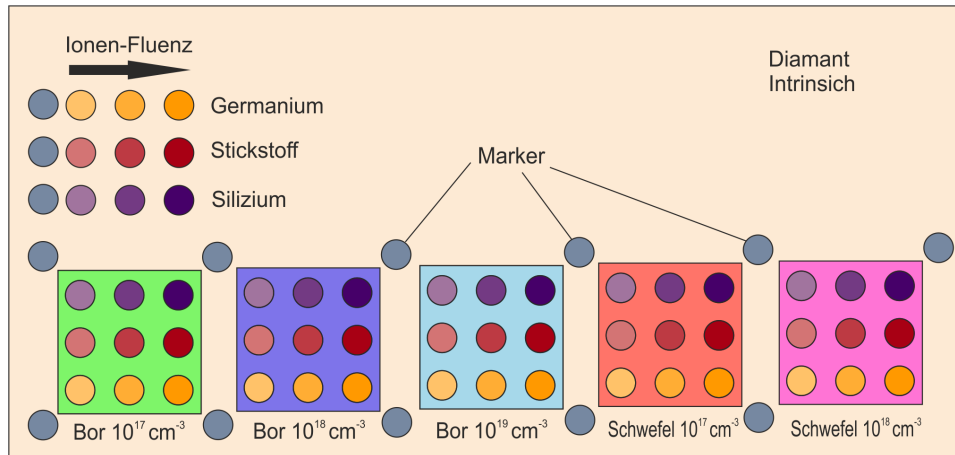


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des implantierten Bereichs der Probe. Am unteren Rand wurden fünf verschiedene Flächen mit Bor oder Schwefel implantiert. In jeder Fläche sowie im intrinsischen Diamant wurden Silizium (■), Stickstoff (■) und Germanium (■) in drei Fluenzen implantiert.

in drei Flächen Bor als Akzeptor und in zwei Flächen Schwefel als Donator implantiert. Eine Liste der Implantationen befindet sich in Tabelle 4.1, die Tiefenprofile sind in Abbildung 4.3a gezeigt.

Tabelle 4.1: Parameter für die Bor- und Schwefel-Implantationen.

Bor		Schwefel	
Energie (keV)	Fluenz ( $\text{cm}^{-2}$ )	Energie (keV)	Fluenz ( $\text{cm}^{-2}$ )
15	$2 \times 10^{11}$	40	$1,6 \times 10^{11}$
	$2 \times 10^{12}$		$1,6 \times 10^{12}$
	$2 \times 10^{13}$		
30	$3,8 \times 10^{11}$	80	$3,68 \times 10^{11}$
	$3,8 \times 10^{12}$		$3,68 \times 10^{12}$
	$3,8 \times 10^{13}$		

## 2. Erstes Ausheizen der Probe

Damit die bei den vorherigen Implantationen entstandenen Vakanzen und sonstige Gitterschäden wieder ausheilen und die Kohlenstoff-Spots graphitisieren konnten, wurde die Probe für acht Stunden bei einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  und einem Druck von etwa  $3,8 \times 10^{-6}$  mbar im Ofen ausgeheizt.

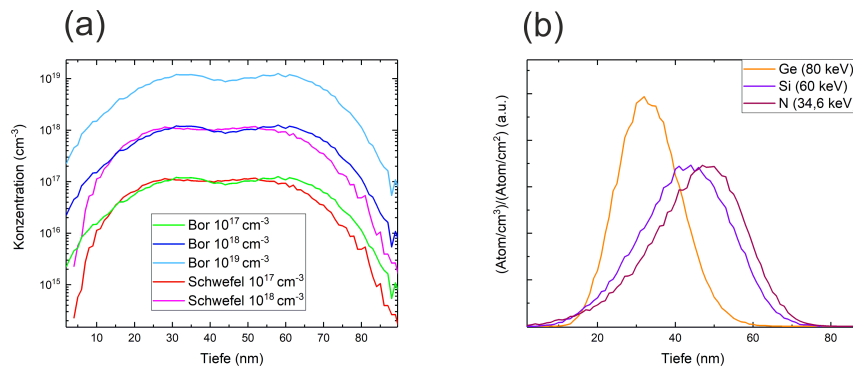


Abbildung 4.3: SRIM-Simulationen zu den Tiefenprofilen der Implantationen. a) Tiefenprofil der Bor- und Schwefel-Implantationen. b) Tiefenprofile für N, Ge und Si mit zugehöriger Implantationsenergie.

### 3. Intrinsische Marker und Implantationen

Über den Markern der ersten Fläche (Bor  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) wurden noch drei weitere Marker für den intrinsischen Bereich gesetzt. Dabei wurde der untere Marker mit Silizium, die anderen beiden mit  $\text{C}_2$ -Ionen implantiert. Hiernach wurden  $\text{Si}^-$ ,  $\text{CN}^-$  und  $\text{Ge}^-$  in den intrinsischen sowie allen dotierten Flächen mit den Flächendosen von  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  implantiert. Da der verwendete Linearbeschleuniger nur negative Teilchen oder Verbindungen produzieren kann, wurden für die Stickstoff-Implantationen  $\text{CN}^-$ -Ionen ausgewählt. Die mittlere Implantationstiefe wurde vorher mit SRIM-Simulationen ermittelt [93] und liegt für N bei 48 nm, für Si bei 44 nm und für Ge bei 32 nm (siehe Abb. 4.3b). Die geringere Eindringtiefe bei Ge hängt mit der hohen Masse von Germanium und dem Limit der erreichbaren Energien des verwendeten Linearbeschleunigers zusammen. Dem Tiefenprofil von Bor und Schwefel (siehe Abb. 4.3a) ist zu entnehmen, dass wegen der unterschiedlichen Eindringtiefe von Ge eine niedrigere Dichte an Boratomen als bei N und Si vorhanden sein wird. Am Beispiel der  $10^{18}$  Dotierungen ergeben sich Konzentrationen von  $[\text{B}] \sim 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $[\text{S}] \sim 1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für Germanium,  $[\text{B}] \sim 9,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $[\text{S}] \sim 1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für Silizium und Stickstoff.

### 4. Übersichtsbilder und GR1-Spektren

Die durch die Implantationen entstandenen Fehlstellen konnten nun am Konfokalmikroskop untersucht werden. Nach Säuberung der Probe wurde ein Übersichtsbild des gesamten implantierten Bereichs (siehe Abb. 5.1), sowie Aufnahmen der einzelnen Flächen am Konfokalmikroskop gemacht. Dann wurden von jeder Implantationsstelle (Spot) zur Detektion der entstandenen Vakanzen (GR1, ZPL bei 741 nm) Spektren aufgenommen. Alle Konfokalbilder nutzten zur Anregung einen grünen Laser der Wellenlänge 532 nm mit einem entsprechenden Notchfilter. Für die Aufnahmen der GR1-Spektren wurde ein 650 nm Longpassfilter und eine Laserleistung von 3,3 mW verwendet. Die Spektren der

Spots wurden jeweils zentral über eine Fläche von  $9 \times 9 \mu\text{m}^2$  ca. 500 Sekunden lang aufgezeichnet, ebenfalls wurden Hintergrundspektren nahe der Implantationen aufgenommen, um hintergrundbereinigte Spektren zu generieren.

### 5. Zweites Ausheizen der Probe

Die Probe wurde nun zum zweiten Mal ausgeheizt, diesmal für vier Stunden bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  und einem Druck von etwa  $8,8 \times 10^{-6}$  mbar. Dieser Schritt erlaubt das Kombinieren der beweglichen Vakanzen mit den Fremdatomen zu Farbzentren und anderen Defekten im Diamant.

### 6. Sättigungskurven, Spots und Spektren der Farbzentren

Um das Sättigungsverhalten der verschiedenen Farbzentren zu ermitteln, wurde im intrinsischen Bereich der Probe eine Sättigungskurve für die drei Farbzentren, sowie für den Hintergrund aufgenommen (siehe Abschnitt 5.3.1). Für jeden Implantations-Spot wurde ein Konfokalbild, ein Spektrum und ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Die Bilder haben eine Größe von  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ , die Spektren wurden über eine Fläche von ca.  $9 \times 6 \mu\text{m}^2$  für 200 Sekunden aufgezeichnet.

### 7. Bilder zur Bestimmung der Ausbeute und Kontrollbilder

Um einzelne Farbzentren auflösen zu können, wurden detaillierte Nahaufnahmen am Rand der Implantations-Spots gemacht (Bildgröße  $40 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). Diese wurden später dazu verwendet, das Verhältnis einzelner Zentren zum ganzen Spot zu ermitteln (siehe Abschnitt 5.3.2). Verwendete Laserleistung und Filter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Abschließend wurden mehrere Bilder in nicht implantieren Bereichen der Probe aufgenommen, um festzustellen, wie viele NV-Zentren generell im nicht implantierten Bereich der Probe vorhanden sind.

Tabelle 4.2: Verwendete Laserleistung und Filter zur Anregung und Detektion der verschiedenen Farbzentren.

Farbzentrum	Laserleistung	Filter
NV	1 mW	594 nm LP
GeV	660 $\mu\text{W}$	594 nm LP 700 nm SP
SiV	780 $\mu\text{W}$	700 nm LP

# Kapitel 5

## Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung präsentiert. Zuerst werden einige wichtige Erkenntnisse für die spätere Interpretation der Messdaten erläutert. Insbesondere wird es um die dotierungskorrelierte Bildung der GR1-Zentren vor dem zweiten Ausheizungsprozess gehen, sowie deren Effekt auf die Ausbeute der drei verschiedenen Farbzentren. Potentielle Fehlerquellen für eine zukünftige Verbesserung der Ergebnisse werden anhand der Daten ermittelt.

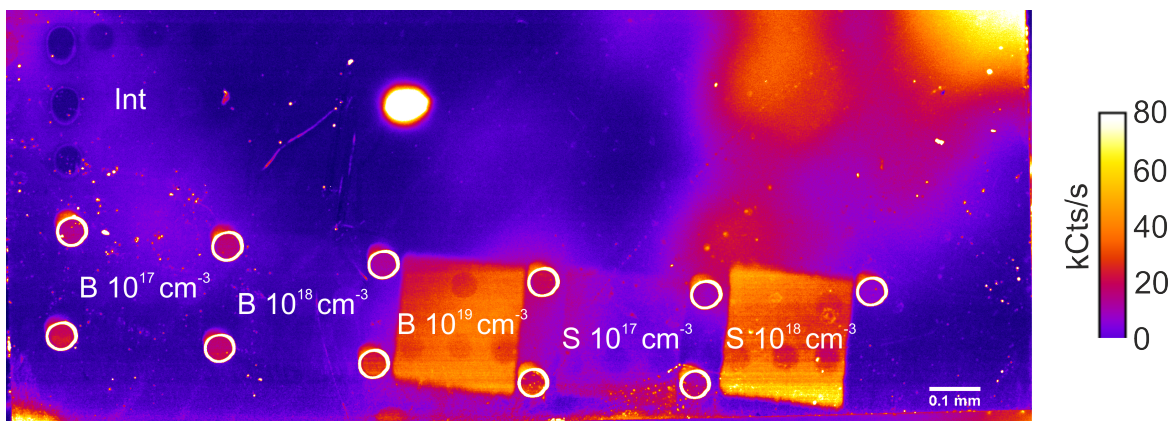


Abbildung 5.1: Kofokalaufnahme des gesamten implantierten Bereichs der Probe nach dem ersten Ausheizen bei 1200 °C. Die implantierten Flächen sind gekennzeichnet.

### 5.1 Besonderheiten

#### 5.1.1 Ko-Implantation im intrinsischen Bereich

Nach dem ersten Ausheizungsprozess und dem Platzieren der Marker im intrinsischen Bereich der Probe (Prozessschritt 3) konnte anhand von Kofokalaufnahmen eine starke Streuung um die zwei  $C_2$ -Marker im intrinsischen Bereich festgestellt werden (siehe Abb.

5.2). Die Streuung macht sich am stärksten bei den  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Spots bemerkbar, da diese direkt neben den Markern liegen. Bei den höheren Fluenzen nimmt der Effekt graduell ab und ist somit bei den  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Spots am wenigsten präsent. Insgesamt führt dies zu einer signifikanten Erhöhung an Gitterschäden, insbesondere isolierte, neutrale Vakanzen (GR1-Zentren) um die Marker herum, welche sich im gesamten intrinsischen Bereich bemerkbar machen und später anhand der aufgenommenen Spektren diskutiert werden müssen (siehe Abschnitt 5.2).

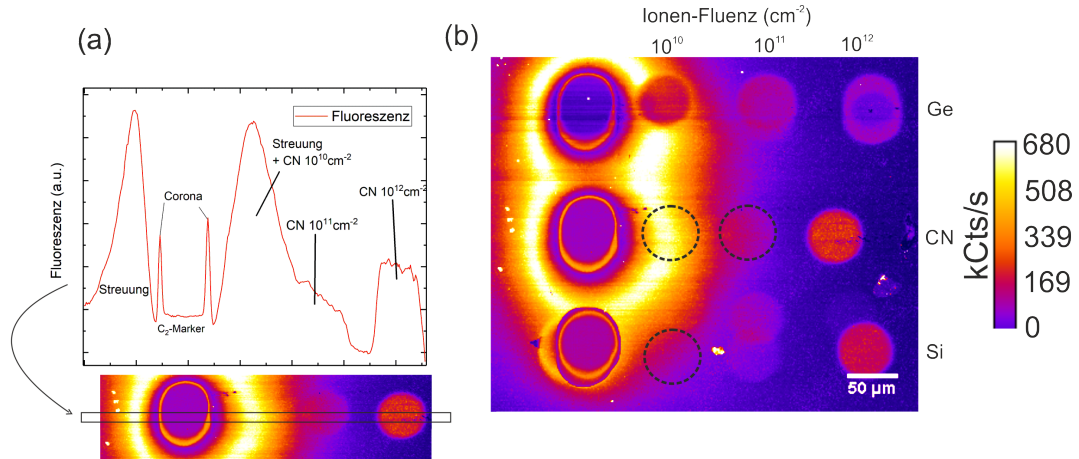


Abbildung 5.2: Streuung im intrinsischen Bereich. Die Probe wurde mit einem 532 nm Laser angeregt und die Fluoreszenz mit Wellenlängen größer als 650 nm unter Verwendung eines entsprechenden Longpassfilters detektiert. a) Fluoreszenzprofil und Konfokalaufnahme der Stickstoff-Implantationen im intrinsischen Bereich. Die Streuung durch den C<sub>2</sub>-Marker überdeckt die Fluoreszenz der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Implantation sowie Teile der  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Implantation. Die Corona um die Marker kommt durch die Streuung des Teilchenstrahls mit der Maske zustande, ist aber ein normaler Effekt [55]. b) Konfokalaufnahme des intrinsischen Bereichs vor dem zweiten Ausheizen. Die Streuung durch die C<sub>2</sub>-Marker (links) reicht in die Implantations-Spots hinein. Von der Streuung überdeckte Implantationen wurden mit schwarzen Hilfslinien gekennzeichnet.

Die Ursache für die starke Streuung wird in der hohen Dosis von  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  der beiden C<sub>2</sub>-Marker bei einer Implantationsenergie von 60 keV vermutet, da für die Platzierung eine abgenutzte Maske verwendet wurde, die schon bei kleineren Dosen leichte Streuung aufgezeigt hatte. Der Silizium-Marker unterhalb der C<sub>2</sub>-Marker sowie die Marker der übrigen Bereiche wurden lediglich mit einer Dosis von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  gesetzt. Mit der Annahme, dass beim Auftreffen der C<sub>2</sub>-Ionen auf der Diamantoberfläche die Moleküle in zwei C-Ionen mit jeweils der Hälfte der Anfangsenergie aufspalten, ergibt sich eine Eindringtiefe von 50 nm. Die entstandenen Vakanzen durch die Ko-Implantation liegen so größtenteils in dem Tiefenbereich der implantierten Elemente für die Bildung der Farbzentren, in den Markern selbst ist durch die hohe Dichte an Vakanzen von über  $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  der Schwellenwert für die Amorphisierung

und spätere Graphitisierung beim Ausheizen der Probe erreicht (siehe Abb. 5.3) [82]. Die Vakanzten, die durch die gestreuten C-Ionen entstanden sind, überschreiten diesen Wert jedoch nicht und erhöhen die GR1-Fluoreszenz in den Implantationen des intrinsischen Bereichs, was in der in Abschnitt 5.2 bestimmten GR1-Fluoreszenz nachgewiesen wird. Der Streueffekt wirkt sich negativ auf die Vergleichbarkeit der dotierten Bereiche aus, da diese nur untereinander verglichen werden können. Bei den Vergleichen zum intrinsischen Bereich wird die Ko-Implantation immer berücksichtigt werden müssen, da sie teilweise stark vom reinen Diamanten abweicht. Eine Abschätzung der reinen intrinsischen Ausbeute konnte jedoch für die  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Dosis von NV und GeV gemacht werden, da am Rand an einer der Schwefelflächen der Implantations-Spot teilweise in einem intrinsischen Bereich des Diamanten liegt. Erläuterung der positiven Seiten dieses ungewollten Effekts wird in Abschnitt 5.3.3 gegeben, da die Ko-Implantation zumindest bei den  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Implantationen bei jedem Farbzentrum zur höchsten Ausbeute geführt hat [58, 89].

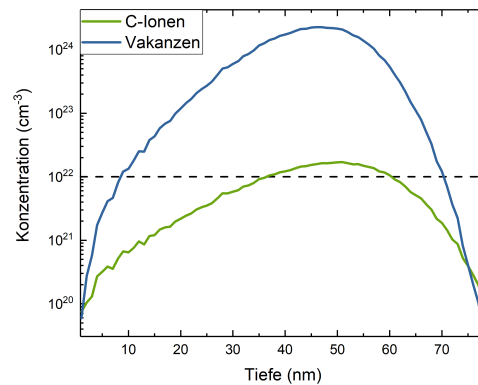


Abbildung 5.3: Mit SRIM simuliertes Tiefenprofil der Kohlenstoffatome durch die Implantation mit C<sub>2</sub>-Ionen sowie die dabei entstandenen Vakanzten. Der Schwellenwert für die Amorphisierung des Kristalls von  $1 \times 10^{22}$  Vakanzten/cm<sup>3</sup> ist gekennzeichnet.

### 5.1.2 Nicht implantierter Stickstoff

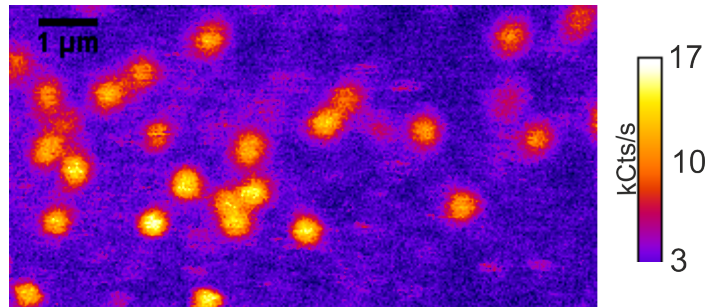


Abbildung 5.4: Einzelne NV-Zentren im nicht implantierten Bereich der Probe.

Nach dem zweiten Ausheizungsprozess wurden mehrere Aufnahmen am Konfokalmikroskop an nicht implantierten Stellen der Probe gemacht (Prozessschritt 7, siehe Abb. 5.4). Die Aufnahmen zeigen, dass in Teilen der Probe NV-Zentren aktiviert wurden. Entstanden sind die Zentren wahrscheinlich über Stickstoffatome, die durch die CVD-Herstellungsmethode in die Probe gelangt sind [51]. Falls Vakanzen beim Ausheizen in der Nähe der Stickstoffatome entstehen, können diese vor einer Rekombination mit dem Kristall zusammen mit Stickstoff NV-Zentren bilden [55]. Die NV-Zentren scheinen nicht homogen in der Probe verteilt zu sein, da sie nicht in allen Aufnahmen zu sehen sind. Mit dem verwendeten Luftobjektiv ergibt sich ein theoretisches Anregungsvolumen von ca.  $0,047 \mu\text{m}^3$ . In diesem Volumen befinden sich etwa  $1 \times 10^9$  Einheitszellen der Diamantstruktur, was  $8 \times 10^9$  Gitterplätzen entspricht. Die vom Hersteller angegebene Stickstoffkonzentration liegt bei maximal 5 ppb. In dem angeregten Volumen sollten sich also ca. 40 Stickstoffatome befinden, woraus sich ein mittlerer Abstand (N-N) von  $0,1 \mu\text{m}$  und eine Stickstoffkonzentration von  $[\text{N}] \sim 8,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ergibt. Der mittlere Abstand der NV-Zentren aus den Konfokalaufnahmen des nicht implantierten Bereichs wird auf  $1,4$  bis  $2,4 \mu\text{m}$  geschätzt, was Konzentrationen von  $7,2 \times 10^{10}$  bis  $3,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Die Bildungsrate von N zu NV ist hier nicht bekannt, weswegen der tatsächliche Stickstoffgehalt unklar ist. Vergleicht man die errechneten Konzentrationen von N und NV, ergibt sich eine Konversionsrate von lediglich 0,04 %. In den Spektren lässt sich aufgrund der Verunreinigungen nach beiden Ausheizungsprozessen  $\text{NV}^-$  in den Schwefel-dotierten Bereichen nachweisen, worauf in Abschnitt 5.3.3 eingegangen wird.

### 5.1.3 Verminderte Silizium-Implantation

Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, ist bei Silizium sowohl eine geringere  $\text{V}^0$ -Fluoreszenz als auch  $\text{SiV}$ -Fluoreszenz als erwartet eingetreten. Es wird deswegen ein systematischer Fehler vermutet, der zu einer generellen Verminderung der Fluoreszenz geführt hat. Der stärkste Hinweis auf einen Fehler dieser Art ist die Bildung von zwei Implantations-Spots pro Implantation, wie sie in Abbildung 5.5 zu sehen sind. Bei allen Silizium-Implantationen sind über den eigentlichen Spots noch weitere Spots mit un-



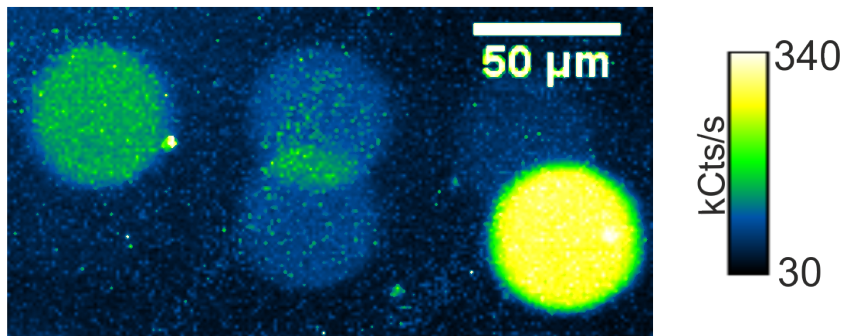


Abbildung 5.5: Konfokalaufnahme der Silizium-Implantationen in der  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Bor-Dotierung vor dem Ausheizen. Über den eigentlichen Implantationen sind weitere Silizium-Implantationen zu sehen.

terschiedlich starker Fluoreszenz zu sehen. Es wird vermutet, dass bei der Implantation der Ionenstrahl nicht gezielt auf die Maske auftraf, weswegen weniger Ionen implantiert wurden als vorgesehen. Aufgrund der systematischen Natur dieses Effekts bleibt die Vergleichbarkeit innerhalb der Silizium-Implantationen jedoch erhalten. Die Auswirkung auf die Ausbeute wird in Abschnitt 5.3.5 besprochen.

## 5.2 GR1-Zentren

### Entstehung von Vakanzen durch Ionenbeschuss

Das GR1-Zentrum ist eine isolierte, neutrale Vakanz ( $V^0$ ) und weist eine ZPL bei 741 nm auf [90]. Die Erzeugung der GR1-Zentren hängt maßgeblich von der Masse der implantierten Ionen und der Implantationsenergie ab [61]. Mit SRIM-Simulationen wurden die Vakanzverteilungen ermittelt (siehe Abbildung 5.6b).

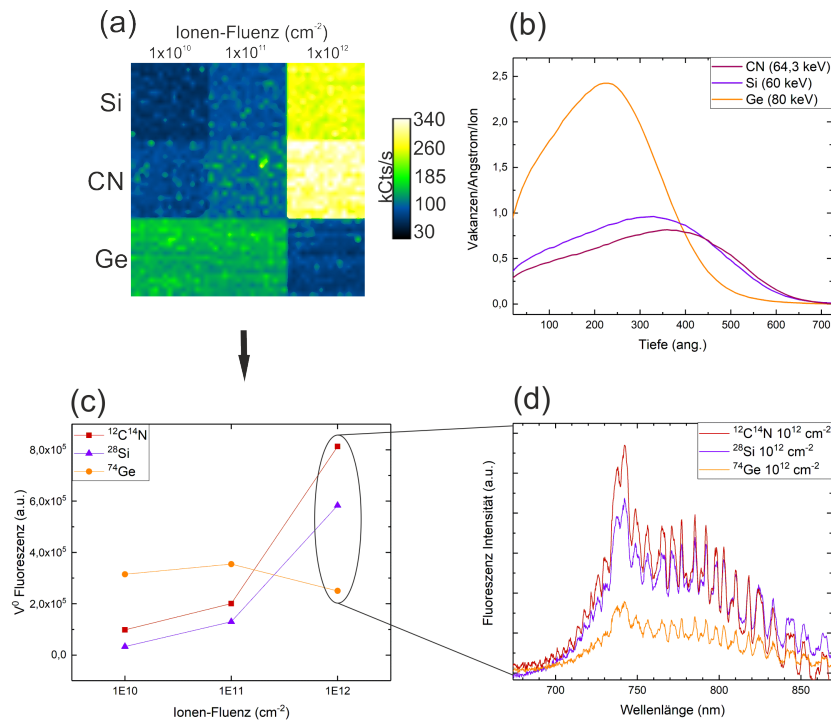


Abbildung 5.6: Entstehung der GR1-Zentren durch die Implantationen. Die Messdaten stammen aus der  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Bor-Dotierung. a) Konfokalaufnahmen aus dem Zentrum der Implantations-Spots. Die Anregung geschah mit einem 532 nm Laser, die Detektion mit einem 650 nm Longpassfilter. b) Vakanzenverteilungen der Implantationen erhalten aus SRIM-Simulationen. c)  $V^0$ -Fluoreszenz der Implantationen berechnet aus den GR1-Spektren. d) GR1-Spektren der  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Implantationen.

In den GR1-Spektren zeigt sich, dass eine größere Masse nicht zwangsläufig zu höherer  $V^0$ -Fluoreszenz führt. In fast allen Dotierungen entstehen mit einer  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz bei den Ge-Implantationen die meisten  $V^0$ , gefolgt von den CN- und schließlich den Si-Implantationen. Aufgrund der verminderten Silizium-Implantation liegt hier die  $V^0$ -Fluoreszenz bei Si unterhalb der von CN. Bei der  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz fällt die  $V^0$ -Fluoreszenz bei Ge ab, bei CN und Si nimmt sie stark zu, sodass bei CN die höchste  $V^0$ -Fluoreszenz liegt, gefolgt von Si und Ge (siehe Abb. 5.6c). Bei der höchsten Fluenz von  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ist also mit höherer Masse eine Reduzierung von  $V^0$  zu sehen. Der mittlere Abstand der Vakanzen in den Germanium-Implantationen ist hier bei 1,5 nm, was mit einer Vakanzdichte von  $[V] \sim 2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  korrespondiert. Bei der höchsten Dosis der CN-Implantationen entstehen zum Vergleich ca.  $1 \times 10^{18} \text{ Vakanzen/cm}^3$ , der Schwellenwert für die Amorphisierung des Kristalls liegt bei  $1 \times 10^{22} \text{ Vakanzen/cm}^3$  [82].

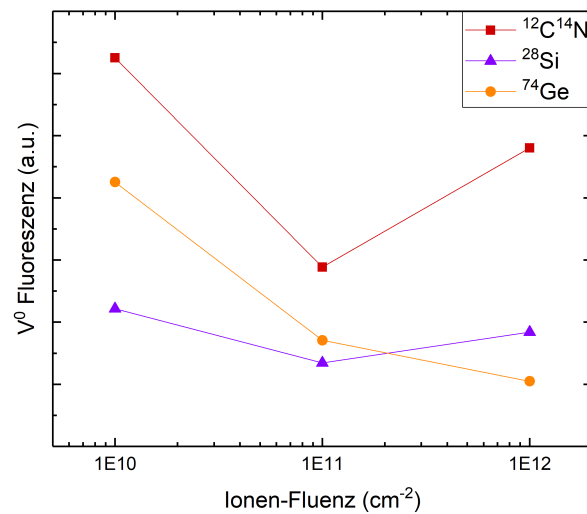


Abbildung 5.7:  $V^0$ -Fluoreszenz im ko-implantierten intrinsischen Bereich.

Im intrinsischen Bereich der Probe wurde der Effekt der Ko-Implantation durch Kohlenstoff untersucht (siehe Abb. 5.7). In den  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Spots ist die  $V^0$ -Fluoreszenz höher als bei den  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Spots. Hier dominiert die Streuung der  $C_2$ -Marker die Entstehung von  $V^0$ . In den  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Spots fällt die Fluoreszenz rapide ab. Dort ist der Streuungseffekt wesentlich schwächer, die Ionen-Fluenz der Implantation ist aber auch um eine Größenordnung gestiegen. In den  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Spots steigt die Fluoreszenz bei CN und Si wieder an. Die Streuung ist hier am schwächsten, die hohe Ionen-Fluenz dominiert die Entstehung von  $V^0$ . Der Effekt der Streuung auf die  $V^0$ -Fluoreszenz ist bei Silizium am schwächsten, was dadurch erklärt wird, dass die Silizium-Implantationen nicht direkt neben einem der  $C_2$ -Marker liegen. Die Auswirkung der erhöhten GR1-Fluoreszenz auf die Ausbeute im intrinsischen Bereich wird in Abschnitt 5.3.3 besprochen.

In der  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Schwefel-Dotierung kam es zu Überlappungen der Germanium- und Stickstoff-Implantationen (siehe Abb. 5.8). Die Spots haben dadurch Streuung der jeweils anderen Implantation abbekommen. Eine erhöhte  $V^0$ -Fluoreszenz ist deswegen in der CN-Implantation bei der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz zu messen, da durch die Germanium-Implantation zusätzliche Vakanzen entstanden sind. In der Germanium-Implantation selbst sind durch Stickstoff aufgrund der geringeren Masse nur sehr wenige Vakanzen entstanden. Wie bei der Ko-Implantation im intrinsischen Bereich wird dies zu einer Erhöhung der Ausbeute führen, auf die in Abschnitt 5.3. eingegangen wird.

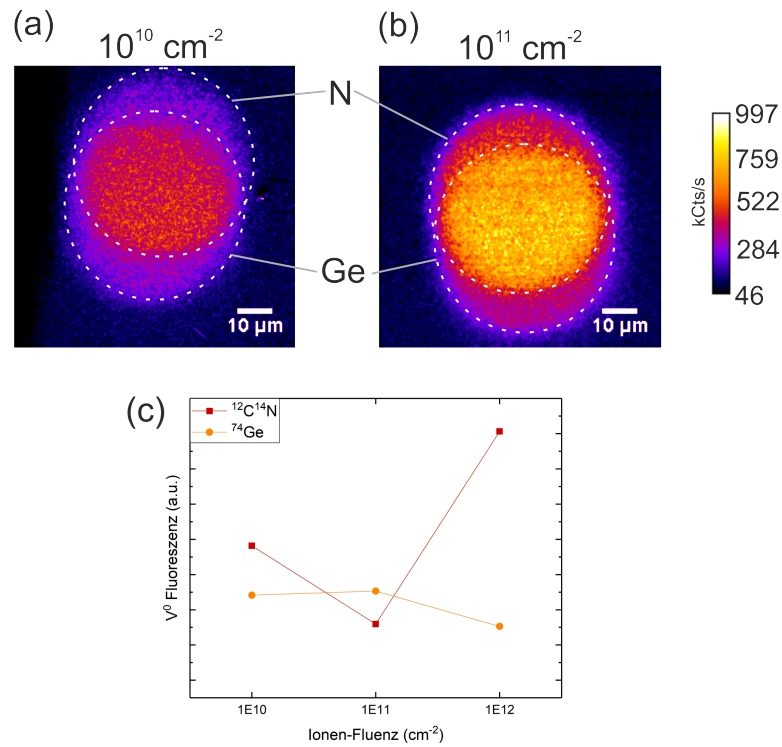


Abbildung 5.8: a) Überlappung der Germanium- und Stickstoff-Implantation in der  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Schwefel-Dotierung bei der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz. Die Implantationen sind mit weißen Hilfslinien gekennzeichnet. Die Aufnahme wurde nach dem Ausheizen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  gemacht. Die Anregung geschah mit einem  $532 \text{ nm}$  Laser, zur Detektion wurde ein  $594 \text{ nm}$  Longpassfilter verwendet. b) Gleiche Aufnahme bei der  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz. c)  $V^0$ -Fluoreszenz der CN- und Ge-Implantationen aus der  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Schwefel-Dotierung, gemessen nach dem Implantieren und vor dem Ausheizen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz liegt der Wert von CN über dem von Ge.

### Dotierungskorrelierte Bildung von Vakanzen

Aus den Spektren der verschiedenen Implantationsbereiche kann entnommen werden, dass das GR1-Zentrum durch die Dotierung der Probe beeinflusst wird (siehe Abb. 5.9). In den Bereichen Bor  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und Bor  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  kann man gegenüber den mit Schwefel dotierten Bereichen eine höhere Fluoreszenz erkennen und damit eine höhere Bildungsrate von  $V^0$  zuordnen. In der höchsten Bor-Dotierung ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ist die GR1-Fluoreszenz in der Größenordnung der Schwefel-dotierten Bereiche.

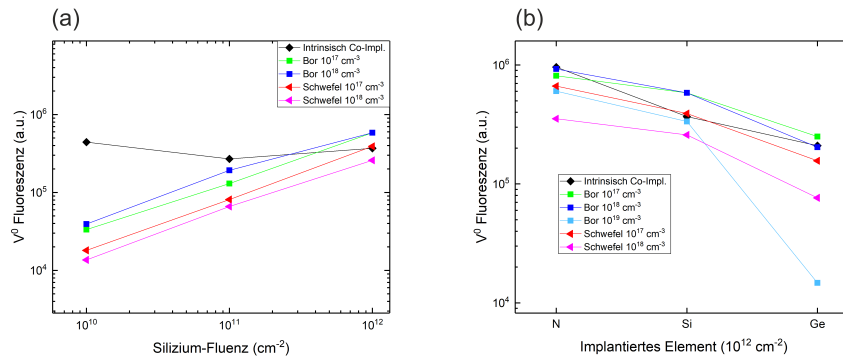


Abbildung 5.9: Dotierungskorrelierte Erzeugung von  $V^0$ . a)  $V^0$ -Fluoreszenz der Silizium-Implantationen in Abhängigkeit ihrer Fluenz und der dotierten Flächen. b)  $V^0$ -Fluoreszenz der  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Implantationen in Abhängigkeit von der Dotierung.

## 5.3 Farbzentren

### 5.3.1 Sättigungskurven

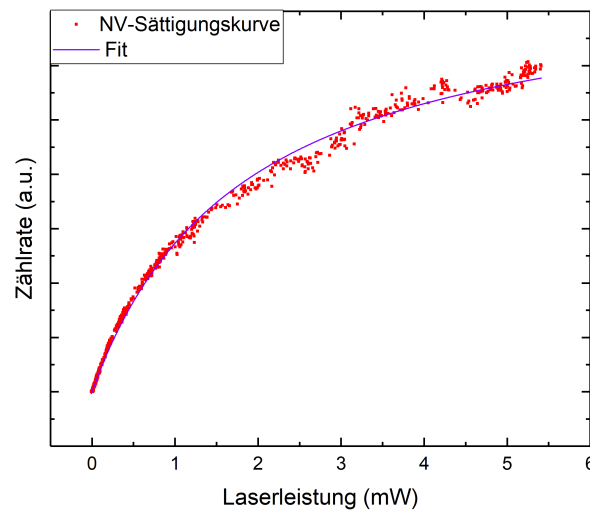


Abbildung 5.10: Sättigungskurve für das NV-Zentrum (■) mit Fit (-). Die Fit-Kurve ergibt sich aus Gleichung 5.1.

Um ein optimales Verhältnis der Fluoreszenz der jeweiligen Farbzentren gegenüber dem Hintergrund zu ermitteln, wurden im intrinsischen Bereich Sättigungskurven aufgenommen. Hierfür wurde ein Programm genutzt, welches die Laserleistung in zeitgleichen

Intervallen erhöht und dabei die gemessene Zählrate über der Leistung plottet (siehe Abb. 5.10). Die Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Laserleistung kann mit der Funktion

$$I(P) = I_{\infty} \cdot \frac{P}{P + P_{sat}} \quad (5.1)$$

bestimmt werden und hängt von der Sättigungsleistung  $P_{sat}$  ab.  $I_{\infty}$  entspricht der Emission bei Sättigung des Farbzentrums. Nachdem die lineare Sättigungskurve des Hintergrunds abgezogen wurde, konnte die optimale Laserleistung für die jeweiligen Farbzentren bestimmt werden.

### 5.3.2 Bestimmung der Ausbeute

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden nach dem Ausheizen bei 800 °C in der Mitte der Implantations-Spots Spektren aufgezeichnet (Prozessschritt 6) und Nahaufnahmen am Rand der Spots mit dem Konfokalmikroskop aufgenommen (Prozessschritt 7, siehe Abb. 5.11). Einzelne Farbzentren können in der Nähe des Implantations-Spots aufgelöst werden. Die Intensität  $I_{ref}$  der Farbzentren wird über einer Fläche  $A$  der Aufnahme integriert, wobei sich in der Fläche eine wohldefinierte Anzahl  $N$  an Farbzentren befinden. In einer gleichgroßen Fläche wird auch die integrierte Intensität des Hintergrunds aufgenommen. Die hintergrundkorrigierte Intensität eines einzelnen Farbzentrums ist dann

$$I_{einzeln} = \frac{I_{ref} - I_{Hintergrund}}{N} \quad (5.2)$$

Die Dichte  $\rho_{spot}$  an Farbzentren im Implantations-Spot wird aus dem Verhältnis der integrierten Intensität im Spot  $I_{spot}$  zu dem einzelnen Farbzentrum  $I_{einzeln}$  über der Fläche  $A$  ermittelt:

$$\rho_{spot} = \frac{I_{spot} - I_{Hintergrund}}{A \cdot I_{einzeln}} \quad (5.3)$$

Die Ausbeute entspricht schließlich dem Verhältnis von  $\rho_{spot}$  zu der implantierten Ionen-Dosis  $\phi$ :

$$Ausbeute = \frac{\rho_{spot}}{\phi} = \frac{N}{A \cdot \phi} \cdot \frac{I_{spot} - I_{Hintergrund}}{I_{ref} - I_{Hintergrund}} \quad (5.4)$$

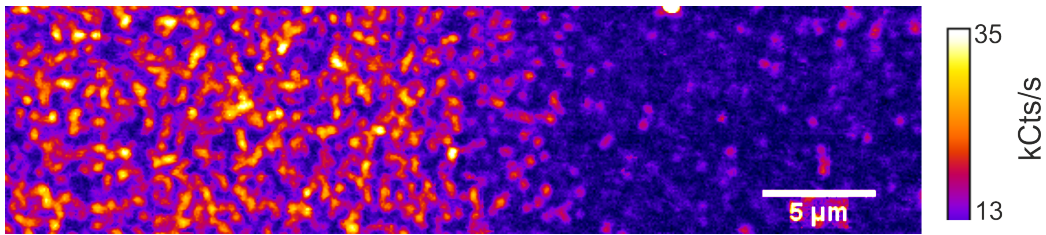


Abbildung 5.11: Konfokalaufnahme von NV-Zentren am Rand einer Implantation im Bor-dotierten Bereich der Probe. Zur Detektion wurde ein 594 nm Longpassfilter genutzt.

In den stark dotierten Bereichen ist die optische Auflösung einzelner Zentren erschwert. In diesen Fällen wurde mit Hilfe der Spektren die Ausbeute bestimmt. Dazu wurde einfach die Intensität der Fluoreszenz über den Wellenlängenbereich der ZPL und der Seitenbande integriert und mit einer bekannten Ausbeute aus Gleichung 5.4, die wie oben beschrieben ermittelt wurde, abgeglichen. Daraus konnte dann die zu der Fluoreszenz korrespondierende Ausbeute für die anderen Implantationen berechnet werden.

### 5.3.3 NV-Zentren

Die Konfokalaufnahmen der mit Stickstoff implantierten Spots nach einem Ausheizen bei 800 °C für vier Stunden sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Durch das Ausheizen wird die Bildung von NV-Zentren in den Implantationen ermöglicht [56].

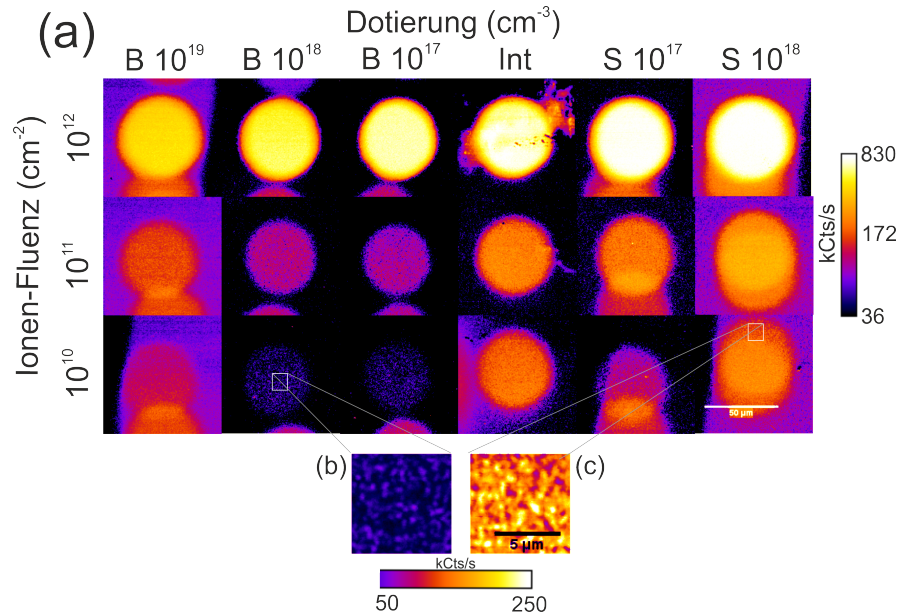


Abbildung 5.12: a) Konfokalaufnahmen der NV-Zentren nach dem Ausheizen bei 800 °C für 4 Stunden. Zur Anregung wurde ein 532 nm Laser verwendet, die Detektion geschah mit einem 594 nm Longpassfilter. In den Bor-dotierten Bereichen nimmt die Fluoreszenz im Vergleich zum ko-implantierten intrinsischen Bereich stark ab, während sie im Schwefel-dotierten Bereich vergleichbar stark mit dem intrinsischen Bereich ist. Bei der  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Schwefel-Dotierung ist es zur Überlappung mit der Germanium-Implantation gekommen (NV oben, GeV unten). b) und c) sind Nahaufnahmen von der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz jeweils aus der Bor- (b) und Schwefel-Dotierung (c).

In den Konfokalaufnahmen der NV-Zentren ist in den Bor-dotierten Bereichen eine starke Verminderung der Fluoreszenz gegenüber den intrinsischen und Schwefel-dotierten Bereichen festzustellen. Dabei ist der stärkste Unterschied bei der  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz zu sehen. Die Fluoreszenz der NV-Zentren ist, wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, ein Maß für die erzielte Ausbeute. Dementsprechend korrelieren unterschiedlich starke Fluoreszenzen zu einer unterschiedlich hohen Ausbeute der Farbzentren.



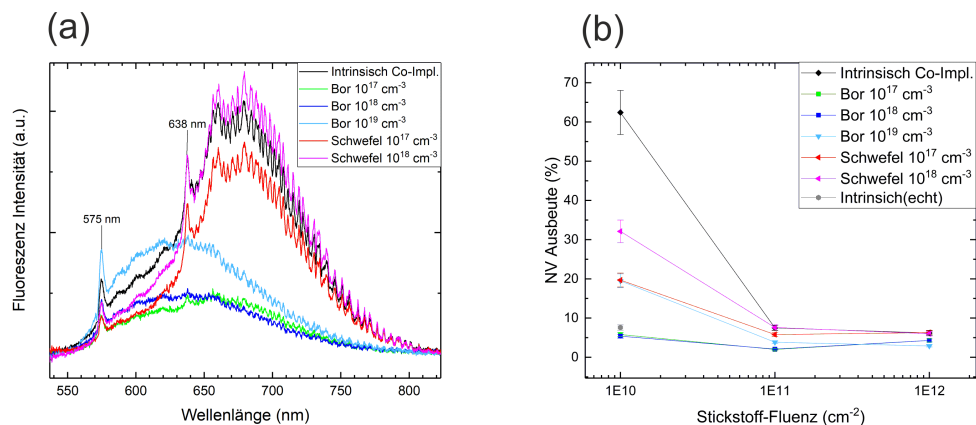


Abbildung 5.13: a) NV-Spektren der  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz. Die Bor-dotierten Bereiche (■, ■, ■) haben gegenüber den Schwefel-dotierten Bereichen (■, ■) eine verminderte Fluoreszenz. b) NV-Ausbeute geplottet gegen die implantierten Stickstoff-Fluenzen. Der stärkste Effekt ist in der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz zu sehen. Zum intrinsischen Wert von 7,6 % (■) gibt es eine mehr als vierfach verbesserte Ausbeute von 32,1 % im Schwefel-dotierten Bereich (■) und eine mehr als achtfache Verbesserung von 62,4 % im ko-implantierten Bereich (■) der Probe. Der Fehler ergibt sich aus Gleichung 5.4.

Die Auswirkung der Dotierung auf die Ausbeute sind in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Die stärksten Unterschiede sind bei der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz zu sehen, da dort die meisten Donatoren bzw. Akzeptoren pro Defekt vorhanden sind. Im intrinsischen Bereich, der nicht von der Ko-Implantation betroffen ist, erhält man eine NV-Ausbeute von 7,6 %, was entsprechend der verwendeten Implantationsenergie mit den Ergebnissen mit anderen Studien übereinstimmt [54, 55, 61]. Im ko-implantierten Bereich wurde eine Ausbeute von 62,4 % erzielt, eine mehr als achtfache Verbesserung zu dem rein intrinsischen Wert. In den beiden Bor-Regionen  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (■) und  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (■) ist eine leichte Verringerung der Ausbeute auf ca. 5,5 % zu messen. In den Schwefel-Regionen  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (■) und  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (■) ist eine zwei- bis dreifache bzw. vier- bis fünffache Erhöhung der Ausbeute im Vergleich zum intrinsischen Bereich auf 19,7 % in (■) und 32,1 % in (■) zu vermerken. Bei der  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Schwefel-Dotierung kommt zur dotierungskorrelierten Verbesserung der Ausbeute noch der Faktor der zusätzlichen Vakanzen durch die Überlappung mit der Germanium-Implantation hinzu, was ebenfalls eine Verbesserung der Ausbeute zur Folge hat.

In den Bor-dotierten Bereichen ist im Vergleich zum intrinsischen Bereich eine starke Verschiebung des Spektrums zu  $\text{NV}^0$  zu erkennen (siehe Abb. 5.14a). Um die Ladungsanteile von den NV-Zentren in den verschiedenen Dotierungen zu bestimmen, wurden Referenzspektren von reinem  $\text{NV}^0$  und  $\text{NV}^-$  aus [65] an die normierten und hintergrundbereinigten NV-Spektren zwischen den Wellenlängen 550 nm und 800 nm gefittet (siehe Abb. 5.14b). Aus den Fit-Parametern wurde anschließend der relative Anteil von  $\text{NV}^-$  berechnet (siehe Abb. 5.14c). Im Bor-dotierten Bereich ist der  $\text{NV}^-$ -Anteil gering im

Vergleich zum intrinsischen und S-dotierten Bereich. Mit steigender Fluenz steigt auch der NV<sup>-</sup>-Anteil leicht an. Der Effekt im S-dotierten Bereich ist schwach, da schon für eine Ausbeute von 7,6 %, die hier im intrinsischen Bereich bei der  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz erzielt wurde, ca. 13 ungenutzte Stickstoff-Donatoren für jedes NV-Zentrum vorhanden sind. Dennoch liegt der NV<sup>-</sup>-Anteil in der S-Dotierung bei allen Fluenzen über dem intrinsischen Bereich.

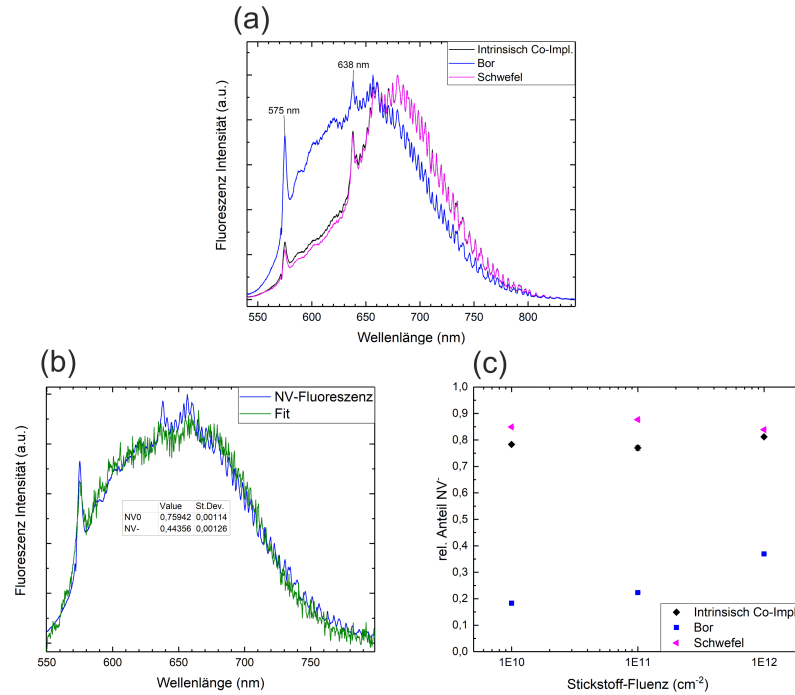


Abbildung 5.14: Einfluss der Dotierung auf den Ladungszustand von NV. a) Spektren von NV bei der  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz, normiert auf ihren Maximalwert. Die ZPLs von NV<sup>0</sup> (575 nm) und NV<sup>-</sup> (638 nm) sind gekennzeichnet. Im Bor-dotierten Bereich (■) verschiebt sich das Spektrum relativ zum intrinsischen Bereich (■) zu NV<sup>0</sup>. Im Schwefel-dotierten Bereich (■) ist keine starke Verschiebung zu vermerken. b) Gefittetes NV-Spektrum aus der Bor-Dotierung zur Bestimmung der Ladungsanteile. Das aufgenommene Spektrum (■) wird mit den reinen Spektren von NV<sup>0</sup> und NV<sup>-</sup> gefittet (■). Die Fit-Parameter sind in der Tabelle abgebildet. c) Relativer Anteil von NV<sup>-</sup> in Abhängigkeit der Ionen-Fluenz und Dotierung, berechnet aus den Fit-Parametern.

Eine Stabilisierung von NV<sup>-</sup> ist auch durch den nicht implantierten Stickstoff in der Probe sichtbar. In der Schwefel-Dotierung ist im Gegensatz den anderen Bereichen bei den Hintergrundspektren das charakteristische Spektrum von NV<sup>-</sup> nach beiden Ausheizungsprozessen zu erkennen (siehe Abb. 5.15).

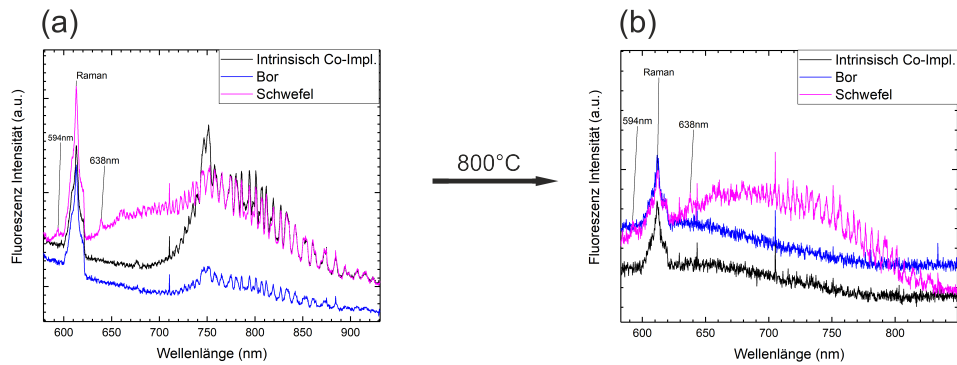


Abbildung 5.15:  $\text{NV}^-$  in den Hintergrundspektren der Schwefel-Dotierung bei den  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Implantationen von Stickstoff. Fluoreszenz aus der  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Dotierung von Schwefel (■) und Bor (■) sowie dem ko-implantierten intrinsischen Bereich (■). a) Hintergrundspektren nach dem Implantieren und vor dem Ausheizen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Neben dem charakteristischen GR1-Spektrum ist bei (■) auch das Spektrum von  $\text{NV}^-$  sichtbar. b) Hintergrundspektren nach dem Ausheizen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die GR1-Spektren sind verschwunden, das  $\text{NV}^-$ -Spektrum ist erhalten geblieben.

## 5.3.4 GeV-Zentren

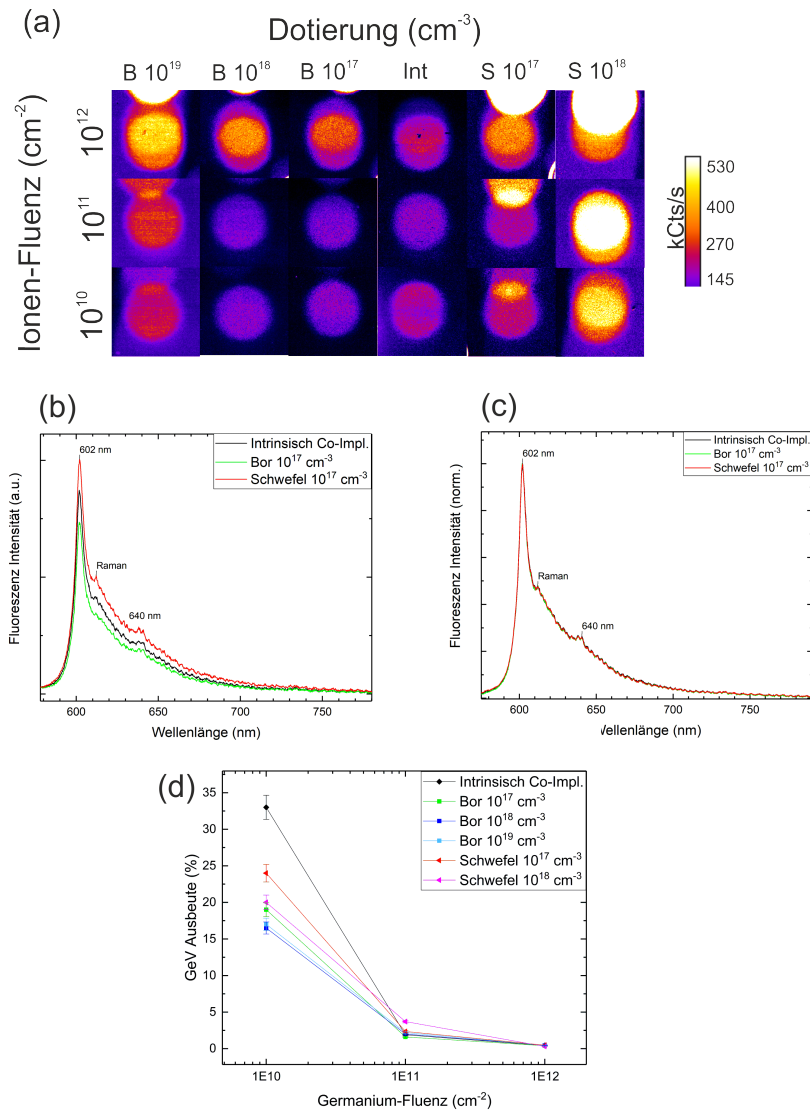


Abbildung 5.16: Messungen zum GeV-Zentrum. a) Konfokalaufnahmen nach dem Ausheizen bei  $800^{\circ}\text{C}$  für 4 Stunden. Zur Aufnahme wurde ein  $532\text{ nm}$  Laser mit einem  $594\text{ nm}$  Longpassfilter zur Detektion verwendet. b) GeV-Spektren der  $10^{11}\text{ cm}^{-2}$  Fluenz. Die ZPLs von  $\text{GeV}^{-}$  ( $602\text{ nm}$ ) und ein Peak bei  $640\text{ nm}$  sind gekennzeichnet. In dem Schwefel-dotierten Bereich (■) ist gegenüber dem intrinsischen Bereich (■) eine stärkere Fluoreszenz zu messen, während im Bor-dotierten Bereich (■) die Fluoreszenz unterhalb der des intrinsischen Bereichs liegt. c) Normierte GeV-Spektren bei der  $10^{12}\text{ cm}^{-2}$  Fluenz. Es ist keine Verschiebung aufgrund der Dotierung festzustellen. d) Dotierungskorrelierte Ausbeute geplottet gegen die Germanium-Fluenz. Die höchste Ausbeute von  $33\%$  wurde im ko-implantierten Bereich (■) bei der  $10^{10}\text{ cm}^{-2}$  Fluenz gemessen. Die höchste Ausbeute durch die S-Dotierung liegt bei  $24\%$  in (■).

In Abbildung 5.16 sind die wichtigsten Messergebnisse für die GeV-Zentren zusammengetragen. Auch bei GeV sehen wir bei den  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Implantationen den größten Effekt auf die Ausbeute durch die Dotierung. Obwohl die Ausbeute wie beim NV-Zentrum am höchsten im ko-implantierten Bereich ist, die in den Schwefel-dotierten Bereichen niedriger und bei den Bor-dotierten Bereich am geringsten ausfällt, ist der relative Effekt durch die Dotierung im Vergleich zu NV klein: Die höchste Ausbeute durch die S-Dotierung ist mit 24 % nur eine leichte Verbesserung von den 16,5 % im B-dotierten Bereich, während eine sechsfache Verbesserung zwischen der B- und S-Dotierung bei NV vorlag. Eine grobe Abschätzung der echten intrinsischen Ausbeute von 15 % bis 19 % wurde anhand der GeV-Fluoreszenz im Schwefel-dotierten Bereich gemacht, wo die Implantation leicht in den intrinsischen Diamant hineinragt. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Ausbeute im Bor-dotierten Bereich und des Schwefel-dotierten Bereichs  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (■). Gegenüber diesem Wert liegt eine etwa zweifache Verbesserung im ko-implantierten Bereich (■) und eine 1,4-fache Verbesserung bei der  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Schwefel-Dotierung (■) vor. In den Bor-dotierten Bereichen ist eine vergleichsweise hohe Ausbeute von 16,5 % bis 19 % erreicht worden. Eine Verschiebung in den GeV-Spektren ist aufgrund der Dotierung nicht festzustellen (siehe Abb. 5.16c).

## 5.3.5 SiV-Zentren

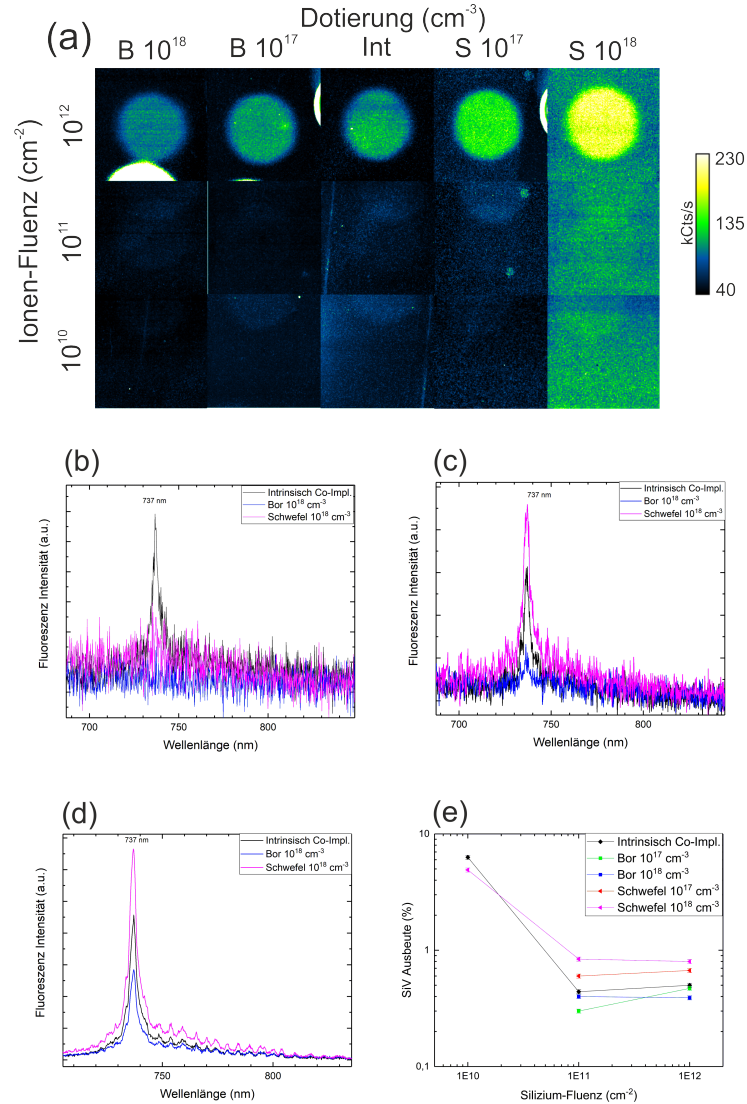


Abbildung 5.17: Messungen zum SiV-Zentrum. a) Konfokalaufnahmen nach dem Ausheizen bei 800 °C für 4 Stunden. Zur Aufnahme wurde ein 532 nm Laser und ein 594 nm Longpassfilter zur Detektion verwendet. In der 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> und 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> Fluenz ist wenig bis keine Fluoreszenz der Implantationen zu erkennen. Bei der 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> Fluenz ist eine klare Verstärkung der Fluoreszenz im Schwefel-dotieren Bereich zu erkennen. b)-d) SiV-Spektren vom 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> Spot (b), 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> Spot (c) und 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> Spot (d). Die ZPL von SiV<sup>-</sup> (737 nm) ist gekennzeichnet. Im Schwefel-dotierten Bereich (■) ist eine deutliche Erhöhung der Fluoreszenz gegenüber dem Bor-dotierten Bereich (■) zu sehen. e) Ausbeute der SiV-Zentren. Die Ausbeute gemäß Gleichung 5.4 wurde anhand der 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> Spots berechnet.

In Abbildung 5.17 sind die Spektren und Konfokalaufnahmen sowie die berechnete Ausbeute der SiV-Zentren dargestellt. Die Ausbeute ist aufgrund des Fehlers bei der Implantation gering ausgefallen. Die Berechnung der Ausbeute gemäß Gleichung 5.4 geht von den vorgesehenen Implantationsdosen aus, welche höher als die tatsächlich implantierte Dosis ist. Die Ausbeute wird ebenfalls durch die reduzierte Anzahl an Vakanzten durch die verminderte Implantationsdosis verringert, da der statistische Prozess des Einfangens von Vakanzten beim Ausheizen auch bei der Entstehung von SiV maßgeblich ist [18]. Die errechnete Ausbeute der SiV-Zentren hat somit eine systematische Fehlerbehaftung und entspricht nicht der tatsächlich erzielten Ausbeute.

Bei den  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  Implantationen ist so wenig SiV-Fluoreszenz zu messen, dass für die meisten Implantationen keine Ausbeute berechnet werden konnte. Lediglich im ko-implantierten und in einem der Schwefel-dotierten Bereiche konnte eine Ausbeute bestimmt werden. Die höchste Ausbeute ist mit 6,3 % im ko-implantierten Bereich erzielt worden, die über dem intrinsischen Wert in einer vergleichbaren Studie liegt [71]. Die Differenz in der Ausbeute zwischen dem ko-implantierten Bereich und der Schwefel-Dotierung ist nicht so hoch wie bei NV oder GeV. Dies war bei der geringen Auswirkung der Streuung durch die C<sub>2</sub>-Marker in den GR1-Spektren von Silizium zu erwarten. In der  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz liegt die Ausbeute des intrinsische Bereichs zwischen der B- und S-Dotierungen der Probe, was dem erwartbaren Fall ohne Streuung entspricht [54].

Durch die systematische Natur des Fehlers ist die Vergleichbarkeit der SiV-Zentren untereinander erhalten geblieben. Obwohl durch die verminderte Implantation eine geringe Ausbeute erzielt wurde, ist der untersuchte Effekt der Dotierung dennoch sehr gut erkennbar: In den SiV-Spektren ist eine klare Verstärkung der Fluoreszenz in dem Schwefel-dotierten Bereich und eine Verminderung der Fluoreszenz im Bor-dotierten Bereich zu sehen (siehe Abb. 5.17c,d). Eine Verschiebung des Spektrums aufgrund der Dotierung ist nicht erkennbar.

# Kapitel 6

## Diskussion

Anhand der GR1-Spektren konnte gezeigt werden, dass in den Implantationen der Fluenzen  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  bei Germanium die meisten  $V^0$  entstehen, gefolgt von den CN- und schließlich den Si-Implantationen. Bei der  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Fluenz fällt die GR1-Fluoreszenz bei Ge jedoch ab und fällt unter die von CN und Si (siehe Abb. 5.6c). Dies wird dadurch erklärt, dass bei Germanium durch die größere Masse der Ionen gekoppelt mit der hohen Fluenz eine so hohe Dichte an Vakanzan entsteht ( $[V] \sim 2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), dass es zur Bildung von Vakanzkomplexen kommt. Dieses Verhalten wird in [55] anhand einer großen Anzahl an implantierten Elementen demonstriert. Im ko-implantierten Bereich kommt es durch die zusätzlich entstandenen Vakanzan der Streuung schon bei geringeren Implantations-Dosen zur Bildung von Vakanzkomplexen, weswegen dort die  $V^0$ -Fluoreszenz bei den Ge-Implantationen unter der von den CN-Implantationen liegt (siehe Abb. 5.7).

In Abbildung 5.9 wird ersichtlich, dass in den Bor-Dotierungen mit den Konzentrationen  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die GR1-Fluoreszenz über der der beiden Schwefel-Dotierungen liegt. Die unterschiedlich starke GR1-Fluoreszenz in den verschiedenen Dotierungen wird mit dem Ladungszustand der Vakanzan in Zusammenhang gebracht. Ausgehend von dem Paper von Collins [12] ist bei Diamant als Isolator mit großer Bandlücke nicht zwangsläufig die Lage des chemischen Potentials ausschlaggebend für den Ladungszustand eines Defektes, sondern die räumliche Nähe eines Defektes zu einem Akzeptor oder Donator. Dadurch ist es möglich, dass durch die Dotierung mit Schwefel als Donator der negative Ladungszustand der isolierten Vakanz ( $V^-$ ) favorisiert wird. Dieses Zentrum wird ND1 genannt und hat eine Absorptionslinie bei 394 nm [90]. Sowohl der negative als auch der positive Ladungszustand der isolierten Vakanz fluoresziert nicht und wurde dementsprechend nicht mit dem Konfokalmikroskop gemessen. Der implantierte Stickstoff hat bei einer Implantationsdosis von  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  eine Dichte von ca.  $3 \times 10^{15} \text{ N/cm}^3$  und kann als Donator vernachlässigt werden, da die SRIM-Simulationen gezeigt haben, dass bei der Implantation pro Stickstoffatom ca. 180 Vakanzan entstehen. Aus der Abwesenheit von  $V^0$  kann also auf den Ladungszustand  $V^-$  geschlossen werden. Wenn neutrale Vakanzan durch das Ausheizen beweglich werden, bilden sie vermehrt Divakanzan ( $V_2$ , TH5a) [50]. Sind die Vakanzan jedoch im negativen Ladungszustand,



wird die Bildung der Divakanzen aufgrund der Coulomb-Abstoßung unterbunden [54]. In Abbildung 5.9b ist bei den GR1-Spektren der höchsten Bor-Dotierung zu sehen, dass die Stärke der GR1-Fluoreszenz in der Größenordnung der Schwefel-Dotierungen liegt. Eine Erklärung hierfür ist die hohe Dichte an Akzeptoren von  $[N_a] \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , die im Gegensatz zu den anderen Bor-Dotierungen zur Bildung von  $V^+$  führt und ebenfalls die Erzeugung von Divakanzen unterbindet [15].

In der Veröffentlichung von Lühmann *et al.*, auf der diese Arbeit aufbaut, wurde mit analogen Methoden ein Versuch mit Kohlenstoff-Implantationen in Bor- und Phosphor-dotierten Diamant gemacht [54]. Dort wurde eine deutliche Verringerung der GR1-Fluoreszenz im Phosphor-dotierten Bereich gemessen, die eine vollkommene Konversion von  $V^0$  zu  $V^-$  vermuten ließ. Im Bor-dotierten Bereich hingegen konnte eine Verstärkung der Fluoreszenz im Vergleich zum intrinsischen Bereich gezeigt werden, also eine Stabilisierung von  $V^0$ . Auch in diesem Experiment ist diese Tendenz erkennbar (siehe Abb. 5.9), allerdings ist im Schwefel-dotierten Bereich immer noch eine deutliche GR1-Fluoreszenz zu messen. Dies lässt vermuten, dass sich die Vakanzen nur zum Teil im negativen Ladungszustand befinden und noch immer viele neutrale Vakanzen vorhanden sind. Dies kann damit zusammenhängen, dass der implantierte Schwefel nicht effektiv in die Zwischengitterplätze des Diamanten platziert wurde. Die effektive Implementierung von Schwefel als Donator in Diamant hat in der Vergangenheit widersprüchliche Ergebnisse geliefert [43, 69]. Borverunreinigungen, die beim CVD-Herstellungsverfahren in die Probe gelangen können, haben trotz Schwefel-Dotierung zu p-Typ Verhalten von Diamant geführt [29]. Dies ist hier definitiv nicht der Fall. Doch eine Borkonzentration, die über der Angabe des Herstellers liegt, könnte die Effektivität der Schwefel-Dotierung senken. Es wird ebenfalls vermutet, dass erst beim Ausheizungsprozess der Wechsel des Ladungszustandes komplett stattfinden kann und der Effekt der Dotierung auf den Ladungszustand der Vakanzen vor dem Ausheizen nicht vollständig erfasst wurde. Beim Ausheizen können jedoch die Schwefel-Atome zusammen mit Wasserstoff, Kohlenstoff oder Vakanzen Komplexe bilden, sodass Donatoren wieder kompensiert werden [10, 52].

Die unterschiedlichen Ladungszustände der Vakanzen in den verschiedenen dotierten Flächen der Probe werden nun mit der Bildung der Farbzentren nach dem Ausheizen bei  $800^\circ\text{C}$  in Zusammenhang gebracht. Die Konfokalaufnahmen und Spektren der NV-Zentren zeigen, dass eine erhöhte Fluoreszenz in den mit Schwefel dotierten Flächen vorliegt als bei den mit Bor dotierten Flächen. Wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben ist die Fluoreszenz ein Maß für die erzielte Ausbeute der Farbzentren. Im Bor-dotierten Bereich, wo  $V^0$  stabilisiert wurde, ist die Bildung von Divakanzen ( $V_2$ ) und Vakanzkomplexen wahrscheinlicher als die Bildung von NV-Zentren [16]. Isolierte Vakanzen werden ab einer Temperatur von ca.  $600^\circ\text{C}$  mobil, Divakanzen bleiben jedoch bis mindestens  $1100^\circ\text{C}$  stabil [50, 81]. Eine Verringerung der Ausbeute durch eine B-Dotierung wird somit mit einer vermehrten Bildung von Vakanzkomplexen erklärt. In der höchsten Bor-Dotierung von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , wo die Bildung von Divakanzen durch die Coulomb-Abstoßung der gebildeten  $V^+$  vermindert wurde, ist eine ähnlich hohe NV-Ausbeute wie in der  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  S-Dotierung erreicht worden. Die Verbesserung der Ausbeute in der S-Dotierung ist der Tatsache geschuldet, dass die Ladungszustände der Defekte während des Ausheizungsprozesses die Bildung

von konkurrierenden Zentren unterbindet. Neben der Bildung von Vakanzkomplexen ist die Passivierung von Vakanz und NV-Zentren durch Wasserstoff einer der Hauptfaktoren, die zu einer Verringerung der Ausbeute führt [54, 55, 68, 75]. Defekte wie NVH<sup>-</sup> sind stabil bei Temperaturen von bis zu 1600 °C und wurden als effektive Elektronenfallen in Diamant identifiziert [16, 30]. Die Stickstoff- sowie Schwefelatome sind im positiven Ladungszustand, wo sie als Donatoren für umliegende Vakanz fungieren. Die vorhandenen Wasserstoffatome, die durch die CVD Herstellungsmethode in den Diamanten eingebracht wurden, werden jedoch im negativen Ladungszustand vermutet. In [32] wird suggeriert, dass Wasserstoff in n-Typ Materialien ein Akzeptorverhalten aufweist und für die umliegenden Donatoren kompensiert. Die häufigsten Ladungszustände während des Ausheizungsprozesses sind also N<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, V<sup>-</sup> und H<sup>-</sup>, was die Bildung von konkurrierenden Komplexen wie NVH, VH und V<sub>2</sub> vermindert und die Bildung von NV (insbesondere NV<sup>-</sup>) fördert.

In [54] wurde unter nahezu gleichen Versuchsbedingungen bei einer anderen Probe eine Ausbeute von 75 % in Schwefel-dotierten Diamant erzielt. Dort wurde jedoch eine vollständige Konversion von V<sup>0</sup> zu V<sup>-</sup> demonstriert, was in dieser Arbeit nicht reproduziert werden konnte. Der immer noch signifikante Anteil von V<sup>0</sup> führt dazu, dass bei dem Ausheizungsprozess bei 800 °C viele Vakanz für die Bildung von V<sub>2</sub>, VH und NVH verloren gehen und eine Ausbeute dieser Höhe nicht erreicht werden konnte. Eine ähnliche gute Verbesserung der Ausbeute auf 62,4 % konnte jedoch durch die Ko-Implantation im intrinsischen Bereich nachgewiesen werden. Schon in anderen Experimenten konnte die Ausbeute von NV-Zentren durch die Bestrahlung von Elektronen oder Protonen verbessert werden, was auf die erhöhte Entstehungsrate von Vakanz durch die Bestrahlung zurückzuführen ist [1, 4, 72]. Auch Kohlenstoff-Implantationen wurden in der Vergangenheit zur Verbesserung der NV-Ausbeute genutzt [58, 89]. Die stark erhöhte Ausbeute im 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> Spot in diesem Versuch wird also durch die massive Zunahme an Vakanz durch die Kohlenstoff-Implantation erklärt, wo das Fluoreszenz-Maximum der Streuung mit der Stickstoff-Implantation zusammenfällt (siehe Abb. 5.2). Es sei hier noch mal betont, dass in den dotierten Bereichen lediglich der Ladungszustand der vorhandenen Vakanz stabilisiert wird, während im ko-implantierten Bereich die Anzahl der Vakanz signifikant erhöht wird. Kohlenstoff ist hierfür besonders gut geeignet, da er einerseits keine Fremdatome in den Diamant einbringt, die mit der Bildung von NV konkurrieren, und andererseits durch seine geringe Masse bei höheren Fluenzen mehr isolierte V<sup>0</sup> erzeugt als schwerere Elemente [55].

Bei den GeV- und SiV-Zentren ist anhand Konfokalaufnahmen und Spektren die gleiche Tendenz bei der dotierungskorrelierten Bildung der Farbzentren zu sehen wie bei NV (siehe Abb. 5.16 und 5.17): In den S-Dotierungen ist eine erhöhte Fluoreszenz des jeweiligen Farbzentrums gegenüber den B-Dotierungen zu messen. Dementsprechend ist in den S-Dotierungen auch eine höhere Ausbeute als in den B-Dotierungen erzielt worden, wobei die relative Stärke des dotierungskorrelierten Effekts mit zunehmender Fluenz abnimmt. Die höchste Ausbeute ist wie bei NV jeweils im ko-implantierten Bereich bei der 1 × 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> Fluenz erreicht worden. Da das GeV-Zentrum zu den noch wenig untersuchten Farbzentren in Diamant gehört, sind bisher nur wenig veröffentlichte Zahlen zu

typischen Entstehungsraten bekannt. Bei einer Implantationsenergie von 35 kV und einer Dosis von 700 Germanium-Ionen wurde von einer Konversionsrate von 0,7 % berichtet [92]. Die im Vergleich dazu hohen Entstehungsraten, die hier gemessen wurden, werden mit der höheren Implantations-Energie von 80 kV begründet, wo mehr Vakanzen pro implantierten Ion entstanden sind. Da die Bildung von Farbzentren immer ein statistischer Prozess ist, korreliert die größere Anzahl an Vakanzen direkt mit der Bildungsrate von GeV.

Sowohl bei SiV als auch bei GeV scheint der dotierungskorrelierte Effekt auf die Ausbeute schwächer auszufallen als bei NV. Vergleicht man die niedrigst erzielte Ausbeute durch die B-Dotierung mit der höchsten Ausbeute durch die S-Dotierung bei den  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Fluenzen, liegt die Verbesserung der Ausbeute bei einem Faktor von 3,6 für NV, bei 2,3 für GeV und bei 2,8 für SiV. Ob die unterschiedliche Struktur im Kristallgitter von NV ( $C_{3v}$ -Symmetrie) und GeV/SiV ( $D_{3d}$ -Symmetrie) eine unterschiedliche starke Auswirkung der Dotierung auf die Ausbeute zur Folge hat, bleibt fragwürdig. Obwohl bei GeV und SiV zwei Vakanzen bei der Bildung des Farbzentrums beteiligt sind, werden Divakanzen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zur Bildung der Farbzentren beitragen, da beim Ausheizen hauptsächlich die Vakanzen beweglich sind, während die Fremdatome relativ unbeweglich bleiben [55]. Die Struktur von SiV und GeV, in der das Fremdatom auf einem Zwischengitterplatz zwischen zwei Vakanzen sitzt, ist mit schon gebildeten Divakanzen also schwer zu erreichen. Wären Divakanzen effizient an der Bildung dieser Farbzentren beteiligt, müsste ihre Ausbeute im Bor-dotierten Bereich gegenüber dem intrinsischen Bereich auch deutlich höher sein, da ein Großteil der  $V^0$  beim Ausheizen an  $V_2$  verloren geht [50].

In den NV-Spektren lässt sich unabhängig von der Ausbeute der Einfluss der Dotierung auf den Ladungszustand von NV analysieren: In Abbildung 5.14 ist eine klare Verschiebung des Spektrums zu  $NV^0$  in der B-Dotierung zu sehen. Dies ist ein weiterer Hinweis für die Stabilisierung von  $V^0$  durch die B-Dotierung. Anschaulich wird dies bei dem Verhältnis von  $NV^-/NV^0$ , welches in der S-Dotierung durchschnittlich bei 86 % liegt, während sich in der B-Dotierung lediglich ca. 26 % der NV-Zentren im negativen Ladungszustand befinden (siehe Abb. 5.14c). Im nicht dotierten Bereich der Probe liegt der durchschnittliche  $NV^-$ -Anteil bei 79 %. Mit steigender Ionen-Fluenz steigt der  $NV^-$ -Anteil in der B-Dotierung an, da das Verhältnis von Akzeptoren zu Vakanzen abnimmt und somit der Effekt der Dotierung geschwächt wird. Die Stabilisierung von  $NV^-$  in der S-Dotierung kann neben dem erhöhten  $NV^-$ -Anteil der Implantationen auch in den Hintergrundspektren festgestellt werden, wo das charakteristische Spektrum von  $NV^-$  in der S-Dotierung sichtbar ist (siehe Abb. 5.15). Durch den ersten Ausheizungsprozess von 1200 °C sind in der Probe Vakanzen entstanden, welche im Normalfall instabil sind und wieder mit dem Kristall rekombinieren. Entsteht eine Vakanz in der Nähe eines Fremdatoms, können sich Defekte wie NV oder VH bilden. Der Großteil der NV-Zentren wird bei diesen Temperaturen jedoch durch Wasserstoff passiviert [54]. Die Tatsache, dass nur in der S-Dotierung  $NV^-$  zu sehen ist, stützt die These, dass durch eine n-Dotierung von Diamant die Bildung von VH und NVH vermindert wird und  $NV^-$  erhalten bleibt.

Bei den SiV- und GeV-Spektren ist keine Verschiebung der Spektren aufgrund der Dotierung festzustellen (siehe Abb. 5.16c bzw. 5.17d). Es ist noch nicht eindeutig geklärt, ob es sich bei dem 640 nm Peak in den GeV-Spektren tatsächlich um die ZPL von GeV<sup>0</sup> handelt, oder ob es nur ein Defekt ist, bei dem Germanium involviert ist [8]. Dass keine Verschiebung der GeV-Spektren durch die Bor-Dotierung zu sehen ist, könnte gegen eine Zuschreibung des Peaks zu GeV<sup>0</sup> sprechen.

Die ZPL von SiV<sup>0</sup> liegt bei einer Wellenlänge von 946 nm im infraroten Spektralbereich [67] und wurde mit dem Konfokalmikroskop nicht aufgenommen. Die Bildung von SiV<sup>0</sup> konnte also nicht nachvollzogen werden und wurde deswegen auch nicht bei der Berechnung der Ausbeute berücksichtigt. Es wird allerdings vermutet, dass die SiV<sup>0</sup>-Fluoreszenz im Bor-dotierten Bereich hoch sein wird, da die SiV<sup>-</sup>-Fluoreszenz in den gemessenen Spektren sehr schwach ist und dort V<sup>0</sup> stabilisiert wurde. Die große Differenz in den Wellenlängen der ZPLs von SiV<sup>-</sup> und SiV<sup>0</sup> macht es plausibel, dass keine Verschiebung der Spektren durch eine Dotierung messbar ist.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Bildungsverhalten von Vakanzen und Farbzentren in dotiertem Diamant untersucht. Hierzu wurde eine Diamantprobe zuerst mit Bor und Schwefel verschiedener Konzentrationen dotiert und anschließend die Elemente Stickstoff, Silizium und Germanium per Ionenbeschuss mit drei verschiedenen Fluenzen implantiert. Zur Bildung der Farbzentren wurde die Probe bei 800 °C für vier Stunden ausgeheizt. Die Probe wurde mit einem Konfokalmikroskop der Universität Leipzig untersucht, mit dem sowohl Konfokalaufnahmen als auch Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden.

Es wurde nachgewiesen, dass die Bildungsrate bei allen drei untersuchten Farbzentren NV, SiV und GeV von der Dotierung ihrer Umgebung abhängig ist. Der stärkste Effekt zeigte sich hier bei dem NV-Zentrum, wo eine mindestens zwei- bis dreifache Verbesserung der Ausbeute gegenüber dem intrinsischen Bereich durch die Schwefel-Dotierung und eine bis zu sechsfache Verbesserung gegenüber den Bor-dotierten Bereichen gemessen wurde. Bei den SiV- und GeV-Zentren ist ebenfalls eine Verbesserung der Ausbeute in der Schwefel-Dotierung zu messen, allerdings mit einer geringeren Stärke als bei NV. Hier könnten Experimente mit geringeren Implantationsdosen und höheren Ausheiztemperaturen zu verbesserten Ergebnissen führen. Erklärt wird die verbesserte Ausbeute mit dem Einfluss der Dotierung auf die Ladungszustände von Wasserstoff und mit den Vakanzen, welche sich in der Schwefel-Dotierung vermehrt im negativen Ladungszustand befinden und so aufgrund der Coulomb-Abstoßung untereinander keine Komplexe bilden, die mit der Bildung der Farbzentren konkurrieren. In den Bor-Dotierungen wurde gegenüber den Schwefel-Dotierungen eine Stabilisierung neutraler Vakanzen festgestellt, hier wurde die Bildung von Vakanzenkomplexen beim Ausheizen begünstigt. Bei den NV-Zentren konnte jedoch ab einer Akzeptordichte von etwa  $[N_a] \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wie bei der Schwefel-Dotierung eine Verringerung neutraler Vakanzen und eine verbesserte Ausbeute gemessen werden. Hier werden die Vakanzen im positiven Ladungszustand vermutet, welche ebenfalls keine Divakanzen beim Ausheizen bilden. Weiterhin wurde die Stabilisierung von  $NV^-$  in der Schwefel-Dotierung, sowie die Stabilisierung von  $NV^0$  in der Bor-Dotierung anhand der Spektren nachgewiesen.

Wegen einer Ko-Implantation von Kohlenstoff im intrinsischen Bereich der Probe konnte ebenfalls eine mehr als achtfache Verbesserung der Ausbeute von 7,6 % auf 62,4 % für NV erreicht werden. Ein zukünftiges Experiment könnte Ko-Implantation und Dotierung kombinieren, um noch höhere Ausbeuten zu erzielen und damit der deterministischen Herstellung von Farbzentren einen Schritt näher zu kommen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Victor M Acosta, Erik Bauch, Micah P Ledbetter, Charles Santori, K-MC Fu, Paul E Barclay, Raymond G Beausoleil, H elo ise Linget, Jean Francois Roch, Francois Treussart, et al. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. *Physical Review B*, 80(11):115202, 2009. 6
- [2] VM Acosta, C Santori, A Faraon, Z Huang, K-MC Fu, A Stacey, DA Simpson, K Ganesan, S Tomljenovic-Hanic, AD Greentree, et al. Dynamic stabilization of the optical resonances of single nitrogen-vacancy centers in diamond. *Physical review letters*, 108(20):206401, 2012. 2.2.2
- [3] Nir Bar-Gill, Linh M Pham, Andrejs Jarmola, Dmitry Budker, and Ronald L Walsworth. Solid-state electronic spin coherence time approaching one second. *Nature communications*, 4(1):1–6, 2013. 2.2.2
- [4] S Becker, N Raatz, R John, J Meijer, et al. Nitrogen implantation with a scanning electron microscope. *Scientific reports*, 8(1):1–6, 2018. 6
- [5] Katja Beha. *Einzelne Farbzentren in Diamant: Grundlegende physikalische Eigenschaften, Nanophotonik und Quantenoptik*. PhD thesis, München: Dr. Hut, 2012. 2.6, 2.2.2
- [6] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, André Villing, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Single photon quantum cryptography. *Physical review letters*, 89(18):187901, 2002. 1
- [7] Louis-S Bouchard, Victor M Acosta, Erik Bauch, and Dmitry Budker. Detection of the meissner effect with a diamond magnetometer. *New Journal of Physics*, 13(2):025017, 2011. 1
- [8] Kerem Bray, Blake Regan, Aleksandra Trycz, Rodolfo Previdi, Gediminas Seniutinas, Kumaravelu Ganesan, Mehran Kianinia, Sejeong Kim, and Igor Aharonovich. Single crystal diamond membranes and photonic resonators containing germanium vacancy color centers. *ACS Photonics*, 5(12):4817–4822, 2018. 2.2.2, 6
- [9] Rosa Brouri, Alexios Beveratos, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Optics letters*, 25(17):1294–1296, 2000. 1, 2.2.2

- [10] GD Cheng, Q Huang, YH Shen, HF Huang, and L Yan. Theory of sulfur-vacancy defect in diamond: a comparable nv- 1 isoelectronic center. *Optik*, 136:151–156, 2017. 6
- [11] CD Clark, PJ Dean, and PV Harris. Intrinsic edge absorption in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 277(1370):312–329, 1964. 2.1.2
- [12] Alan T Collins. The fermi level in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(14):3743, 2002. 6
- [13] S Dannefaer. Defects in diamond. *physica status solidi c*, 4(10):3605–3613, 2007.
- [14] Gordon Davies. Dynamic jahn-teller distortions at trigonal optical centres in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(13):2551, 1979. 2.2.2
- [15] Felipe Fávoro De Oliveira, Denis Antonov, Ya Wang, Philipp Neumann, Seyed Ali Momenzadeh, Timo Häußermann, Alberto Pasquarelli, Andrej Denisenko, and Jörg Wrachtrup. Tailoring spin defects in diamond by lattice charging. *Nature communications*, 8(1):1–8, 2017. 2.2.2, 6
- [16] Peter Deák, Bálint Aradi, Moloud Kaviani, Thomas Frauenheim, and Adam Gali. Formation of nv centers in diamond: A theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects. *Physical Review B*, 89(7):075203, 2014. 6
- [17] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2010. 2.1.1, 2.2, 2.2, 2.9
- [18] UFS D’Haenens-Johansson, AM Edmonds, BL Green, ME Newton, G Davies, PM Martineau, RUA Khan, and DJ Twitchen. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. *Physical Review B*, 84(24):245208, 2011. 2.2.2, 5.3.5
- [19] Marcus W Doherty, Neil B Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd CL Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1):1–45, 2013. 2.7
- [20] Florian Dolde, Helmut Fedder, Marcus W Doherty, Tobias Nöbauer, Florian Rempp, Gopalakrishnan Balasubramanian, Thomas Wolf, Friedemann Reinhard, Lloyd CL Hollenberg, Fedor Jelezko, et al. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nature Physics*, 7(6):459–463, 2011. 1
- [21] Florian Dolde, Ingmar Jakobi, Boris Naydenov, Nan Zhao, Sebastien Pezzagna, Christina Trautmann, Jan Meijer, Philipp Neumann, Fedor Jelezko, and Jörg Wrachtrup. Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond. *Nature Physics*, 9(3):139–143, 2013. 1



- [22] Mikhail Dyakonov. When will useful quantum computers be constructed? not in the foreseeable future, this physicist argues. here's why: The case against: Quantum computing. *IEEE Spectrum*, 56(3):24–29, 2019. 1
- [23] De Beers Group (Hrsg.) Element Six Technologies. *The Element Six CVD Diamond Handbook*. De Beers Group, 2016. 4.1
- [24] Ruffin E. Evans, Alp Sipahigil, Denis D. Sukachev, Alexander S. Zibrov, and Mikhail D. Lukin. Narrow-linewidth homogeneous optical emitters in diamond nanostructures via silicon ion implantation. *Physical Review Applied*, 5(4):044010, 2016. 2.2.2
- [25] Solveig Felton, AM Edmonds, Mark E Newton, PM Martineau, D Fisher, and DJ Twitchen. Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond. *Physical Review B*, 77(8):081201, 2008. 2.2.2
- [26] Richard P Feynman. Simulating physics with computers. *Int. J. Theor. Phys*, 21(6/7), 1999. 1
- [27] John Edwin Field. *The properties of natural and synthetic diamond*. Academic Press, 1992. 2.1.1
- [28] T Gaebel, M Domhan, C Wittmann, I Popa, F Jelezko, J Rabeau, A Greentree, S Praver, E Trajkov, Philip R Hemmer, et al. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Applied Physics B*, 82(2):243–246, 2006. 2.2.2
- [29] JA Garrido, CE Nebel, M Stutzmann, E Gheeraert, N Casanova, and E Bustarret. Electrical and optical measurements of cvd diamond doped with sulfur. *Physical Review B*, 65(16):165409, 2002. 6
- [30] Claire Glover, ME Newton, P Martineau, DJ Twitchen, and JM Baker. Hydrogen incorporation in diamond: The nitrogen-vacancy-hydrogen complex. *Physical review letters*, 90(18):185507, 2003. 6
- [31] Claire Glover, ME Newton, PM Martineau, Samantha Quinn, and DJ Twitchen. Hydrogen incorporation in diamond: The vacancy-hydrogen complex. *Physical review letters*, 92(13):135502, 2004. 2.2.2
- [32] Jonathan P Goss. Theory of hydrogen in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(17):R551, 2003. 6
- [33] Andrew D Greentree, Barbara A Fairchild, Faruque M Hossain, and Steven Praver. Diamond integrated quantum photonics. *Materials Today*, 11(9):22–31, 2008. 2.2.2
- [34] Rudolf Gross and Achim Marx. *Festkörperphysik*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018. 2.1.1, 2.1, 2.4, 2.2, 2.5, 2.2.1

- [35] Bernhard Grotz, Moritz V Hauf, Markus Dankerl, Boris Naydenov, Sébastien Pezagna, Jan Meijer, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, Martin Stutzmann, Friedemann Reinhard, et al. Charge state manipulation of qubits in diamond. *Nature communications*, 3(1):1–6, 2012. 2.2.2
- [36] A Gruber, A Dräbenstedt, C Tietz, L Fleury, J Wrachtrup, and C Von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, 1997. 1, 2.2.2
- [37] Marius Grundmann. *Physics of semiconductors*, volume 11. Springer, 2010. 2.2, 2.2.2
- [38] Sungkun Hong, Michael S Grinolds, Linh M Pham, David Le Sage, Lan Luan, Ronald L Walsworth, and Amir Yacoby. Nanoscale magnetometry with nv centers in diamond. *MRS bulletin*, 38(2):155–161, 2013. 1
- [39] Takayuki Iwasaki, Fumitaka Ishibashi, Yoshiyuki Miyamoto, Yuki Doi, Satoshi Kobayashi, Takehide Miyazaki, Kosuke Tahara, Kay D. Jahnke, Lachlan J. Rogers, Boris Naydenov, et al. Germanium-vacancy single color centers in diamond. *Scientific reports*, 5:12882, 2015. 1, 2.8, 2.2.2
- [40] Kay D Jahnke, Alp Sipahigil, Jan M Binder, Marcus W Doherty, Mathias Metsch, Lachlan J Rogers, Neil B Manson, Mikhail D Lukin, and Fedor Jelezko. Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond. *New Journal of Physics*, 17(4):043011, 2015. 2.2.2
- [41] Fedor Jelezko, T Gaebel, I Popa, M Domhan, A Gruber, and Jorg Wrachtrup. Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate. *Physical Review Letters*, 93(13):130501, 2004. 1
- [42] Dipl-Math Roger John. Elektrostatische beeinflussung des ladungszustandes von nv-zentren in diamant. 2014. 3.2
- [43] R Kalish, C Uzan-Saguy, R Walker, and S Praver. Electrically active sulfur-defect complexes in sulfur implanted diamond. *Journal of applied physics*, 94(6):3923–3930, 2003. 6
- [44] TA Kennedy, JS Colton, JE Butler, RC Linares, and PJ Doering. Long coherence times at 300 k for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 83(20):4190–4192, 2003. 2.2.2, 2.2.2
- [45] JK Kirui, JA Van Wyk, and MJR Hoch. ESR studies of the negative divacancy in irradiated type-I diamonds. *Diamond and related materials*, 8(8-9):1569–1571, 1999.

- [46] JK Kirui, JA Van Wyk, and MJR Hoch. Dynamics of negatively charged divacancies in neutron irradiated type Ib diamond. *Diamond and related materials*, 39:78–81, 2013.
- [47] Satoshi Koizumi, Tokuyuki Teraji, and Hisao Kanda. Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6):935–940, 2000. 2.2.1
- [48] Georg Kucsko, Peter C Maurer, Norman Ying Yao, MICHAEL Kubo, Hyun Jong Noh, Po Kam Lo, Hongkun Park, and Mikhail D Lukin. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature*, 500(7460):54–58, 2013. 1
- [49] Christian Kurtsiefer, Sonja Mayer, Patrick Zarda, and Harald Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Physical review letters*, 85(2):290, 2000. 1, 2.2.2
- [50] M. A. Lea-wilsonf, Jenifer N. Lomer, and J. A. van Wyk. Electron spin resonance of the r4/w6 defect in irradiated diamond. *Philosophical Magazine B*, 72(1):81–89, 1995. 2.2.2, 6
- [51] R Locher, C Wild, N Herres, D Behr, and P Koidl. Nitrogen stabilized; 100 $\mu$  texture in chemical vapor deposited diamond films. *Applied physics letters*, 65(1):34–36, 1994. 5.1.2
- [52] EB Lombardi, Alison Mainwood, and K Osuch. Interaction of hydrogen with boron, phosphorus, and sulfur in diamond. *Physical Review B*, 70(20):205201, 2004. 6
- [53] JoHoNo Loubser and JoA van Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports on Progress in Physics*, 41(8):1201, 1978. 2.2.2
- [54] Tobias Lühmann, Roger John, Ralf Wunderlich, Jan Meijer, and Sébastien Pezzagna. Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond. *Nature communications*, 10(1):1–9, 2019. 1, 2.2.1, 2.2.2, 2.2.2, 5.3.3, 5.3.5, 6
- [55] Tobias Lühmann, Nicole Raatz, Roger John, Margarita Lesik, Jasper Rödiger, Marc Portail, Dominik Wildanger, Felix Kleißler, Kai Nordlund, Alexander Zaitsev, et al. Screening and engineering of colour centres in diamond. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(48):483002, 2018. 1, 2.2.2, 5.2, 5.1.2, 5.3.3, 6
- [56] J Meijer, B Burchard, M Domhan, C Wittmann, Torsten Gaebel, I Popa, F Jelezko, and J Wrachtrup. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, 87(26):261909, 2005. 2.2.2, 3.1.2, 5.3.3
- [57] J Meijer, S Pezzagna, T Vogel, B Burchard, HH Bukow, IW Rangelow, Y Sarov, H Wiggers, I Plümel, Fedor Jelezko, et al. Towards the implanting of ions and positioning of nanoparticles with nm spatial resolution. *Applied Physics A*, 91(4):567–571, 2008. 1, 2.2.2

- [58] Boris Naydenov, V Richter, Johannes Beck, Matthias Steiner, Philipp Neumann, Gopalakrishnan Balasubramanian, Jocelyn Achard, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Rafi Kalish. Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 96(16):163108, 2010. 5.1.1, 6
- [59] Elke Neu, David Steinmetz, Janine Riedrich-Möller, Stefan Gsell, Martin Fischer, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. *New Journal of Physics*, 13(2):025012, 2011. 2.2.2
- [60] JO Orwa, C Santori, KMC Fu, B Gibson, D Simpson, I Aharonovich, A Stacey, A Cimmino, P Balog, M Markham, et al. Engineering of nitrogen-vacancy color centers in high purity diamond by ion implantation and annealing. *Journal of applied physics*, 109(8):083530, 2011. 2.2.2
- [61] S Pezzagna, B Naydenov, F Jelezko, J Wrachtrup, and J Meijer. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond. *New Journal of Physics*, 12(6):065017, 2010. 1, 2.2.2, 5.2, 5.3.3
- [62] N. Raatz. Einzelionenimplantation mit hoher lateraler auflösung. 2014. 3.4
- [63] Lachlan J Rogers, Kay D Jahnke, Tokuyuki Teraji, Luca Marseglia, Christoph Müller, Boris Naydenov, Hardy Schauffert, Christine Kranz, Junichi Isoya, Liam P McGuinness, et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state. *Nature communications*, 5(1):1–6, 2014. 1, 2.2.2, 2.2.2
- [64] LJ Rogers, S Armstrong, MJ Sellars, and NB Manson. Infrared emission of the nv centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies. *New Journal of Physics*, 10(10):103024, 2008. 2.2.2
- [65] L Rondin, G Dantelle, A Slablab, F Grosshans, F Treussart, P Bergonzo, S Peruchas, T Gacoin, M Chaigneau, H-C Chang, et al. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. *Physical Review B*, 82(11):115449, 2010. 2.7, 5.3.3
- [66] Loïc Rondin, Jean-Philippe Tetienne, Thomas Hingant, Jean-François Roch, Patrick Maletinsky, and Vincent Jacques. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond. *Reports on progress in physics*, 77(5):056503, 2014. 1
- [67] Brendon C. Rose, Ding Huang, Zi-Huai Zhang, Paul Stevenson, Alexei M. Tyryshkin, Sorawis Sangtawesin, Srikanth Srinivasan, Lorne Loudin, Matthew L. Markham, Andrew M. Edmonds, et al. Observation of an environmentally insensitive solid-state spin defect in diamond. *Science*, 361(6397):60–63, 2018. 2.2.2, 6
- [68] C Saguy, C Cytermann, B Fizeer, V Richter, Y Avigal, N Moriya, R Kalish, B Mathieu, and A Deneuve. Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds. *Diamond and related materials*, 12(3-7):623–631, 2003. 6

- [69] Isao Sakaguchi, N Mikka, Yuko Kikuchi, Eiji Yasu, Hajime Haneda, Toshimitsu Suzuki, Toshihiro Ando, et al. Sulfur: A donor dopant for n-type diamond semiconductors. *Physical Review B*, 60(4):R2139, 1999. 6
- [70] MN Sapozhnikov. Zero-phonon transitions in the optical spectra of impurity molecular crystals. *physica status solidi (b)*, 75(1):11–51, 1976. 2.2.2
- [71] Tim Schröder, Matthew E Trusheim, Michael Walsh, Luozhou Li, Jiabao Zheng, Marco Schukraft, Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Denis D Sukachev, Christian T Nguyen, et al. Scalable focused ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures. *Nature communications*, 8(1):1–7, 2017. 5.3.5
- [72] Julian Schwartz, Shaul Aloni, D Frank Ogletree, and Thomas Schenkel. Effects of low-energy electron irradiation on formation of nitrogen–vacancy centers in single-crystal diamond. *New Journal of Physics*, 14(4):043024, 2012. 2.2.2, 6
- [73] Petr Siyushev, Mathias H Metsch, Aroosa Ijaz, Jan M Binder, Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Christian T Nguyen, Mikhail D Lukin, et al. Optical and microwave control of germanium-vacancy center spins in diamond. *Physical Review B*, 96(8):081201, 2017. 2.2.2
- [74] R Staacke. Magnetometrie nicht klassischer leitungsmechanismen in amorphen halbleitern mit hilfe einzelner nv-zentren. *Masterarbeit, Universität Leipzig*, 2015. 2.3, 3.1, 3.3
- [75] A Stacey, TJ Karle, LP McGuinness, BC Gibson, K Ganesan, S Tomljenovic-Hanic, AD Greentree, A Hoffman, RG Beausoleil, and S Praver. Depletion of nitrogen-vacancy color centers in diamond via hydrogen passivation. *Applied Physics Letters*, 100(7):071902, 2012. 2.2.2, 6
- [76] JW Steeds, SJ Charles, J Davies, and I Griffin. Photoluminescence microscopy of tem irradiated diamond. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6):397–403, 2000. 2.2.2
- [77] A Marshall Stoneham, Anthony Henry Harker, and Gavin W Morley. Could one make a diamond-based quantum computer? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(36):364222, 2009. 1
- [78] Chun-Hsu Su, Andrew D Greentree, and Lloyd CL Hollenberg. High-performance diamond-based single-photon sources for quantum communication. *Physical Review A*, 80(5):052308, 2009. 2.2.2
- [79] Syuto Tamura, Godai Koike, Akira Komatsubara, Tokuyuki Teraji, Shinobu Onoda, Liam P McGuinness, Lachlan Rogers, Boris Naydenov, E Wu, Liu Yan, et al. Array of bright silicon-vacancy centers in diamond fabricated by low-energy focused ion beam implantation. *Applied Physics Express*, 7(11):115201, 2014.

- [80] DM Toyli, DJ Christle, A Alkauskas, BB Buckley, CG Van de Walle, and DD Awschalom. Measurement and control of single nitrogen-vacancy center spins above 600 k. *Physical Review X*, 2(3):031001, 2012. 1
- [81] DJ Twitchen, ME Newton, JM Baker, TR Anthony, and WF Banholzer. Electron-paramagnetic-resonance measurements on the divacancy defect center r 4/w 6 in diamond. *Physical Review B*, 59(20):12900, 1999. 6
- [82] C Uzan-Saguy, C Cytermann, R Brener, V Richter, M Shaanan, and R Kalish. Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond. *Applied Physics Letters*, 67(9):1194–1196, 1995. 2.2.2, 5.1.1, 5.2
- [83] G Waldherr, P Neumann, Susana F Huelga, Fedor Jelezko, and J Wrachtrup. Violation of a temporal bell inequality for single spins in a diamond defect center. *Physical Review Letters*, 107(9):090401, 2011. 1
- [84] John Walker. Optical absorption and luminescence in diamond. *Reports on progress in physics*, 42(10):1605, 1979. 2.6, 2.2.2
- [85] Chunlang Wang, Christian Kurtsiefer, Harald Weinfurter, and Bernd Burchard. Single photon emission from siv centres in diamond produced by ion implantation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(1):37, 2005. 1
- [86] Robert H Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3):427, 1996. 3.2, 3.2
- [87] JR Weber, WF Koehl, JB Varley, A Janotti, BB Buckley, CG Van de Walle, and David D Awschalom. Quantum computing with defects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(19):8513–8518, 2010. 2.2.2
- [88] T Yamamoto, T Umeda, K Watanabe, S Onoda, ML Markham, DJ Twitchen, B Naydenov, LP McGuinness, T Teraji, S Koizumi, et al. Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing. *Physical Review B*, 88(7):075206, 2013. 2.2.2
- [89] Takashi Yamamoto, Christoph Müller, Liam P McGuinness, Tokuyuki Teraji, Boris Naydenov, Shinobu Onoda, Takeshi Ohshima, Jörg Wrachtrup, Fedor Jelezko, and Junichi Isoya. Strongly coupled diamond spin qubits by molecular nitrogen implantation. *Physical Review B*, 88(20):201201, 2013. 5.1.1, 6
- [90] Alexander M Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook*. Springer Science & Business Media, 2013. 2.1.3, 2.1.4, 2.2.2, 5.2, 6
- [91] Nan Zhao, Jian-Liang Hu, Sai-Wah Ho, Jones TK Wan, and RB Liu. Atomic-scale magnetometry of distant nuclear spin clusters via nitrogen-vacancy spin in diamond. *Nature nanotechnology*, 6(4):242, 2011. 1, 2.2.2

- [92] Yu Zhou, Zhao Mu, Giorgio Adamo, Sven Bauerdick, Axel Rudzinski, Igor Aharonovich, and Wei-bo Gao. Direct writing of single germanium vacancy center arrays in diamond. *New Journal of Physics*, 20(12):125004, 2018. 2.8, 6
- [93] James F Ziegler, Matthias D Ziegler, and Jochen P Biersack. Srim—the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1818–1823, 2010. 4.2





# Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Meijer für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe danken. Besonderer Dank geht hier an Tobias Lühmann, der mit viel Geduld und Expertise immer für mich Zeit hatte, um mich in Geräte einzuarbeiten, meine Fragen zu beantworten oder Ratschläge zur Lösung meiner Probleme zu erteilen. Weiterer Dank für Unterstützung und Hilfe gehen an Ralf Wunderlich und Robert Staacke aus der Arbeitsgruppe. Zu guter Letzt danke ich Pauline und meiner Mutter für das Korrekturlesen sowie meinen MitbewohnerInnen für den vielen geteilten Kaffee.



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, wobei ich alle wörtlichen und sinn-  
gemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen  
Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Leipzig, den

Vincent Backöfer