

Untersuchung zur Erzeugung von H3-Zentren durch thermische Behandlung

Bachelorarbeit eingereicht von **Johannes Engel**

am 22.09.2020

Matrikelnummer: 3748151

Betreuer: Robert Staacke

Erstgutachter: Prof. Dr. Jan Meijer

Zweitgutachter: Dr. Sébastien Pezzagna

Universität Leipzig

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

Abteilung für angewandte Quantensysteme

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalischer Hintergrund	3
2.1	Diamant	3
2.1.1	Aufbau und Defekte	3
2.1.2	Bestrahlung von Diamanten	12
2.1.3	Entstehung und Zerfall von Stickstoffdefektzentren	13
2.2	Absorptionsspektroskopie	14
2.2.1	FTIR-Spektroskopie von Diamant	14
2.2.2	UV-VIS-NIR-Spektroskopie von Diamant	19
3	Methoden und Geräte	21
3.1	Vakuumofen	21
3.2	Elektronenbeschleuniger	22
3.3	UV-VIS-NIR-Spektrometer	23
3.4	FTIR-Spektrometer	24
4	Ergebnisse und Diskussion	26
4.1	Vor dem Bestrahlen geheizte Proben	30
4.2	Nach dem Bestrahlen geheizte Proben	41
4.3	Vergleich und Diskussion	54
5	Zusammenfassung und Ausblick	58
	Danksagung	67
	Selbstständigkeitserklärung	68

Kapitel 1

Einleitung

Farbzentren in Diamanten erregen seit Jahrzehnten großes wissenschaftliches Interesse. Ihre Robustheit sowie einzigartige optische Eigenschaften ermöglichen eine Vielzahl von Anwendungen. Der bekannteste und bisher am besten erforschte Vertreter ist das sogenannte Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (englisch *Nitrogen-Vacancy-Center* auch oft als NV-Zentrum/*-Center* abgekürzt), welches Lumineszenz im roten Spektralbereich zeigt [1]. Ein weiteres Farbzentrum, das immer mehr Beachtung findet, ist das H3-Zentrum [2–5]. Beide bestehen aus Komplexen von Stickstoffatomen, sowie Fehlstellen im Diamantgitter [6, 7]. Die Lumineszenz dieser Zentren kann für eine Vielzahl bildgebender Verfahren vor allem im Bereich der Biologie genutzt werden [3, 8–10]. Das NV-Zentrum besitzt zudem außergewöhnliche quantenmechanische Eigenschaften, die es ermöglichen mit Hilfe von gezielter Anregung sowohl den Spinzustand zu beeinflussen [11] als auch verschiedene physikalische Größen wie z.B. Magnetfeldstärken zu messen [12]. Dies ermöglicht unter anderem den Einsatz als Quantenbit oder als Sensor mit atomarer Auflösung.

Für alle genannten Anwendungen ist es essentiell, eine Möglichkeit zu haben die Konzentration an gewünschten sowie ungewollten Farb- und Defektzentren im Diamant gezielt beeinflussen zu können. So verringert zum Beispiel eine hohe Konzentration an A-Zentren (zwei nebeneinander angeordnete Stickstoffatome im Diamantgitter) die Lumineszenz von H3-Zentren [13]. Ein weiteres Beispiel ist die Verbesserung der Spinkohärenzzeit von als Quantenbit verwendeten NV-Zentren durch Verringerung der Anzahl umgebender Defekte [14].

Für Sensorikanwendungen in Umgebungen mit sich ständig ändernden Beleuchtungsverhältnissen kann es allerdings auch von Vorteil sein, wenn NV- und H3-Zentren im gleichen Diamanten vorliegen. So kann durch einen Vergleich der Lumineszenz im entsprechenden Spektralbereich beider Farbzentren eine Selbstkalibration durchgeführt werden, da nur die Intensität des NV-Zentrums von den zu messenden Größen moduliert wird [15].

Auch für die Herstellung von farbigen Schmucksteinen ist die Beeinflussung der Defektkonzentrationen essentiell [16].

In den letzten 10 Jahren wurden große Anstrengungen unternommen die Erzeugungseffizienz von NV-Zentren zu verbessern [17–19]. Auch zur Erzeugung von H3-Zentren gab es

bereits einige Untersuchungen. Diese beschäftigten sich zum Großteil mit der gezielten Erzeugung von H3-Zentren in Mikrodiamanten, da diese durch ihre Größe, Biokompatibilität und die Möglichkeit zur funktionellen Oberflächenmodifikation als lumineszierende Markierungen von Wirkstoffen, DNA oder Antikörpern für Untersuchungen in der Medikamenten- oder Krebsforschung dienen können [20–23]. Es wurde gezeigt, wie man in Mikrodiamanten vom Typ 1aA durch Bestrahlung mit Ionen und anschließendes Heizen effektiv H3-Zentren herstellen kann [10]. Ebenso gelang dies durch Verwendung von sogenanntem RTA (englisch *Rapid Thermal Annealing*), bei dem bestrahlte Mikrodiamanten vom Typ 1b innerhalb weniger Minuten auf sehr hohe Temperaturen erhitzt und wieder abgekühlt werden [5].

Die jeweiligen Parameter zur Herstellung der gewünschten Defekte sind jedoch stark vom Stickstoffgehalt, der Herstellungsmethode sowie von der Größe der Diamanten abhängig [24, 25].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Produktion von H3-Zentren im Zusammenspiel mit der Entstehung und dem Zerfall von anderen Stickstoffzentren in Diamanten mit Abmaßen im Millimeterbereich untersucht werden. Insbesondere soll versucht werden eine Methode zu finden, um sowohl H3- als auch NV-Zentren in Koexistenz zu erzeugen ohne auf das RTA-Verfahren angewiesen zu sein. Wie zuvor beschrieben, könnten solche Diamanten für selbstkalibrierende Sensoren verwendet werden.

Für diese Untersuchungen wurden im HPHT-Verfahren (englisch *High Pressure High Temperature*) hergestellte Diamanten vom Typ 1b, also mit einem großen Gehalt an isolierten Stickstoffatomen, mit Hilfe eines Elektronenbeschleunigers bestrahlt und bei 1600°C Wärmebehandelt. Um etwas über die Defektzentrenkonzentrationen und deren Veränderung zu erfahren, wurden die Diamantproben nach jedem Arbeitsschritt mithilfe von Absorptionsmessungen im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich untersucht.

Bevor in Kapitel 4 auf die Ergebnisse dieser Untersuchung eingegangen wird, soll in den vorangehenden Kapiteln erst ein Überblick über die zugrundeliegende Theorie, sowie die verwendeten Geräte gegeben werden. Am Ende der Arbeit folgt eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf mögliche weiterführende Forschung.

Kapitel 2

Physikalischer Hintergrund

2.1 Diamant

Das Element Kohlenstoff existiert in verschiedenen Allotropen (Formen des selben Elementes mit Unterschieden in ihrem strukturellen Aufbau). Als wichtigste seien Graphit, Graphen und Diamant genannt, welche, obwohl sie aus den gleichen Grundbausteinen bestehen, sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über den allgemeinen Aufbau von Diamanten gegeben, anhand dessen sich einige der herausragenden Eigenschaften wie große Härte und Wärmeleitfähigkeit sowie optische Transparenz erklären lassen. Darauf folgt ein genauerer Blick auf Defekte im Diamantgitter und im speziellen Komplexe aus Stickstoff und Fehlstellen, deren Erzeugung im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet wird.

2.1.1 Aufbau und Defekte

Gitterstruktur des Diamanten

Der Diamant ist namensgebend für die Diamantstruktur, da er das erste Material ist, welchem diese Struktur zugeordnet werden konnte. Doch auch viele weitere Beispiele von Elementen welche (in den entsprechenden Phasen) diesen Aufbau besitzen sind bekannt, unter anderem die Halbleiter Silizium und Germanium.

Die Diamantstruktur besteht aus einem fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis. Wobei die primitive Einheitszelle aus zwei Kohlenstoffatomen an den Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ besteht [26] (siehe Abbildung 2.1). Sie gehört zur Raumgruppe O_h^7 bzw. $Fd\bar{3}m$. Die Gitterkonstante, also die Kantenlänge der konventionellen Elementarzelle, beträgt $3,57 \text{ \AA}$ [26].

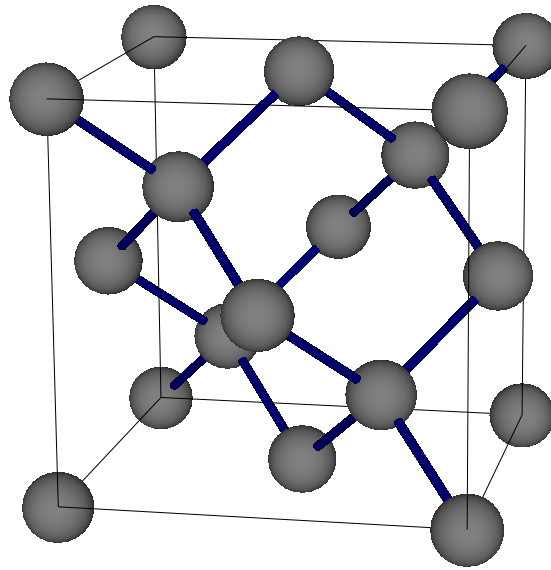


Abbildung 2.1: Gitterstruktur von Diamant (erstellt mit [27])

Wie bereits erwähnt bildet Kohlenstoff verschiedene Allotrope wie Diamant oder Graphit. Diese unterscheiden sich in der Art der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Wie alle Elemente der 4. Hauptgruppe besitzt auch Kohlenstoff vier Außenelektronen, von denen zwei im äußeren s-Orbital gepaart und zwei in unterschiedlichen p-Orbitalen ungepaart vorliegen. Die genaue Elektronenkonfiguration lautet $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. In Molekülen und Festkörpern, in denen der energetische Unterschied zwischen s- und p-Orbitalen gering ist, kann es energetisch günstiger sein, wenn sich die Außenelektronen statt in ihren Atomorbitalen in neu entstandenen sogenannten sp^x -Hybridorbitalen aufhalten. Diese entstehen aus einer Linearkombination eines s-Orbitals und bis zu drei p-Orbitalen. Man spricht von sp^x -Hybridisierung. Eine Kombination des s-Orbitals mit den p_x - und p_y -Orbitalen (sp^2 -Hybridisierung) führt zu drei in einer Ebene angeordneten Hybridorbitalen, die zueinander einen Winkel von 120° besitzen (siehe Abbildung 2.2). So kommt es zur hexagonalen, ebenen Anordnung der Kohlenstoffatome in Graphen. Die p_z -Orbitale können untereinander eine sogenannte π -Bindung zwischen diesen Ebenen eingehen. In diesem Fall spricht man von Graphit. Die Elektronen der p_z -Orbitale sind dabei vollständig delokalisiert, sodass die Ebenen nur durch vergleichsweise schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden sind [28–30]. Dies ist der Grund für die mechanischen Eigenschaften und die gute Leitfähigkeit von Graphit.

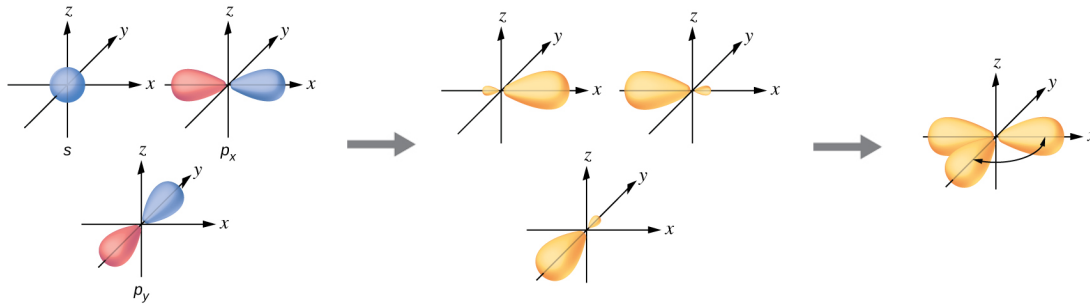


Abbildung 2.2: Schema der Bildung von sp^2 -Hybridorbitalen aus einem s-Orbital sowie zwei p-Orbitalen durch Überlagerung. Links: ursprüngliche Orbitale (blau bzw. rot; die Färbung steht für das Vorzeichen der Wellenfunktion; abgebildet ist der Rand des Bereiches in dem sich das Elektron mit 90%-tiger Wahrscheinlichkeit aufhält), Mitte: durch Überlagerung entstandene Orbitale (Orange), rechts: Veranschaulichung der Anordnung der drei entstandenen Orbitale in einer Ebene mit einem Winkel von 120° zueinander (entnommen von [30])

Durch die Kombination eines s-Orbitals mit allen drei p-Orbitalen entstehen dagegen vier sp^3 -Hybridorbitale, welche die Form eines Tetraeders bilden (siehe Abbildung 2.3). Der Diamant besitzt diese Konfiguration. Die Bindungsenergie ist trotz der geringen Zahl von vier Bindungspartnern mit $7,36 \text{ eV/Atom}$ sehr groß [28]. Dies ist der Grund für die immense Härte und sehr geringe Leitfähigkeit von Diamant.

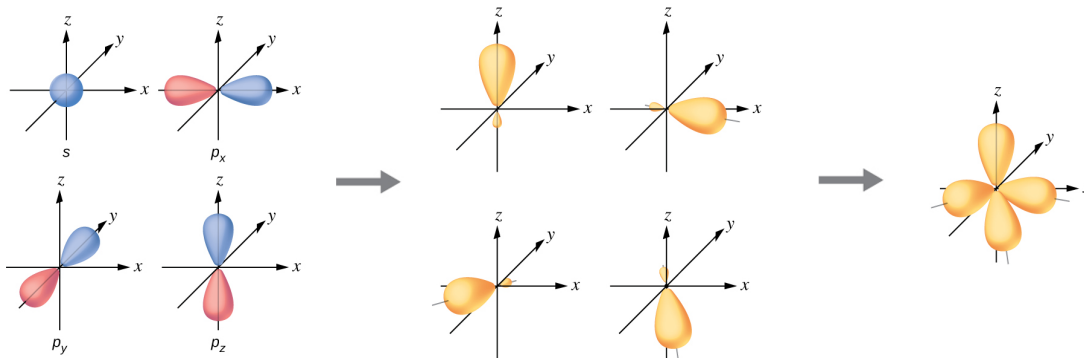


Abbildung 2.3: Schema der Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen aus einem s-Orbital sowie drei p-Orbitalen durch Überlagerung. Links: ursprüngliche Orbitale (blau bzw. rot; die Färbung steht für das Vorzeichen der Wellenfunktion; abgebildet ist der Rand des Bereiches in dem sich das Elektron mit 90%-tiger Wahrscheinlichkeit aufhält), Mitte: durch Überlagerung entstandene Orbitale (Orange), rechts: Veranschaulichung der Anordnung der vier entstandenen Orbitale mit jeweils gleichem Winkel von etwa 109.5° zueinander (entnommen von [30])

Elektronische Struktur

Um die optischen sowie elektrischen Eigenschaften von Diamant besser zu verstehen, lohnt es sich einen Blick auf dessen Bandstruktur zu werfen (siehe Abbildung 2.4).

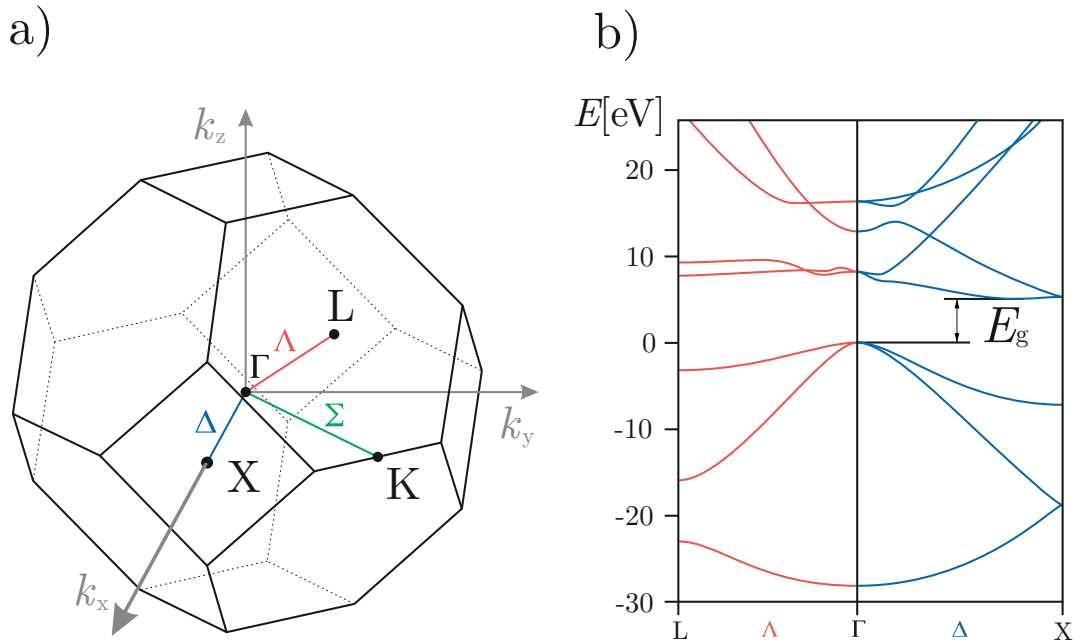


Abbildung 2.4: a) erste Brillouinzone der Diamantstruktur [31]; b) Bandstruktur von Diamant vom Γ -Punkt in Richtung des X - sowie L -Punktes ([100] bzw. [111]-Richtung), E_g ist die Energie der indirekten Bandlücke [32]

Diamant besitzt eine indirekte Bandlücke. Das bedeutet, dass sich die Punkte für den niederenergetischsten Übergang eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband an unterschiedlichen k -Werten im reziproken Raum befinden. Für die optische Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband muss aus diesem Grund auch immer ein Phonon beteiligt sein, da ansonsten der sehr kleine Impuls des Photons nicht ausreichen würde um die Impulserhaltung des Überganges zu gewährleisten. Die Energie der indirekten Bandlücke bei 295°K (E_{id}) beträgt 5,470(5) eV [33]. Die minimal nötige Energie, um einen Bandübergang anzuregen (E_{min}), ergibt sich durch Subtraktion der maximalen Energie eines dabei absorbierten Phonons (E_{ph}) von 0,163(1) eV [34] zu:

$$E_{min} = E_{id} - E_{ph} = 5,470 \text{ eV} - 0,163 \text{ eV} = 5,307 \text{ eV} \quad (2.1)$$

Dies entspricht einer Wellenlänge von 234 nm. Licht mit einer größeren Wellenlänge kann also in einem reinen Diamanten nur mit geringer Wahrscheinlichkeit (Abhängig von der Temperatur) einen Übergang anregen. Da der sichtbare Spektralbereich bei etwa 380 bis 780 nm liegt, ist reiner Diamant durchsichtig.

Defekte im Diamanten

Für viele Betrachtungen von Festkörpern ist es zweckmäßig und sinnvoll einen idealen periodischen Aufbau zu betrachten. Jedoch wird ein makroskopischer Kristall nie eine perfekte Translationsinvarianz aufweisen. Viele Eigenschaften wie zum Beispiel die Festigkeit oder Leitfähigkeit werden durch Störungen der Idealstruktur von Kristallen maßgeblich beeinflusst [35, 36]. Oft werden die verschiedenen Arten von Defekten nach der Dimension ihrer Ausdehnung im Kristall unterschieden [37]. Bei den 3-dimensionalen Defekten handelt es sich vor allem um Einschlüsse, welche sich über mehrere Elementarzellen erstrecken und aus einem anderen Stoff bzw. einer anderen Phase als das umgebende Material bestehen. Als Beispiel, welches im Weiteren noch näher betrachtet wird, sei Graphit als Einschluss im Diamantgitter genannt. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten kommt es am Rand solcher Bereiche auch zu einer Vielzahl anderer Defekte mit niedrigerer Dimension. Verzerrungen am Rand solcher Einschlüsse gehören zum Beispiel zu den 2-dimensionalen Defekten. Aber auch die Oberfläche eines endlich ausgedehnten Kristalls, Korngrenzen oder Stapelfehler bilden 2-dimensionale Störungen der Kristallstruktur. 1-dimensionale Defekte (auch Liniendefekte bezeichnet) verlaufen entlang sogenannter Versetzungslinien und haben vor allem Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Festkörpern [37].

Für diese Arbeit von besonderem Interesse sind die 0-dimensionalen Defekte, auch Punktdefekte genannt. Sie bestehen aus einer einzelnen Störung oder einem lokalen Störkomplex im Kristallgitter. Die prominentesten Beispiele sind Leerstellen (Vakanzen oder englisch *vacancies*) sowie Fremdatome und Atome auf einem Zwischengitterplatz (englisch *interstitials*). Entsteht eine Leerstelle, weil ein Atom aus dem Kristall entfernt wurde (z.B. an die Oberfläche), so spricht man von einem sogenannten Schottky-Defekt¹. Ist das fehlende Atom jedoch auf einen Zwischengitterplatz gewandert, so nennt man dies einen Frenkel-Defekt² [35, 36] (siehe Abbildung 2.5 a) bis c)).

¹benannt nach Walter Hans Schottky (1886-1976)

²benannt nach Jakow Iljitsch Frenkel (1894-1952)

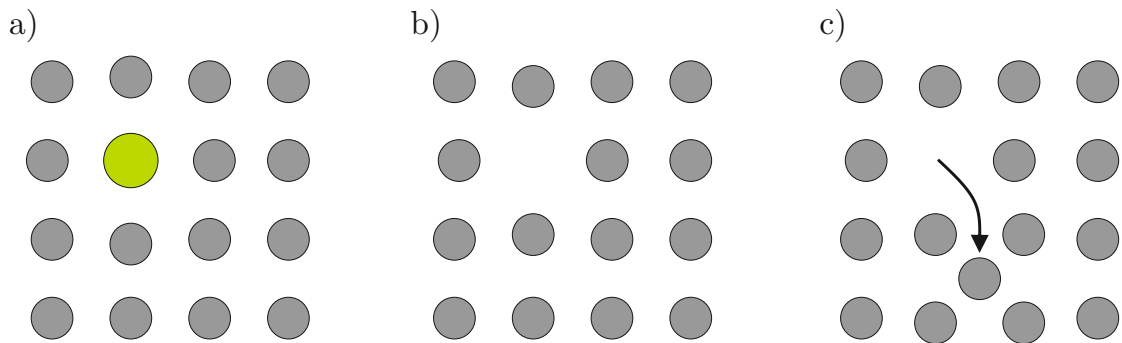


Abbildung 2.5: a) Fremdatom b) Schottky-Defekt c) Frenkel-Defekt; man beachte, dass sich die Position der umgebenden Atome aufgrund der wirkenden Coloumbkräfte ändert

Eine weitere Art der Unterteilung ist die nach intrinsischen und extrinsischen Defekten. Intrinsische (oder auch elementare) Kristallfehler haben die Besonderheit, dass sie auch ohne Zutun von außen bei der Entstehung von Kristallen auftreten. Grund hierfür ist das Bestreben eines realen Kristalls einen Zustand einzunehmen, in dem seine Enthalpie minimal wird. Es entstehen also Defekte aus rein thermodynamischen Gründen [37]. Schottky- sowie Frenkel-Defekte zählen zu dieser Kategorie. Extrinsische Defekte hingegen entstehen durch den Einbau von Fremdatomen oder durch Eingreifen von außen während oder nach der Entstehung des Kristalls. Die gezielte Erzeugung von Defekten durch das Bestrahlen mit hochenergetischen Teilchen wird in Abschnitt 2.1.2 näher betrachtet.

Farbzentren

Eine besonders für viele Anwendungen interessante Art von Punktdefekten sind sogenannte Farbzentren. Der Begriff bezeichnet Defekte, deren Grundzustand sowie angeregter Zustand sich energetisch im Bereich der Bandlücke befinden und zwischen denen ein optischer Übergang erlaubt ist. Durch Anregung (optisch, elektronisch usw.) kommt es zu einer für dieses Zentrum charakteristischen Lumineszenz [38]. Obwohl viele Elemente bekannt sind, die Farbzentren in Diamant bilden [39], kommen in natürlichen und nicht gezielt dotierten künstlichen Diamanten nur wenige Elemente in signifikanter Anzahl vor. Vor allem die Elemente Stickstoff, Bor und Wasserstoff spielen eine wichtige Rolle in der Bildung von Farbzentren, aber auch intrinsische Defekte wie Fehlstellenkomplexe und Atome auf Zwischengitterplätzen zeigen Lumineszenz [40]. Dass vor allem leichtere Elemente (N, B, H) häufig in Diamant eingelagert werden, ist damit zu begründen, dass auch Kohlenstoff ein leichtes Element ist und schwerere Elemente das Gitter stark verformen müssten [41].

Einteilung von Diamanten in Typen

Die perfekte Diamantstruktur besteht ausschließlich aus Kohlenstoffatomen und ist im sichtbaren Spektralbereich vollständig durchsichtig. Jedoch wurde schon früh festgestellt, dass dies auf die wenigsten Diamanten auch nur annähernd zutrifft [42]. Die meisten von ihnen zeigen eine Verfärbung in den verschiedensten Farben [40], welche in ihrer Ausprägung sehr unterschiedlich sein kann. Da sowohl mögliche Anwendungen als auch der finanzielle Wert von Diamanten stark von den optischen Eigenschaften bzw. dem Gehalt von Fremdatomen abhängig sind, wurde eine Einteilung in verschiedene Kategorien vorgenommen. Man unterscheidet dabei vier Typen anhand ihres Gehaltes sowie der Verteilung von Stickstoff und Bor im Diamantgitter [40–43]:

Typ I

Die meisten natürlich vorkommenden Diamanten sind vom Typ I und zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Stickstoff aus. Eine weitere Unterteilung erfolgt aufgrund dessen Verteilung im Gitter. Beim Typ **Ia** kommt der Stickstoff vornehmlich in Komplexen von mehreren Atomen auf angrenzenden Gitterpositionen vor. Die wichtigsten sind A-Zentren bestehend aus zwei Stickstoffatomen auf angrenzenden Gitterpositionen, sowie B-Zentren. Von letzteren wird vermutet, dass sie aus vier Stickstoffatomen bestehen die um eine Vakanz angeordnet sind (siehe Abbildung 2.6 a) [39]. Im Gegensatz dazu sind die Stickstoffatome im Typ **Ib** zumeist isoliert voneinander im Diamantgitter verteilt (siehe Abbildung 2.6 b)). Diese einzelnen Stickstoffatome werden als C-Zentren oder P1-Zentren bezeichnet.

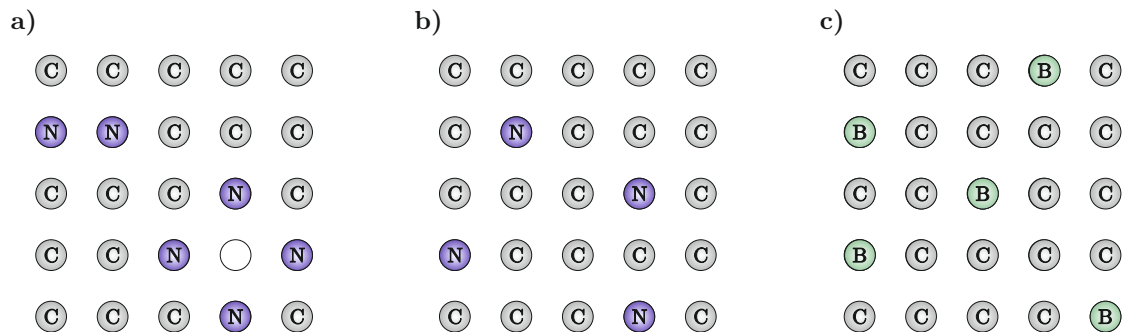


Abbildung 2.6: Gitterstrukturen von a) Typ **Ia** Diamanten (links oben A-Zentrum, rechts unten B-Zentrum [40]) b) Typ **Ib** Diamanten (C-Zentrum) c) Typ **IIb** Diamanten

Typ II

Bei Diamanten vom Typ II ist der Stickstoffgehalt so gering, dass er mit den meisten spektroskopischen Verfahren nicht nachgewiesen werden kann. Man unterscheidet weiter in Typ **IIa**, welches die reinste Art von Diamant ohne (einfach) messbare Verunreinigungen darstellt, und Typ **IIb**, in dem Bor in signifikanter Anzahl Gitterplätze des

Kohlenstoffs besetzt (siehe Abbildung 2.6 c). Dieser bewirkt eine Blaufärbung und erhöht die Leitfähigkeit, da Bor mit seinen 3 Außenelektronen als Akzeptor fungiert [44, 45].

Stickstoff-Vakanz-Komplexe

Neben dem im vorigen Abschnitt genannten B-Zentrum, existieren noch viele weitere Komplexe aus einer Kombination von Stickstoffatomen und Vakanz. Die für diese Arbeit Wichtigen sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum

Das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum besteht aus einem Stickstoffatom und einer benachbarten Fehlstelle, welche jeweils ein Kohlenstoffatom des Diamantgitters ersetzen (siehe Abbildung 2.7).

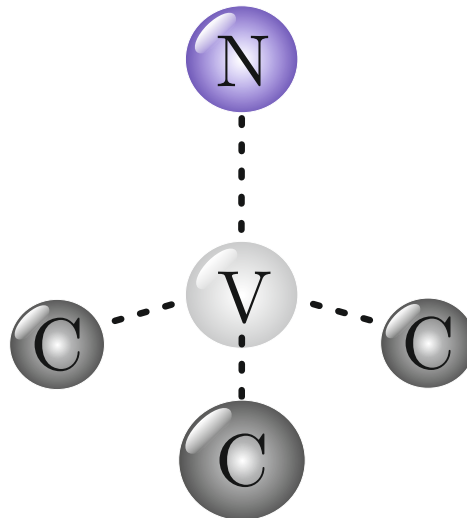


Abbildung 2.7: Darstellung des NV-Zentrums im Diamantgitter; Verbindungslinien zwischen Vakanz (mittig), Stickstoffatom (oben) und Kohlenstoffatomen sind in $\langle 111 \rangle$ Richtung orientiert

Das NV-Zentrum kann in verschiedenen Ladungszuständen vorkommen. Das neutrale Zentrum NV^0 besitzt 5 Elektronen, jeweils eines von den offenen Bindungen der 3 angrenzenden Kohlenstoffatome und zwei vom Stickstoffatom, da es 5 Außenelektronen einbringt. Durch Einflüsse des umgebenden Gitters kann das NV-Zentrum jedoch auch ein Elektron von einem Donator aufnehmen. Es ist damit negativ geladen und wird als NV^- bezeichnet. Da der Ladungszustand von den lokalen Einflüsse um den jeweiligen Defekt bestimmt wird, können NV^0 - sowie NV^- -Zentren im gleichen Diamanten ko-

existieren [46, 47]. Untersuchungen zeigen, dass ein weiteres Stickstoffatom in der Nähe oft als Donator dient. So nimmt das Verhältnis von negativ zu neutral geladenen NV-Zentren üblicherweise mit steigendem Stickstoffgehalt im Diamanten zu [47].

Sowohl NV^0 - als auch NV^- -Zentren absorbieren und emittieren Licht im sichtbaren Spektralbereich. Sie zählen somit zu den Farbzentren.

H3/H2-Zentrum

Das sogenannte H3- oder H2-Zentrum besteht aus einer Vakanz, die sich zwischen zwei Stickstoffatomen befindet (siehe Abbildung 2.8). Es wird vermutet, dass es aus einem A-Zentrum entsteht, an das sich eine Vakanz bindet [48]. Analog zum NV-Zentrum sind auch bei diesem Komplex unterschiedliche Ladungszustände möglich. Beim H2-Zentrum handelt es sich um ein negativ geladenes H3-Zentrum [49], dessen Lumineszenz im nahinfraroten Bereich liegt. Das H3-Zentrum dagegen ist neutral geladen und ein Farbzentrum im sichtbaren Spektralbereich.

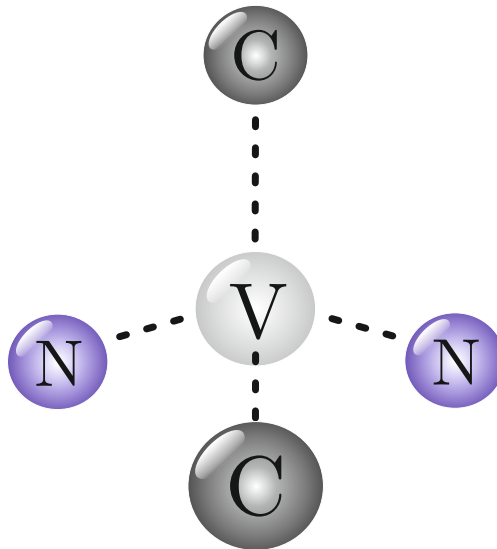


Abbildung 2.8: Darstellung des H3-/H2-Zentrums im Diamantgitter; Verbindungslinien zwischen Vakanz (mittig), Stickstoffatom (seitlich) und Kohlenstoffatomen sind in $\langle 111 \rangle$ Richtung orientiert

H4-Zentrum

Der Aufbau des H4-Zentrums ist nicht genau bekannt. Jedoch gibt es deutliche experimentelle Hinweise darauf, dass es sich dabei um ein B-Zentrum handelt, welches eine weitere Vakanz an sich gebunden hat [39]. Auch hierbei handelt es sich um ein Farbzentrum im sichtbaren Spektralbereich.

HPHT-Synthese

Zur Erzeugung von Diamant aus Kohlenstoff werden hohe Drücke und Temperaturen benötigt, wie sie im Erdmantel in Tiefen von etwa 250 - 800 km vorkommen [50]. Die als erstes entwickelte Methode zur künstlichen Erzeugung von Diamanten imitiert diese Bedingungen und wird abgekürzt HPHT-Synthese genannt. Dabei wird der Kohlenstoff erst in einer Schmelze gelöst und kristallisiert dann beim Erkalten in der Diamantstruktur. Die Bedingungen die dafür nötig sind werden mit Hilfe von hydraulischen Pressen und Heizern erzeugt. Als Schmelze wird meist eine Mischung aus verschiedenen Metallen wie Eisen und Nickel genutzt. Es wurden allerdings auch erfolgreich Diamanten mit verschiedenen anderen Zusammensetzungen gewonnen [51, 52]. Die Schmelze fungiert zum einen als Katalysator und verringert somit die notwendigen Prozessparameter, zum anderen kann mit ihrer Zusammensetzung zusätzlich auch gezielt der Gehalt von Fremdatomen im Diamant beeinflusst werden [51, 53]. Leider werden auch unerwünschte Atome der Schmelze mit in das entstehende Gitter eingebaut [54]. Beim Kristallisationsprozess bilden sich verschiedene makroskopische Wachstumszonen aus. Diese unterscheiden sich oft stark in ihrer Zusammensetzung, insbesondere auch im Bezug auf den Stickstoffgehalt [54].

2.1.2 Bestrahlung von Diamanten

Die Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen besitzt diverse technische Anwendungen wie die Dotierung von Halbleitern oder verschiedene Strukturanalyseverfahren. Im Zuge dieser Arbeit wurden Diamantproben mit Elektronen bestrahlt, um Fehlstellen zu erzeugen. Diese bilden in Kombination mit Stickstoffatomen diverse Defektzentren.

Stoßprozesse

Trifft ein Strahl hochenergetischer geladener Teilchen (Ionen oder Elektronen) auf einen Festkörper, kommt es zu einer Vielzahl von Stoßprozessen zwischen den einfallenden Teilchen (in diesem Fall Elektronen) und den Atomen des Festkörpers (Targetatomen). Man unterscheidet hierbei zwischen inelastischen Wechselwirkungen der Inzidenzelektronen mit den Elektronen der Targetatome (Ionisation/Bremsstrahlung) und elastischen Stößen mit den Atomkernen des Targetmaterials (Rutherford Streuung) [55, 56]. Bei jedem dieser Ereignisse verliert das Inzidenzelektron einen Teil seiner kinetischen Energie und wird letztendlich bei ausreichender Dicke der Probe gestoppt. Die Vorgänge bei der Bestrahlung von Festkörpern sind sehr komplex und bis dato nicht vollständig verstanden [56]. Jedoch können mithilfe semiempirischer Modelle und Monte-Carlo-Simulationen Aussagen über die Anzahl erzeugter Vakanzen oder die Eindringtiefe getroffen werden.

Erzeugung von Vakanzen

Besitzt ein Inzidenzelektron, welches an einem Targetatom elastisch gestreut wird, genügend Energie, so kann es dieses von seinem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz verdrängen. Eine Vakanz und ein Zwischengitteratom entsteht (siehe Abschnitt 2.1.1). Die

dazu notwendige Versetzungsenergie in Diamant beträgt etwa 40 eV [55]. Ist die Energie des einfallenden Teilchens deutlich größer, so kann das in Bewegung versetzte Atom wiederum genügend Energie besitzen, um weitere Defekte zu erzeugen. Man spricht von einer Schadenskaskade. Wird das Diamantgitter durch den Beschuss stark geschädigt und anschließend wärmebehandelt, so kommt es zu einem Phasenübergang. Aus den aufgebrochenen sp^3 - werden sp^2 - Bindungen und es entsteht Graphit (siehe Abschnitt 2.1.1). Untersuchungen zeigen, dass dies ab einer Defektkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ geschieht [57].

2.1.3 Entstehung und Zerfall von Stickstoffdefektzentren

Führt man einem Diamanten Energie in Form von Wärme zu, so können sich die enthaltenen Fremdatome und Vakanzen oberhalb spezifischer Temperaturen im Gitter bewegen. Erhitzt man einen Diamanten vom Typ 1b, so beginnen die einzelnen Stickstoffatome im Gitter zu wandern und sich zu A-Zentren zusammenzuschließen, da dies der energetisch günstigere Zustand ist [58]. Dabei ist die dafür benötigte Temperatur sowohl von der Zusammensetzung des Diamanten [4, 59], als auch von der vorangegangenen Behandlung abhängig. Studien haben gezeigt, dass eine vorherige Bestrahlung der Diamanten die benötigte Temperatur zur Bildung von A-Zentren stark absenkt. Über den zugrundeliegenden Mechanismus hierfür gibt es verschiedene Theorien und Untersuchungen [48, 59]. Die durch das Bestrahlen entstandenen Vakanzen (siehe Abschnitt 2.1.2) beginnen ab etwa 600°C sich zu bewegen, auszuheilen aber auch sich an andere Defekte zu binden [6, 60]. So entstehen aus C-Zentren NV-Zentren, aus A-Zentren H3- bzw. H2-Zentren oder aus B-Zentren H4-Zentren [61] (siehe Abschnitt 2.1.1). Der Prozess des Heizens muss entweder unter Hochvakuum oder unter einer inerten Gasatmosphäre geschehen, da ansonsten der Kohlenstoff mit dem Luftsauerstoff reagiert.

2.2 Absorptionsspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung, die einen Festkörper (wie Diamant) durchdringt, kann Übergänge zwischen verschiedenen energetischen Niveaus anregen. Die einfallenden Photonen werden dabei gestreut und können durch Abgabe von Energie an das Diamantgitter ihre Wellenlänge verändern. Dieses Verhalten kann man für die Absorptionsspektroskopie nutzen. Platziert man eine Probe zwischen einer Lichtquelle, die im zu untersuchenden Wellenlängenbereich strahlt, und einem Detektor, so kann man durch Vergleich der Intensitäten mit bzw. ohne Probe Rückschlüsse auf deren Zusammensetzung ziehen (siehe Abbildung 2.9).

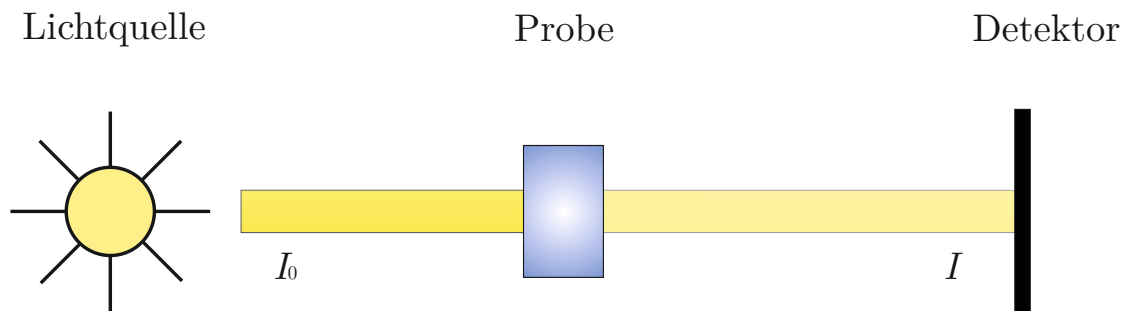


Abbildung 2.9: Funktionsprinzip Absorptionsspektroskopie - Das von der Lichtquelle erzeugte Licht wird zum Teil von der Probe gestreut und damit die am Detektor ankommende Intensität vermindert

Der Zusammenhang zwischen einfallender I_0 und ausfallender Intensität $I(\lambda)$, sowie dem Absorptionskoeffizienten α und der Probendicke d wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben [62]

$$I(\lambda) = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (2.2)$$

2.2.1 FTIR-Spektroskopie von Diamant

Bei der FTIR-Spektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit Infrarotlicht durchstrahlt. Dieses liegt in einem Energiebereich, in dem sich Atome und Atomkomplexe zum Schwingen anregen lassen. Das macht dieses Messverfahren zu einem nützlichen Werkzeug, um etwas über die Konzentration von Defekten im Diamanten zu erfahren. Für viele der Stickstoffdefektzentren ist ein charakteristisches Spektrum sowie ein Verhältnis von Absorptionskoeffizient zur Konzentration bekannt [39]. Vier für diese Arbeit relevante Zusammenhänge zwischen Infrarotspektrum und Defektkonzentration bzw. Probendicke sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Bestimmung der C-Zentren Konzentration

Diamanten vom Typ 1b zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse zwischen 1000 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} . Dabei wird durch die Infrarotphotonen ein Übergang zwischen verschiedenen Schwingungszuständen der C-Zentren im Gitter angeregt [41]. Ein typisches Infrarotabsorptionsspektrum dieser Anregung ist in Abbildung 2.10 zu sehen [63]. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration von C-Zentren C_C in ppm und dem Absorptionskoeffizienten α in cm^{-1} bei den Wellenzahlen 1130 cm^{-1} (siehe Formel 2.3) [63], sowie 1344 cm^{-1} (siehe Formel 2.4) [64, 65].

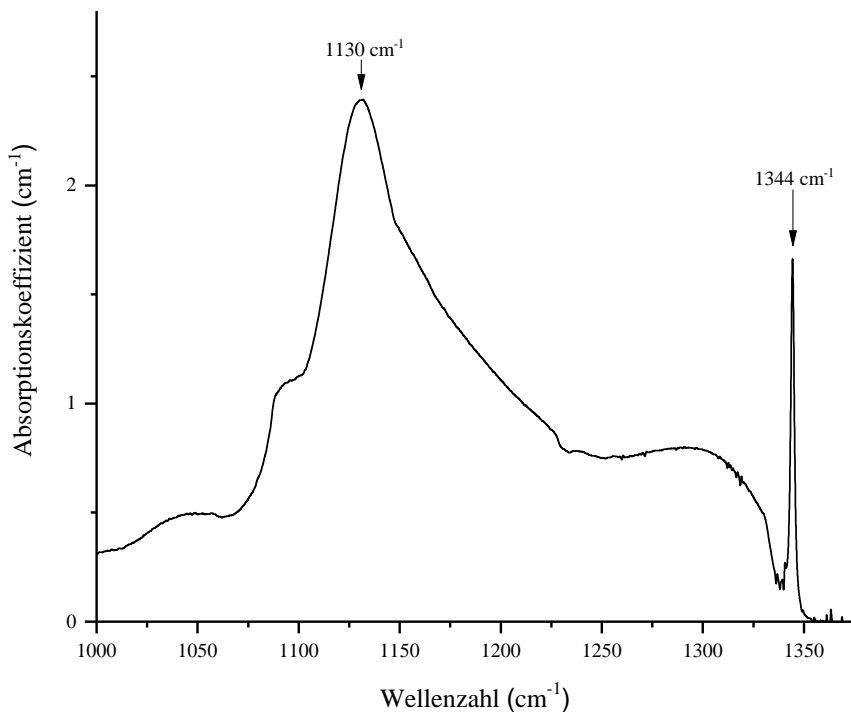


Abbildung 2.10: Typisches Infrarotabsorptionsspektrum eines Diamanten vom Typ 1b im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse

$$C_C = (25 \pm 2) \cdot \alpha_{1130 \text{ cm}^{-1}} \quad (2.3)$$

$$C_C = (34,5 \pm 2) \cdot \alpha_{1344 \text{ cm}^{-1}} \quad (2.4)$$

Bestimmung der A-Zentren Konzentration

Wie die C-Zentren besitzen auch die A-Zentren ein charakteristisches Infrarotabsorptionsspektrum im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} (siehe Abbildung 2.11) [63]. Ihre Konzentration C_A in ppm lässt sich aus dem Absorptionskoeffizienten α in cm^{-1} bei einer Wellenzahl von 1282 cm^{-1} nach Gleichung 2.5 berechnen [63]. Jedoch muss beachtet werden, dass auch andere Defekte wie C- und B-Zentren zur Absorption bei 1282 cm^{-1} beitragen [63, 66].

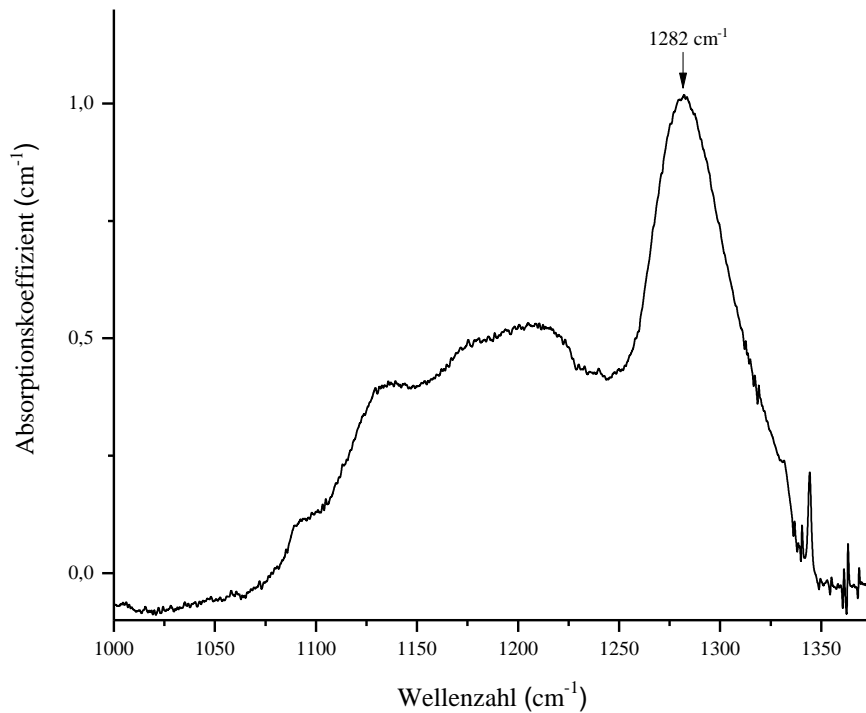


Abbildung 2.11: Typisches Infrarotabsorptionsspektrum eines Diamanten mit hoher Konzentration von A-Zentren im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse

$$C_A = (16,5 \pm 1) \cdot \alpha_{1282\text{ cm}^{-1}} \quad (2.5)$$

Bestimmung der Konzentration positiv geladener C-Zentren

Positiv geladene C-Zentren (auch als N^+ bezeichnet) zeigen ein anderes Infrarotabsorptionsspektrum als ihre neutral geladenen Pendanten. Mit Hilfe von Gleichung 2.6 lässt sich ihre Konzentration C_{N^+} in ppm aus dem Absorptionskoeffizienten α bei 1332 cm^{-1} in cm^{-1} bestimmen [67]. Wobei auch hier bedacht werden muss, dass verschiedene Defektzentren in diesem Bereich eine Absorption verursachen. Ein zusätzlicher kleinerer Peak bei 1046 cm^{-1} kann als Indiz dienen, dass es sich um N^+ handelt [67]. Das Spektrum einer Probe mit signifikantem Gehalt an N^+ und C-Zentren ist in Abbildung 2.12 zu sehen.

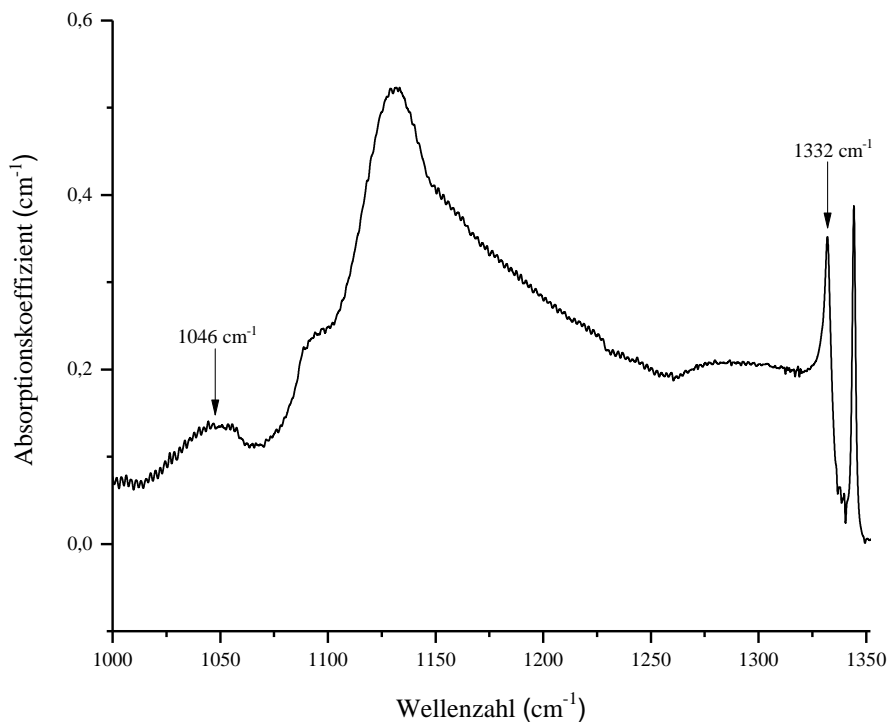


Abbildung 2.12: Typisches Infrarotabsorptionsspektrum eines Diamanten mit signifikanter Konzentration von N^+ und C-Zentren im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse

$$C_{N^+} = (5,5 \pm 1) \cdot \alpha_{1332\text{ cm}^{-1}} \quad (2.6)$$

Intrinsische Absorption von Diamant

Die Struktur von Diamanten basiert auf kovalenten Bindungen. Deshalb kommen keine Dipolmomente vor. Aus diesem Grund zeigt ein perfekter Diamant keine Wechselwirkung mit Infrarotlicht im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse. Wechselwirkungen unter Beteiligung zweier Phononen kommen jedoch in jedem Typ von Diamant vor und erzeugen ein charakteristisches Spektrum im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 2675 cm^{-1} (siehe Abbildung 2.13) [39]. Anhand des Absorptionsgrades bei einer Wellenzahl von 2000 cm^{-1} $A_{2000\text{ cm}^{-1}}$ kann man den optischen Weg und darüber auch die Dicke von Proben d berechnen (siehe Gleichung 4.2) [68]. Ein Referenzwert hierfür liegt bei $12,31\text{ cm}^{-1}$ [69].

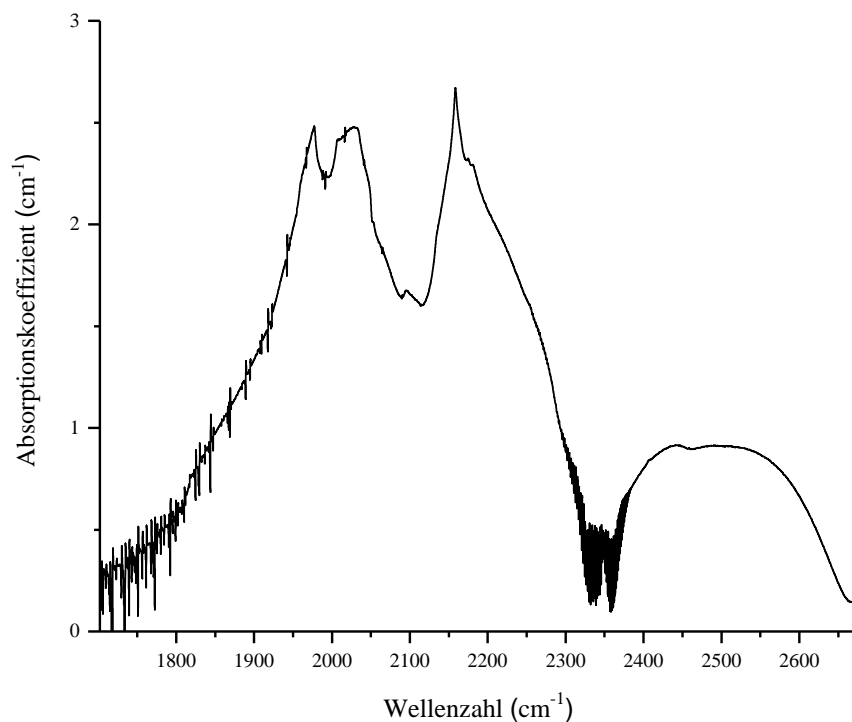


Abbildung 2.13: Typisches Infrarotabsorptionsspektrum eines Diamanten im Bereich der Zwei-Phononen-Prozesse

$$d = \frac{A_{2000\text{ cm}^{-1}}}{12,31\text{ cm}^{-1}} \quad (2.7)$$

2.2.2 UV-VIS-NIR-Spektroskopie von Diamant

Die UV-VIS-NIR-Spektroskopie nutzt im Gegensatz zur FTIR-Spektroskopie Licht aus dem ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich. Das Absorptionsspektrum eines Farbzenters in Diamant zeigt einen scharfen Peak, die sogenannte Null-Phononen-Linie (englisch *Zero-Phonon-Line* abgekürzt ZPL), bei einer Wellenlänge, die der Energie des Überganges vom Grundzustand in den angeregten Zustand entspricht. Zu höheren Energien zeigt sich zudem eine Phononenseitenbande. Diese entsteht dadurch, dass Photonen größerer Energie (bzw. kürzerer Wellenlänge) gestreut werden, indem sie sowohl den entsprechenden Übergang anregen als auch Phononen im Kristallgitter erzeugen [70]. Eine Übersicht der für diese Arbeit relevanten Leuchtzentren mit der entsprechenden Wellenlänge der ZPL bei Raumtemperatur ist in Tabelle 2.1 zu sehen.

Leuchtzentrum	Null-Phononen-Linie (ZPL)
H2	986,3 nm
H3	503,2 nm
H4	496,2 nm
NV ⁰	575 nm
NV ⁻	638 nm

Tabelle 2.1: Übersicht ZPL von Leuchtzentren in Diamant [39]

Da die Bandlücke von Diamant bei etwa 5,5 eV liegt (siehe Abschnitt 2.1.1), schaffen es Photonen mit einer größeren Energie (d.h. einer Wellenlänge von unter 225 nm) Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband zu heben. Es entsteht eine Absorptionskante im Spektrum zum UV-Bereich hin. Durch Donator- und Akzeptorniveaus innerhalb der Bandlücke kann die für einen Übergang benötigte Energie reduziert und damit die Absorptionskante zu größeren Wellenlängen hin verschoben werden. Ein Beispiel hierfür sind C-Zentren. Diese erzeugen ein Donatorniveau 1,7 eV unterhalb des Leitungsbandes [71]. Durch die resultierende Absorption von Licht kürzerer Wellenlänge als 550 nm [72] erscheinen Diamanten vom Typ 1b gelb und zwar umso intensiver, desto höher die C-Zentren Konzentration ist. Ein typisches Absorptionsspektrum eines Diamanten vom Typ 1b ist in Abbildung 2.14 zu sehen. Auch A-Zentren erzeugen eine zu niedrigeren Energien verschobene Absorptionskante. Der Grund hierfür ist allerdings komplexer als eine einfache Verringerung der Übergangsenergie durch Erzeugung von Donatorniveaus [73].

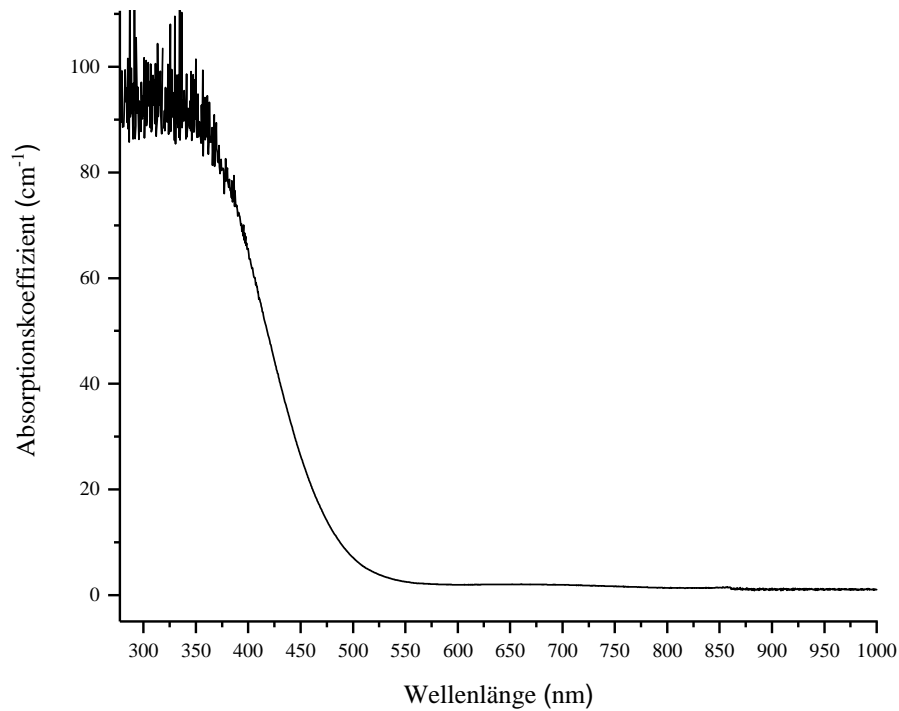


Abbildung 2.14: Typisches UV-VIS-NIR-Spektrum eines Diamanten vom Typ 1b

Wie auch bei der FTIR-Absorptionsspektroskopie können aus den Absorptionskoeffizienten bei bestimmten Wellenlängen Informationen über die Zusammensetzung des Diamanten gewonnen werden. An dieser Stelle sei die Bestimmung der Konzentration von C-Zentren C_C in ppm durch die Absorptionskonstante α bei 400 nm in cm^{-1} genannt (siehe Gleichung 2.8). Dieser lineare Zusammenhang wurde aus Messungen bestimmt, bei denen durch eine Behandlung von Diamanten des Typ 1b bei großen Drücken und Temperaturen A-Zentren erzeugt wurden [74].

$$C_C = (2 \pm 0,04) \cdot \alpha_{400 \text{ nm}} \quad (2.8)$$

Kapitel 3

Methoden und Geräte

3.1 Vakuumofen

Zur Untersuchung der Entstehung von Stickstofffehlstellenzentren wurden Diamantproben auf hohe Temperaturen gebracht. Eine vereinfachte Darstellung des dazu verwendeten Vakuumofens ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

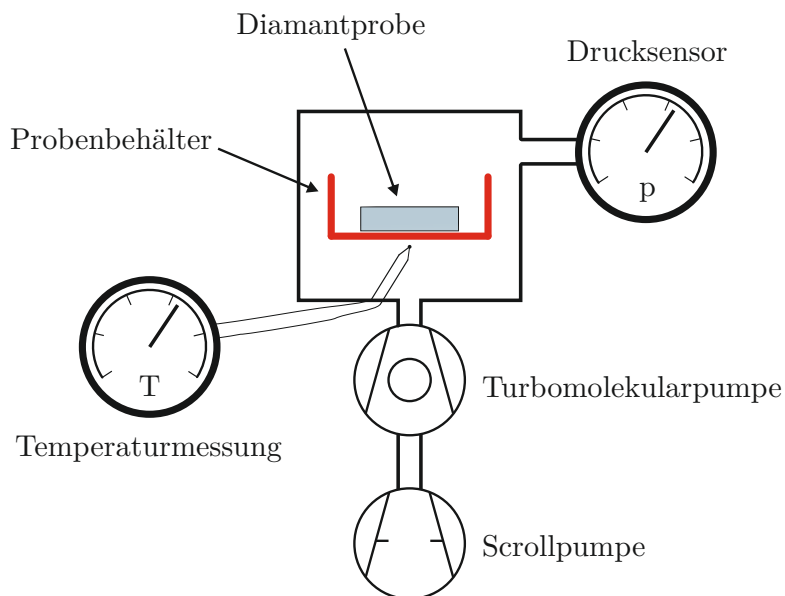


Abbildung 3.1: Vereinfachte Darstellung des verwendeten Vakuumofens

Die Diamantprobe wird in einem Probenbehälter aus Graphit platziert. An diesen wird mit einem Netzteil eine Spannung angelegt. Es kommt zum Stromfluss durch das Graphit, wodurch der Behälter sich erwärmt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, das sich direkt unterhalb des Probenbehälters befindet. Damit sich das Ofengehäuse nicht zu stark erwärmt, wird es mit Wasser gekühlt. Um zu verhindern,

dass die Diamanten bei den hohen Temperaturen mit dem Luftsauerstoff reagieren, wird im Ofen ein Hochvakuum erzeugt. Hierzu kommt eine Kombination aus Scrollpumpe (als Vorpumpe) und Turbomolekularpumpe zum Einsatz. Als Drucksensor wird eine Weitbereichsmessröhre genutzt, die Drücke zwischen Normaldruck und $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erfassen kann.

3.2 Elektronenbeschleuniger

Zur Bestrahlung der Diamantproben wurde ein kommerziell erhältlicher Elektronenbeschleuniger der Firma Mevex Corp. verwendet. Dieser gehört zum Hertz Applikationslabor für Elektronenstrahltechnologien und Materialmodifikation des Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V.

Der Beschleuniger mit der Bezeichnung MB10-30MP erreicht Strahlenergien von 7 MeV bis 10 MeV [75]. Eine vereinfachte Darstellung des Funktionsprinzips ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

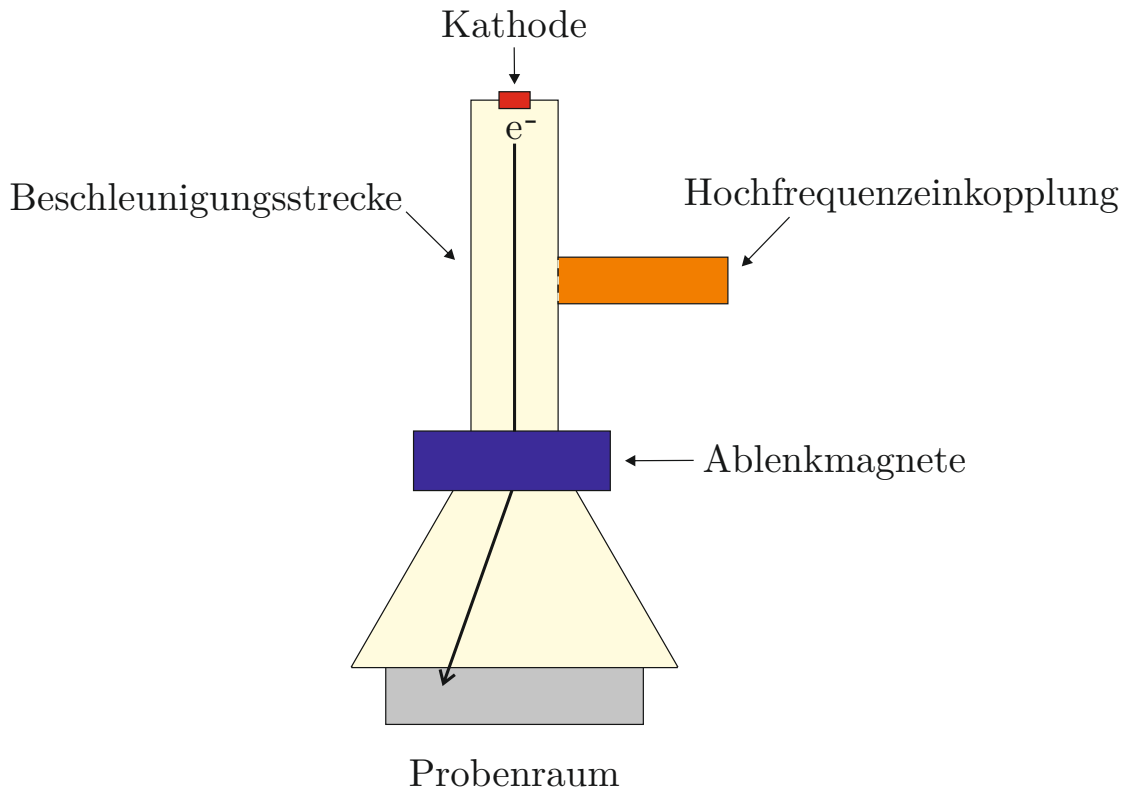


Abbildung 3.2: Vereinfachte Darstellung des verwendeten Elektronenbeschleunigers

Die Elektronen werden durch thermische Anregung aus der Metalloberfläche einer Kathode gelöst und mithilfe eines elektromagnetischen Hochfrequenzfeldes in Richtung des Probenraumes beschleunigt. Dieses Hochfrequenzfeld wird durch ein Klystron erzeugt

und seitlich in die Beschleunigungsstrecke eingekoppelt. Es entsteht ein gepulster Elektronenstrahl mit einstellbarer Pulslänge von $0,4 \mu\text{s}$ bis $8 \mu\text{s}$ und einer Wiederholfrequenz von 3 Hz bis 500 Hz bei einem Strahlstrom von bis zu 250 mA [75]. Durch Ablenkmagnete wird der Elektronenstrahl über die zu bestrahlende Fläche des Probenraumes gerastert. Die Probentemperatur während der Bestrahlung wird in situ gemessen und über die eingebrachte Strahlleistung gesteuert.

3.3 UV-VIS-NIR-Spektrometer

Zur Messung von Absorptionsspektren im ultravioletten (UV), sichtbaren (VIS) und dem Beginn des nahen infraroten (NIR) Spektralbereiches wurde ein UV-VIS-NIR-Zweistrahl-Spektrometer vom Typ Lambda 19 des Herstellers Perkin Elmer verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Als Lichtquelle im UV-Bereich dient eine Deuteriumlampe. Für den sichtbaren und nahen Infraroten Spektralbereich wird die Strahlung mithilfe einer Wolfram-Halogen-Lampe erzeugt [76]. Mittels eines Monochromators wird vom so erzeugten Licht immer nur ein sehr kleiner Wellenlängenbereich durchgelassen. Das Transmissionsspektrum wird aufgenommen, indem dieser monochromatische Strahl abwechselnd durch die Probe oder durch eine leere Vergleichsblende geleitet und vom Detektor die Intensität erfasst wird, während die Wellenlänge variiert. Bei der Messung des Reflexionsspektrums wird dagegen die Intensität des reflektierten Strahls gemessen und zum Vergleich ein Spiegel verwendet.

Als Detektor kommt ein Photomultiplier im Bereich der UV/VIS-Strahlung sowie ein PbS-Detektor für die NIR-Strahlung zum Einsatz [76].

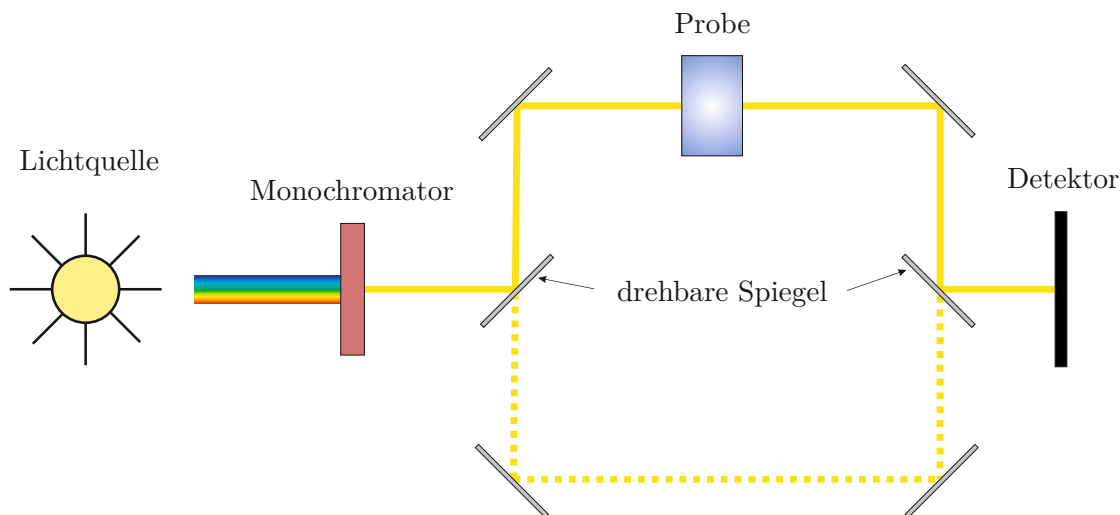


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip UV-VIS-NIR-Zweistrahl-Spektrometer - Die von der Lichtquelle erzeugte und durch einen Monochromator beschnittene Strahlung fällt abwechselnd durch die Probe oder ungehindert (durch eine Vergleichsblende) auf den Detektor

Da mit diesem Gerät keine direkte Messung des Absorptionskoeffizienten α möglich ist, sondern nur des Transmissions- T sowie des Reflexionsgrades R , wurde folgende Rechnung durchgeführt:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln\left(\frac{T(\lambda)}{1-R(\lambda)}\right)}{d} \quad (3.1)$$

Hierfür muss zusätzlich die Probendicke d bestimmt werden (z.B. mit einem Messschieber).

3.4 FTIR-Spektrometer

Der infrarote Spektralbereich kann mithilfe des Perkin Elmer Lambda 19 nur zu einem kleinen Teil erfasst werden. Da sich mit Messungen in diesem Bereich jedoch viele Informationen über die Zusammensetzung der Diamantproben gewinnen lassen, wurden zusätzlich Absorptionsmessungen mit einem Vertex 80v FTIR-Spektrometer in Kombination mit einem Hyperion 3000 Mikroskop der Firma Bruker durchgeführt. FTIR-Spektrometer steht für **F**ourier-**T**ransformations-**I**nfrarot-Spektrometer. Statt direkt ein Absorptionsspektrum aufzunehmen wird dieses hierbei aus einem gemessenen Interferogramm mittels Fourier-Transformation berechnet. Der Schematische Aufbau ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Als Lichtquelle dient ein Schwarzkörperstrahler. Das davon ausgesandte Licht wird durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt. Einer dieser Strahlen wird an einem fixen, der andere an einem beweglichen Spiegel reflektiert und zurückgeworfen. Die beiden Teilstrahlen interferieren miteinander und werden nach Durchdringen der Probe am Detektor aufgefangen. Für das Interferogramm wird der Verfahrweg des beweglichen Spiegels gegen die Intensität am Detektor aufgetragen.

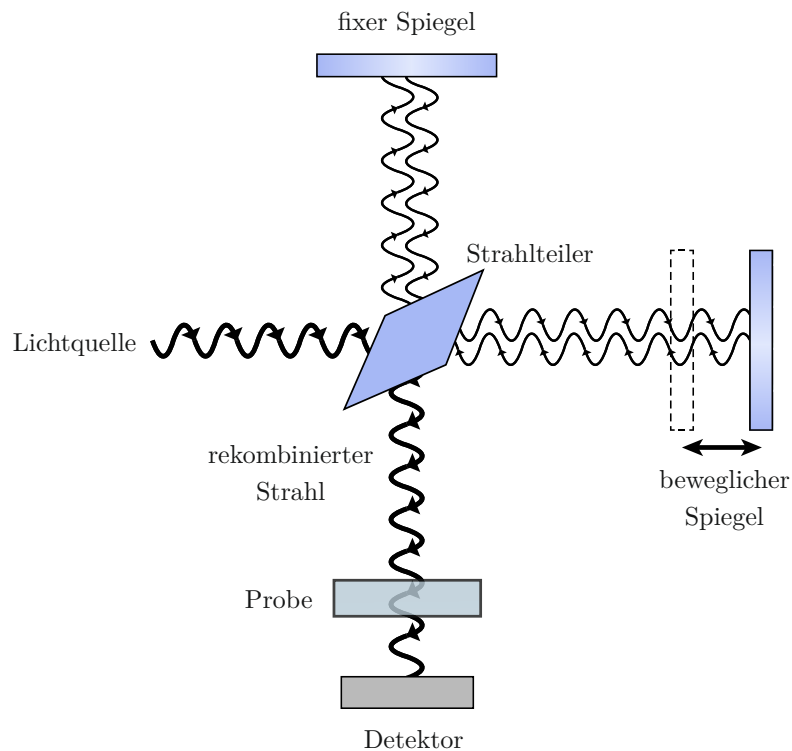


Abbildung 3.4: Funktionsprinzip FTIR-Interferometer - Die von der Lichtquelle erzeugte Strahlung wird durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt, welche durch einen beweglichen Spiegel zur Interferenz gebracht werden, während der rekombinierte Strahl die Probe durchdringt und vom Detektor erfasst wird [77]

Auch bei diesem Spektrometer kann der Absorptionskoeffizient nicht direkt gemessen werden. Allerdings wird im Gegensatz zum Lambda 19 bereits der Absorptionsgrad A aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt. Damit vereinfacht sich die Berechnung des Absorptionskoeffizienten α zu:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda) \cdot \ln(10)}{d} \quad (3.2)$$

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der Entstehung von H₃-Zentren sowie dem Zusammenhang mit der Erzeugung und dem Zerfall anderer Stickstoff-Zentren, insbesondere NV-Zentren, wurden synthetische Diamanten in einem Vakuumofen geheizt und mit Elektronen bestrahlt. Als Proben wurden HPHT-Diamanten des Typs 1b verwendet. Aus einer Charge von Diamanten von denen der Großteil mehrere Einschlüsse enthielt, wurden für die Untersuchungen 11 Stück ausgewählt, bei denen sich zumindest im Zentrum keine Einschlüsse befanden und welche farblich relativ homogen erschienen. Diese wurden anschließend nummeriert.

Von diesen 11 Diamanten wurden 5 vor der Bestrahlung und weitere 5 nach der Bestrahlung geheizt. Die übrige Probe wurde bestrahlt jedoch nicht geheizt. Eine Abfolge der durchgeführten Arbeitsschritte ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Diese sollen im Folgenden beschrieben werden.

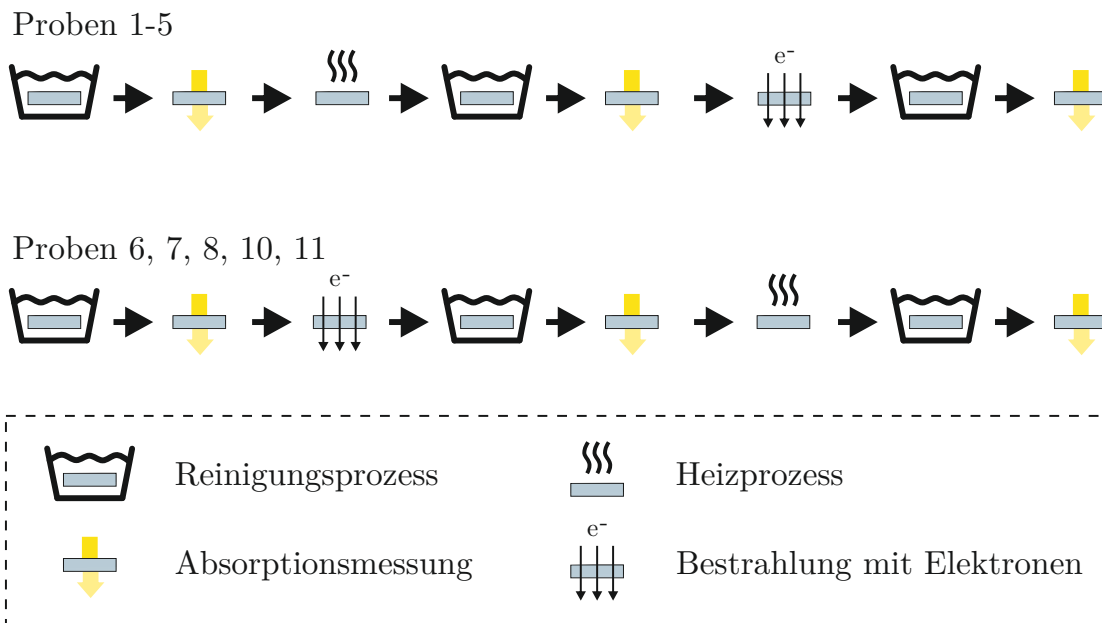


Abbildung 4.1: Abfolge der durchgeführten Arbeitsschritte

Reinigungsprozess

Zunächst wurden alle Diamanten einem Reinigungsprozess unterzogen, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Dazu wurden sie etwa vier Stunden in ein kochendes Bad aus 100%-iger Salpeter- und Schwefel- sowie 70%-iger Perchlorsäure gelegt. Durch diese Behandlung werden nicht nur Staubpartikel sowie Öle und Fette gelöst, sondern auch Graphitschichten von der Oberfläche entfernt.

Heizprozess

Von den 11 ausgewählten Proben wurden 5 vor und weitere 5 nach der Bestrahlung in einem Vakuumofen (siehe 3.1) bei 1600°C geheizt. Dabei wurde die Dauer des Heizens variiert, um Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der dabei ablaufenden Prozesse ziehen zu können. Eine Übersicht ist in Tabelle 4.1 zu sehen. Das Aufheizen und Abkühlen erfolgte mit einem Gradienten von etwa 40°C/min. Während des Aufheizens stieg der Druck im Ofen auf Werte im Bereich von 10^{-5} mbar. Ansonsten war der Druck um eine Größenordnung niedriger.

Probe	Heizdauer vor Bestrahlung (Std.)	Heizdauer nach Bestrahlung (Std.)
1	2	-
2	8	-
3	4	-
4	16	-
5	12	-
6	-	4
7	-	16
8	-	1
9	-	-
10	-	8
11	-	2

Tabelle 4.1: Übersicht Heizdauer der Proben

Bestrahlung mit Elektronen

Die Bestrahlung erfolgte am in Abschnitt 3.2 beschriebenen Elektronenbeschleuniger mit einer Dosis von $2 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ bei einer Energie von 10 MeV. Der über die Pulse gemittelte Strom wurde so gewählt, dass sich während der Bestrahlung eine Proben­temperatur von 900°C einstellte. Während des Vorganges befanden sich die Proben in einer Quarzglasröhre unter Hochvakuum.

Absorptionsmessung im UV/VIS/NIR-Bereich

Für die UV-VIS-NIR-Absorptionsmessungen wurde das in Abschnitt 3.3 beschriebene Lambda 19 Spektrometer verwendet. Der zu untersuchende Spektrale Messbereich von 200 nm bis 1000 nm wurde mit einer Auflösung von 0,2 nm erfasst. Die Proben wurden für die Messungen auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm aufgeklebt. Die zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten benötigte Probendicke wurde mit Hilfe eines Digitalmessschiebers bestimmt.

FTIR-Absorptionsmessung

Für die FTIR-Messungen wurde das in Abschnitt 3.4 beschriebene Spektrometer verwendet. Hier wurden über einen Bereich von 900 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit der bestmöglichen Auflösung von $0,6 \text{ cm}^{-1}$ 48 Messvorgänge vorgenommen und daraus ein Spektrum gemittelt, um Rauschen zu unterdrücken.

Bei den Messungen wurde ein Offset durchgeführt, sodass der Absorptionsgrad (und damit auch der Absorptionskoeffizient) bei einer Wellenzahl von 1400 cm^{-1} Null ist. Dies ist gängige Praxis bei der Auswertung von FTIR-Messungen bei Diamanten [78].

Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten wird die Probendicke d benötigt (siehe Abschnitt 3.4). Zu deren Bestimmung am Ort der Messung wurde versucht den in Abschnitt

2.2.1 beschriebenen Zusammenhang mit dem Absorptionsgrad von $12,31 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Wellenzahl von 2000 cm^{-1} anzuwenden. Die so ermittelten Dicken waren allerdings zwischen 54% und 58% kleiner als die mit dem Messschieber ermittelten Werte (für 10 durchgeführte Vergleichsmessungen). Hierfür wurde bisher noch keine zufriedenstellende Erklärung gefunden. Zwar ist die Absorption bei 2000 cm^{-1} abhängig vom Diamanttypen [39], jedoch ist die gemessene Abweichung zu groß um sich damit erklären zu lassen. Die geringe Streuung der prozentualen Abweichung lässt vermuten, dass es sich um einen systematischen Messfehler handelt. Da nicht alle Proben eine gleichmäßige Dicke besaßen und bei den FTIR-Messungen nur eine Fläche von etwa $0,2 \text{ mm}$ Kantlänge durchleuchtet wurde, wäre es dennoch von Vorteil nicht auf die mit dem Messschieber bestimmten Dicken angewiesen zu sein. Aus diesem Grund wurde versucht einen mit den Messungen übereinstimmenden Zusammenhang zwischen Absorptionsgrad bei einer Wellenzahl von 2000 cm^{-1} und der Probendicke zu finden. Hierzu wurde das Verhältnis aus der mit dem Messschieber bestimmten Dicke der planparallelen Probe 1 und dem dazugehörigen Absorptionsgrad gebildet:

$$\alpha_{2000 \text{ cm}^{-1}} = \frac{A_1(2000 \text{ cm}^{-1})}{d_1} = 4,884 \text{ cm}^{-1} \quad (4.1)$$

Ein Vergleich zu den verbleibenden mit Hilfe des Messschiebers bestimmten Werten zeigte eine Abweichung von maximal 5,5% bzw. $0,06 \text{ mm}$. Dies liegt unterhalb der Messgenauigkeit des Messschiebers. Die Probendicke für alle weiteren Messungen wurde nun analog zu 4.2 wie folgt berechnet:

$$d = \frac{A_{2000 \text{ cm}^{-1}}}{4,884 \text{ cm}^{-1}} \quad (4.2)$$

4.1 Vor dem Bestrahlen geheizte Proben

Die Proben 1 bis 5 wurden vor dem Bestrahlen bei 1600°C geheizt. Im Folgenden werden erst die aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren, dann die UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren in chronologischer Reihenfolge (siehe Abbildung 4.1) vorgestellt und erste Schlussfolgerungen gezogen.

FTIR-Spektren

Initialer Zustand

Die FTIR-Spektren der gereinigten jedoch sonst noch unbehandelten Proben 1 bis 5 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse sind in Abbildung 4.2 zu sehen.

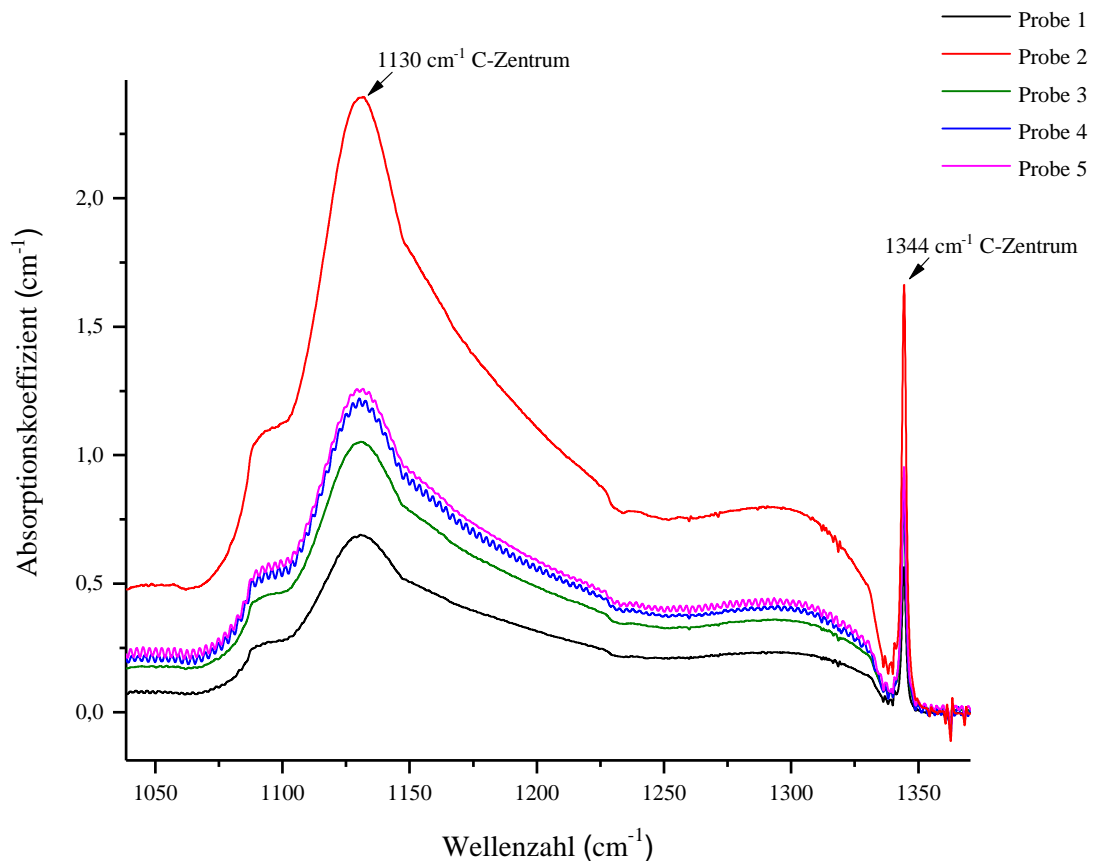


Abbildung 4.2: FTIR-Absorptionsspektren der gereinigten jedoch sonst unbehandelten Proben 1 bis 5 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse

Die Form der Spektren entspricht, wie es bei Diamanten des Typs 1b zu erwarten war, der charakteristischen Absorption von C-Zentren [63]. Jedoch lässt sich an der unterschied-

lichen Intensität der Absorption erkennen, dass deren Konzentration je nach Probe sehr verschieden ist. Die anhand des Absorptionskoeffizienten bei 1130 cm^{-1} berechneten C-Zentrenkonzentrationen in ppm sind in Tabelle 4.2 zu sehen.

Bei einigen Graphen sind Oszillationen mit einer Periode von etwa $2,5\text{ cm}^{-1}$ dem Messsignal überlagert. Diese entstehen durch Interferenzen des an den parallelen Oberflächen der Probe reflektierten Infrarotlichtes.

Diese Oszillationen sind auch der Grund dafür, dass zur Bestimmung der C-Zentrenkonzentration der 1130 cm^{-1} - statt dem 1344 cm^{-1} -Absorptionspeak gewählt wurde. Da der letztgenannte Peak sehr schmal ist, kann man anhand des Spektrums nicht erkennen, ob dessen Höhe durch die überlagerten Oszillationen beeinflusst wurde.

Probe	C-Zentrenkonzentration C_C in ppm
1	17,17
2	59,75
3	26,23
4	30,46
5	31,22

Tabelle 4.2: Übersicht der C-Zentrenkonzentrationen der Proben 1 bis 5 im initialen Zustand

Nach dem Heizen

In Abbildung 4.3 sind die FTIR-Spektren der Proben nach der Wärmebehandlung bei 1600°C dargestellt. Die Proben 4 und 5 zerbrachen während des Reinigungsprozesses nach dem Heizen und lösten sich zum Teil in der Säure auf. Ursache sind vermutlich größere Verunreinigungen bzw. Stellen an denen die Diamantstruktur des Kohlenstoffs Fehler aufwies, welche beim Produktionsprozess entstanden. Probe 4 war danach im Gegensatz zu Probe 5 noch groß genug, um FTIR-Messungen durchführen zu können. UV-VIS-NIR-Spektren konnten für keine der beiden zerbrochenen Proben aufgenommen werden.

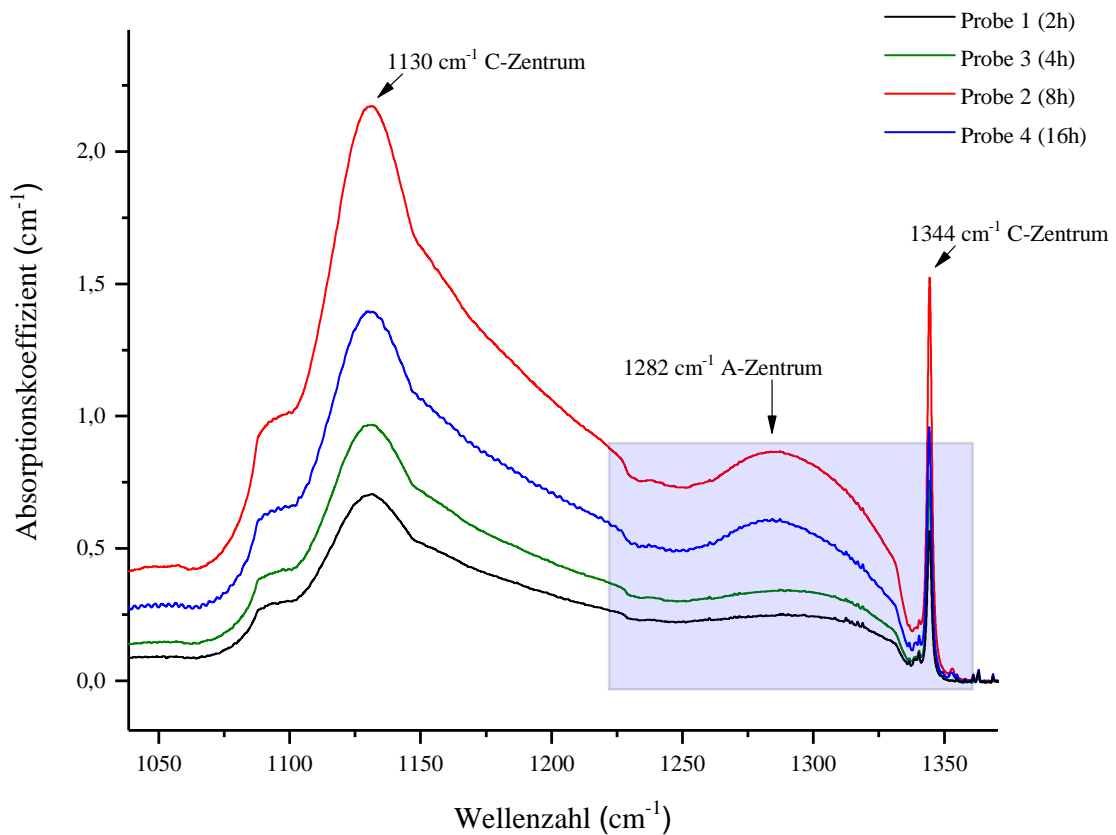


Abbildung 4.3: FTIR-Absorptionsspektren der bei 1600°C wärmebehandelten Proben 1 bis 4 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse. Der blau hinterlegte Bereich wird in Abbildung 4.4 vergrößert dargestellt.

Nach dem Heizprozess hat sich die Form der Spektren der beiden Proben mit der kürzesten Heizdauer kaum verändert. Bei den Proben 2 und 4 wurde ein Peak bei 1282 cm⁻¹ sichtbar, was für die Entstehung von A-Zentren spricht. Eine vergrößerte Darstellung dieses Bereiches ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

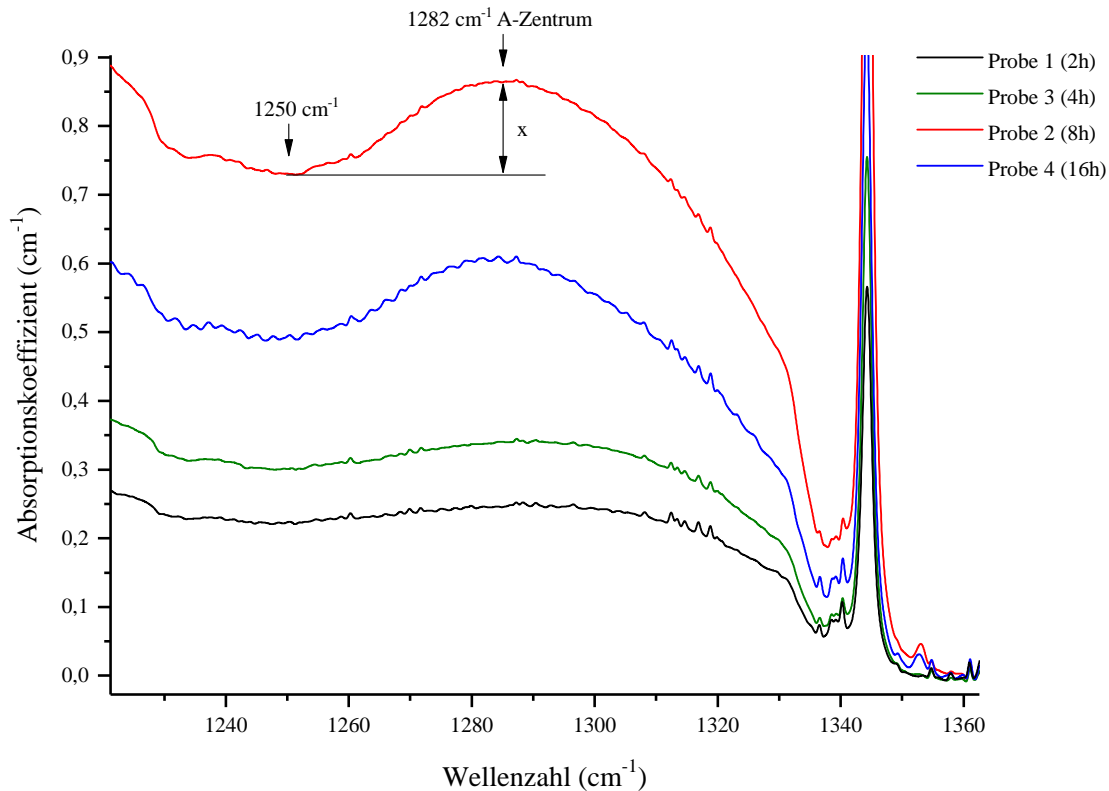


Abbildung 4.4: Vergrößerte Darstellung von Abbildung 4.3 im Bereich des A-Zentren Absorptionsmaximum mit beispielhafter Darstellung der in Gleichung 4.3 verwendeten Größen anhand des Graphen von Probe 2

Leider ist der Stickstoff innerhalb eines mit Hilfe des HPHT-Verfahrens hergestellten Diamanten meist sehr inhomogen verteilt [54]. Da für die FTIR-Messungen nicht immer exakt die gleiche Stelle innerhalb der Probe vermessen werden konnte, schwankt der Gesamtstickstoffgehalt zwischen den Messungen. Insbesondere trifft dies auf Probe 4 zu da sie nahe der Probenmitte, in der die initiale Messung durchgeführt wurde, zerbrach. Da im Bereich des A-Zentrumpeaks ein großer Teil der Absorption durch C-Zentren verursacht wird, macht dies eine Aussage über die entstandene A-Zentrenkonzentration durch direkten Vergleich der Absorptionskoeffizienten bei 1282 cm^{-1} unmöglich. Um dennoch eine Aussage über die entstandene Menge an A-Zentren treffen zu können, wurde die Differenz x der Absorptionkoeffizienten bei den Wellenzahlen 1282 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} gebildet (siehe Abbildung 4.4 sowie Gleichung 4.3).

$$x = \alpha_{1282\text{ cm}^{-1}} - \alpha_{1250\text{ cm}^{-1}} \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.5 ist diese Differenz gegen die Heizdauer aufgetragen.

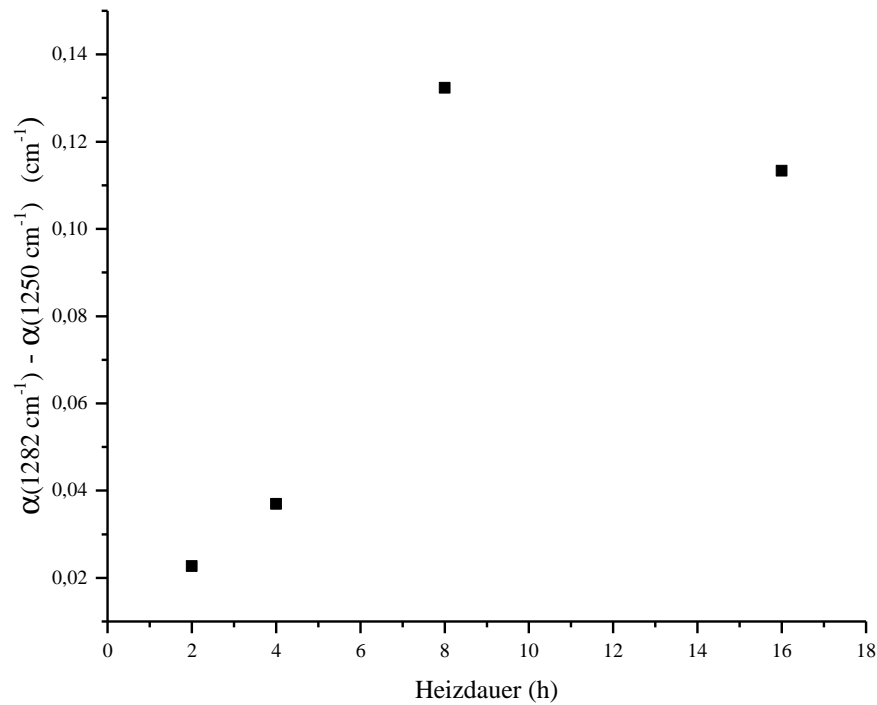


Abbildung 4.5: Darstellung der Differenz der Absorptionkoeffizienten bei den Wellenzahlen 1282 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} gegenüber der Heizdauer

Betrachtet man die Proben mit 2 h, 4 h und 16 h Heizdauer, so lässt sich trotz der geringen Anzahl an Datenpunkten ein linearer Zusammenhang zwischen der Heizdauer und der Entstehung von A-Zentren vermuten. Dass im Fall von Probe 2, die 8 h geheizt wurde, überdurchschnittlich viele A-Zentren entstanden, wird dem Umstand zugeschrieben, dass die C-Zentrenkonzentration deutlich größer ist als bei den anderen Proben. Die Abhängigkeit der Erzeugung von H3-Zentren von der Konzentration an isoliertem Stickstoff wurde bereits von T.Lühmann et al. gezeigt [61] und deutet auf eine entsprechende Abhängigkeit bei der Erzeugung von A-Zentren hin.

Nach der Bestrahlung

Die FTIR-Spektren der Proben nach der Bestrahlung mit Elektronen sind in Abbildung 4.6 zu sehen.

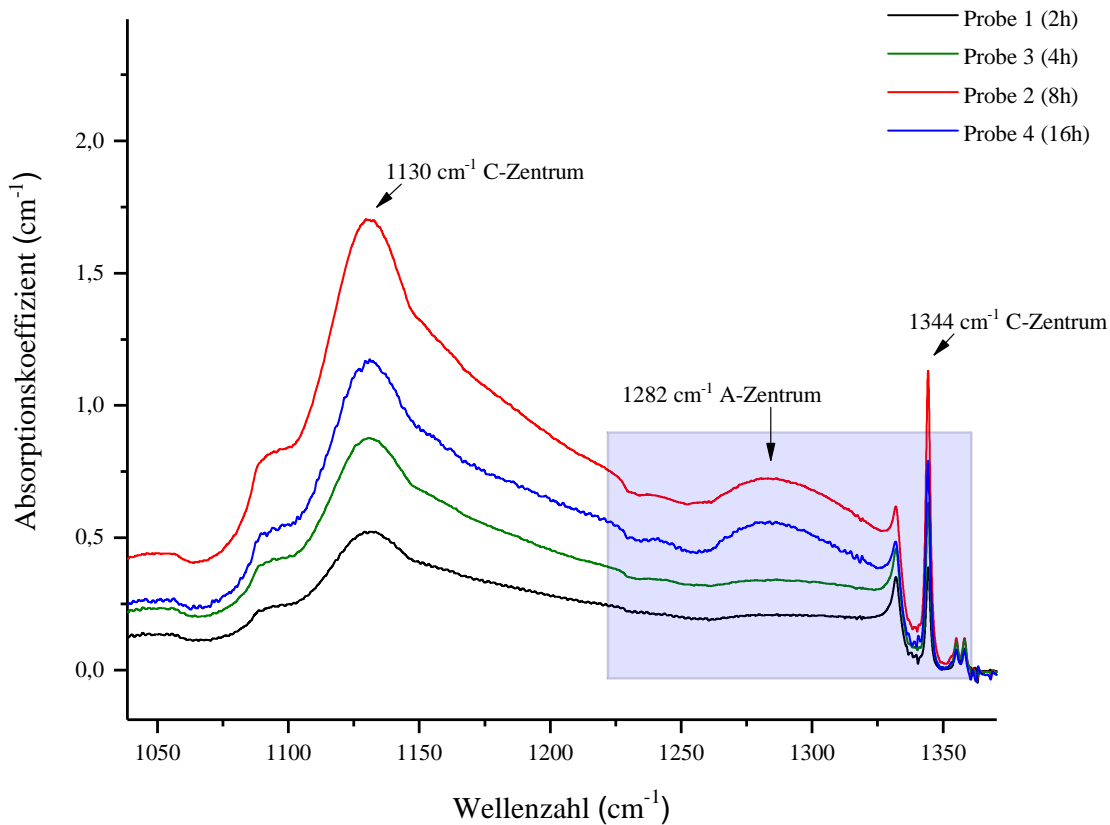


Abbildung 4.6: FTIR-Absorptionsspektren der Proben 1 bis 4 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse nachdem diese bestrahlt wurden. Der blau hinterlegte Bereich wird in Abbildung 4.7 vergrößert dargestellt.

Im Vergleich zu den vorherigen Messungen ist bei allen Proben eine Verringerung der Absorption durch C-Zentren erkennbar. Eine Übersicht der berechneten C-Zentrenkonzentrationen im initialen, geheizten und bestrahlten Zustand ist in Tabelle 4.5 zusammengestellt.

Probe (Heizdauer)	C_C in ppm		
	initial	nach Heizen	nach Bestrahlen
1 (2h)	17,17	17,54	12,92
2 (8h)	59,75	54,22	42,56
3 (4h)	26,23	24,15	21,87
4 (16h)	30,46	34,92	29,05
5	31,22	-	-

Tabelle 4.3: Übersicht der C-Zentrenkonzentrationen der Proben 1 bis 5

Zudem ist nun ein Peak bei einer Wellenzahl von 1332 cm^{-1} zu sehen (siehe Abbildung 4.7). Als Ursache hierfür wird die Umwandlung von C-Zentren in NV^- -Zentren und N^+ -Zentren angenommen (siehe Abschnitt 2.2.1).

Die durch die Bestrahlung mit Elektronen entstehenden Vakanzen können sich bei der dabei vorherrschenden Temperatur von 900°C im Gitter bewegen und bilden zusammen mit einem C-Zentrum ein NV-Zentrum [6]. Ein weiteres C-Zentrum nahe des entstandenen NV-Zentrums dient als Donator, das NV-Zentrum wird negativ geladen und ein N^+ -Zentrum entsteht [79].

Abhängigkeiten der Höhe des 1332 cm^{-1} -Peaks werden zusammen mit den Messungen der Proben 6 bis 11 in Abschnitt 4.3 diskutiert.

Eine Veränderung der Absorption durch A-Zentren ist nicht zu erkennen.

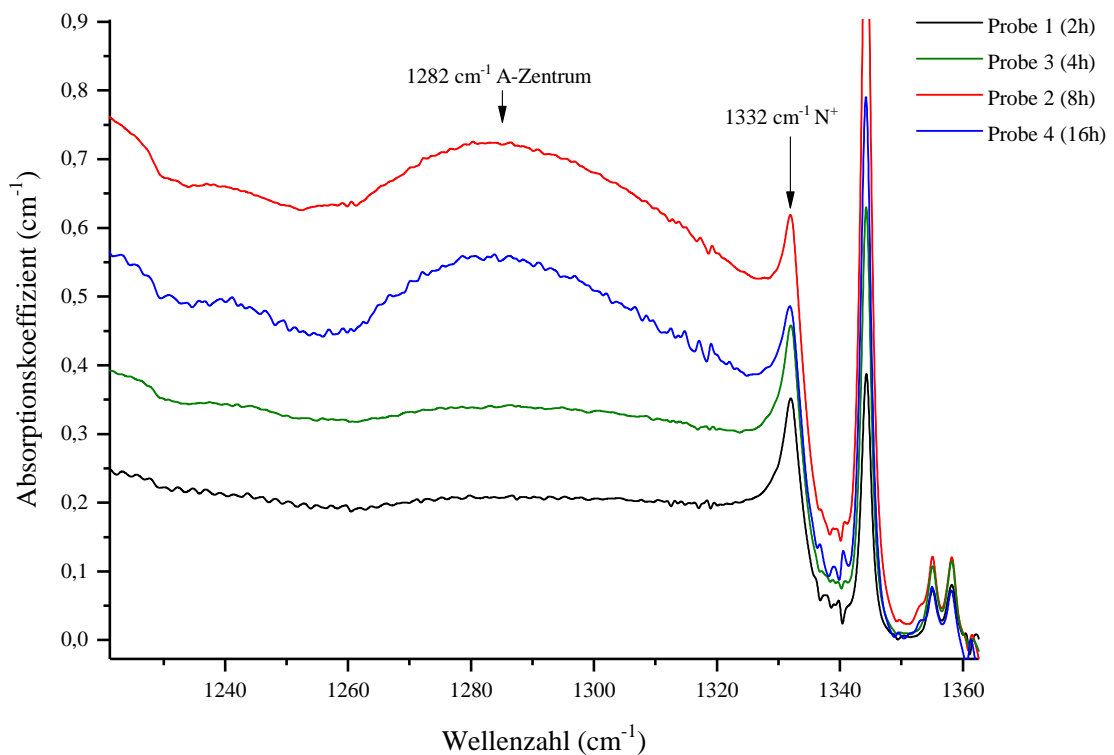


Abbildung 4.7: Vergrößerte Darstellung von Abbildung 4.6 im Bereich des A-Zentren Absorptionsmaximum

UV-VIS-NIR-Spektren

Initialer Zustand

Die UV-VIS-NIR-Spektren der gereinigten jedoch sonst noch unbehandelten Proben 1 bis 5 sind in Abbildung 4.8 zu sehen.

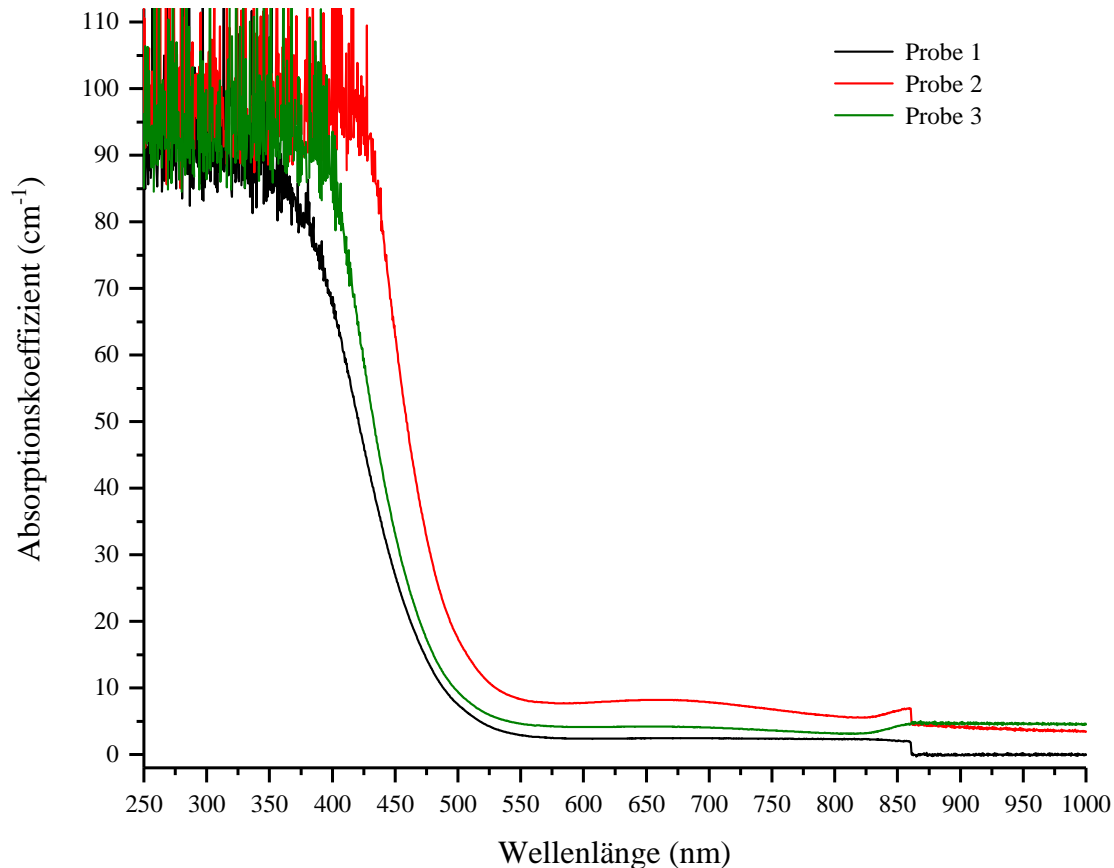


Abbildung 4.8: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der gereinigten jedoch sonst unbehandelten Proben 1 bis 5

Der Sprung bei 860 nm ist ein Messartefakt und wird durch das Umschalten vom Detektor für den UV- und sichtbaren Spektralbereich auf den NIR-Detektor verursacht [76]. Zudem soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass bei wiederholten Messungen an der gleichen Position einer Probe zufällige Abweichungen der Intensitäten in zwei Bereichen auftraten. Zum einen im Bereich, in dem die Absorption bereits sehr groß ist und kaum noch Licht auf den Detektor trifft (nahe der Absorptionskante). Zum anderen aber auch ab etwa 600 nm bis zum Ende des Messbereiches bei 1000 nm. Somit lassen sich in diesen Bereichen nur schwer Aussagen aufgrund von Einzelmessungen treffen.

Es wird angenommen, dass die Schwankungen der Intensität im Bereich von 700 nm bis

zum Detektorwechsel bei 860 nm bei den Messungen der Proben 2 und 3 auch auf dieses Verhalten zurückzuführen sind.

Die Spektren der ungeheizten und unbestrahlten Proben zeigen ansonsten, wie für Diamanten des Typs 1b bei Raumtemperatur zu erwarten war, keine Peaks und eine Absorptionskante im Bereich von 350 nm bis 550 nm. Diese Absorptionskante liegt für Proben mit größerer Konzentration an C-Zentren in Richtung größerer Wellenlängen. Aus der Literatur ist dieser Zusammenhang wohl bekannt [72] und verursacht die gelbe Farbe von Diamanten des Typs 1b, deren Intensität mit der C-Zentrenkonzentration zunimmt [80]. Eine graphische Darstellung dieses Zusammenhanges erfolgt zusammen mit den Proben 6 bis 11 in Abschnitt 4.2 Abbildung 4.20.

Nach dem Heizen

In Abbildung 4.9 sind die UV-VIS-NIR-Spektren der Proben 1 bis 3 nach der Wärmebehandlung bei 1600°C dargestellt. Wie bereits erwähnt sind die Proben 4 und 5 während des Reinigungsprozesses nach dem Heizen zerbrochen. Dadurch waren sie zu klein, um an ihnen mit dem verwendeten UV-VIS-NIR-Spektrometer Messungen durchführen zu können.

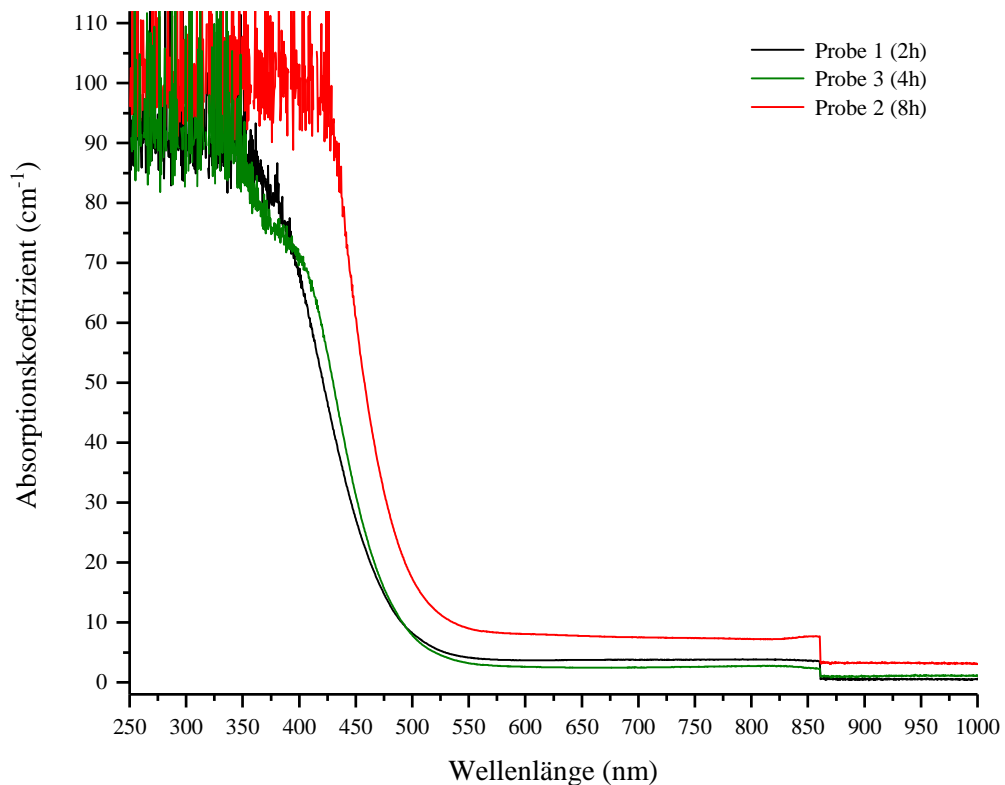


Abbildung 4.9: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der bei 1600°C wärmebehandelten Proben 1 bis 3

Durch das Heizen haben sich die Absorptionsspektren nur in sehr geringem Maße geändert. Es sind keine Peaks zu sehen, die auf die Entstehung eines Farbzentrums hinweisen würden. Da, wie aus den FTIR-Messungen erkennbar ist, nur sehr wenige C-Zentren zu A-Zentren umgewandelt wurden, hat sich auch die Position der Absorptionskante kaum verändert.

Nach der Bestrahlung

Die UV-VIS-NIR-Spektren der Proben nach der Bestrahlung mit Elektronen sind in Abbildung 4.10 zu sehen.

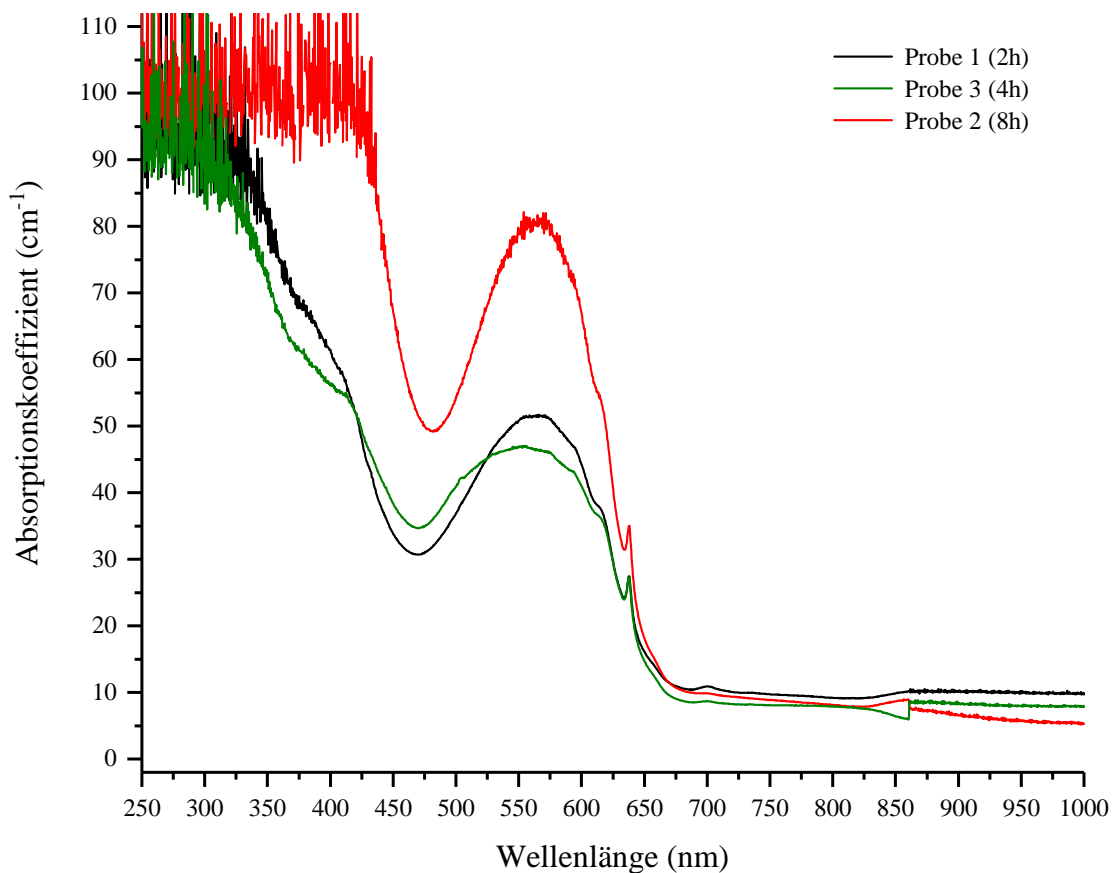


Abbildung 4.10: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der Proben 1 bis 3 nachdem diese bestrahlt wurden.

Nach der Bestrahlung änderte sich die Absorption für sichtbares Licht deutlich. Bei allen Proben lässt sich starke Absorption für sowohl ZPL, als auch die Phononenseitenbande von NV^- erkennen (siehe Abschnitt 2.2.2).

Abbildung 4.11 zeigt eine vergrößerte Darstellung des Bereiches von 420 nm bis 715 nm.

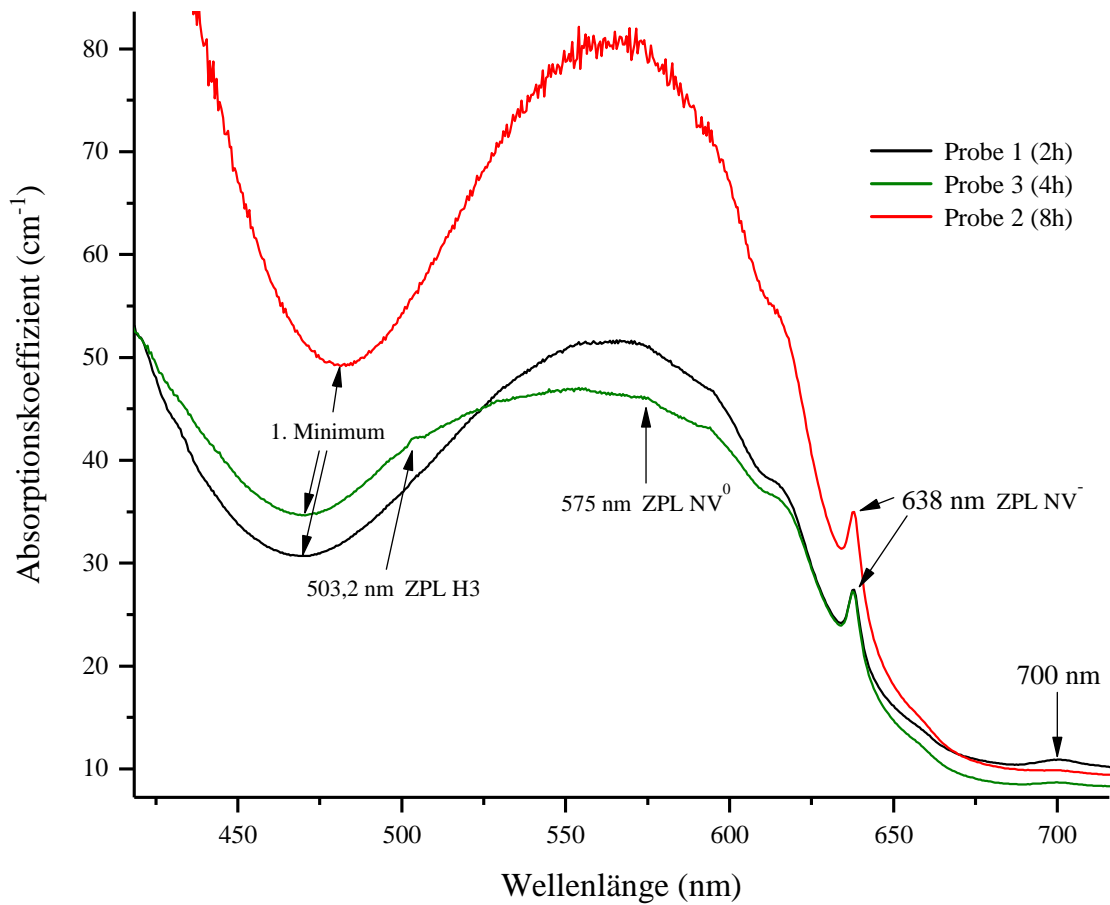


Abbildung 4.11: Vergrößerte Darstellung der Abbildung 4.10 im Bereich der NV^- -Absorption

Bei Probe 3 ließen sich Peaks von H3 und NV^0 ausmachen. Der Zusammenhang zwischen der NV^- -Intensität, der C-Zentren Konzentration, der Heizdauer und den H3 sowie NV^0 Peaks wird gemeinsam mit den Messungen der nach der Bestrahlung geheizten Proben in Abschnitt 4.3 noch genauer diskutiert.

Bei allen Proben ist ein kleiner Peak bei 700 nm vorhanden. Dieser wird vermutlich von Defekten verursacht, an denen Atome auf Zwischengitterplätzen beteiligt sind und heilt bei Temperaturen über 1000°C aus [39].

4.2 Nach dem Bestrahlen geheizte Proben

Die Proben 6 bis 11 wurden nach der Bestrahlung mit Elektronen bei 1600°C geheizt. Wie im vorangegangenen Abschnitt werden erst die aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren, dann die UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren in chronologischer Reihenfolge (siehe Abbildung 4.1) vorgestellt und erste Auswertungen vorgenommen.

FTIR-Spektren

Initialer Zustand

Die FTIR-Spektren der gereinigten, jedoch sonst noch unbehandelten Proben 6 bis 11 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse sind in Abbildung 4.12 zu sehen.

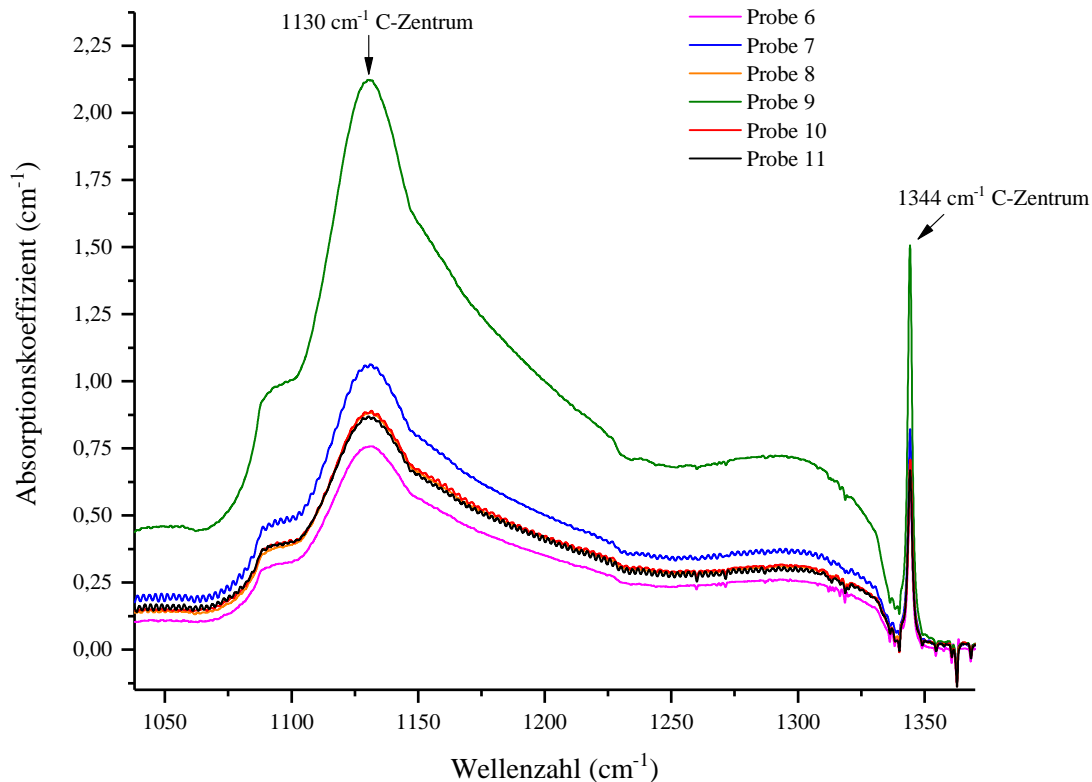


Abbildung 4.12: FTIR-Absorptionsspektren der gereinigten jedoch sonst unbehandelten Proben 6 bis 11 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse

Wie bei den Proben 1 bis 5 ist in den Spektren fast ausschließlich die charakteristische Absorption von C-Zentren zu erkennen. Eine Übersicht der anhand des Absorptionskoeffizienten bei 1130 cm^{-1} berechneten C-Zentrenkonzentrationen in ppm ist in Tabelle 4.4 zu sehen.

Probe	C-Zentrenkonzentration C_C in ppm
6	18,88
7	26,30
8	22,01
9	53,07
10	22,00
11	21,68

Tabelle 4.4: Übersicht der C-Zentrenkonzentrationen der Proben 6 bis 11 im initialen Zustand

Da Probe 9 eine deutlich größere C-Zentrenkonzentration aufwies als die restlichen Proben, wurde entschieden diese zwar zu Bestrahlen, allerdings nicht bei den Heizversuchen zu verwenden, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erzielen.

Nach der Bestrahlung

Die FTIR-Spektren der Proben nach der Bestrahlung mit Elektronen sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zu sehen.

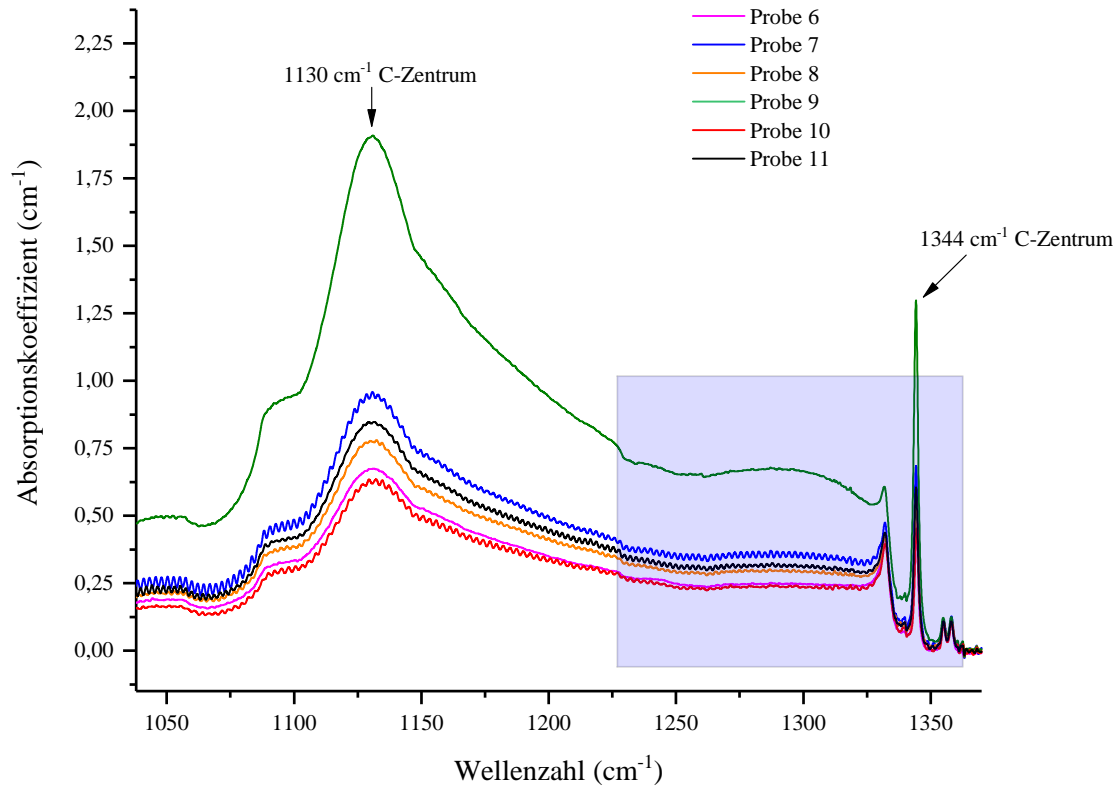


Abbildung 4.13: FTIR-Absorptionsspektren der Proben 6 bis 11 im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse nachdem diese bestrahlt wurden. Der blau hinterlegte Bereich wird in Abbildung 4.14 vergrößert dargestellt.

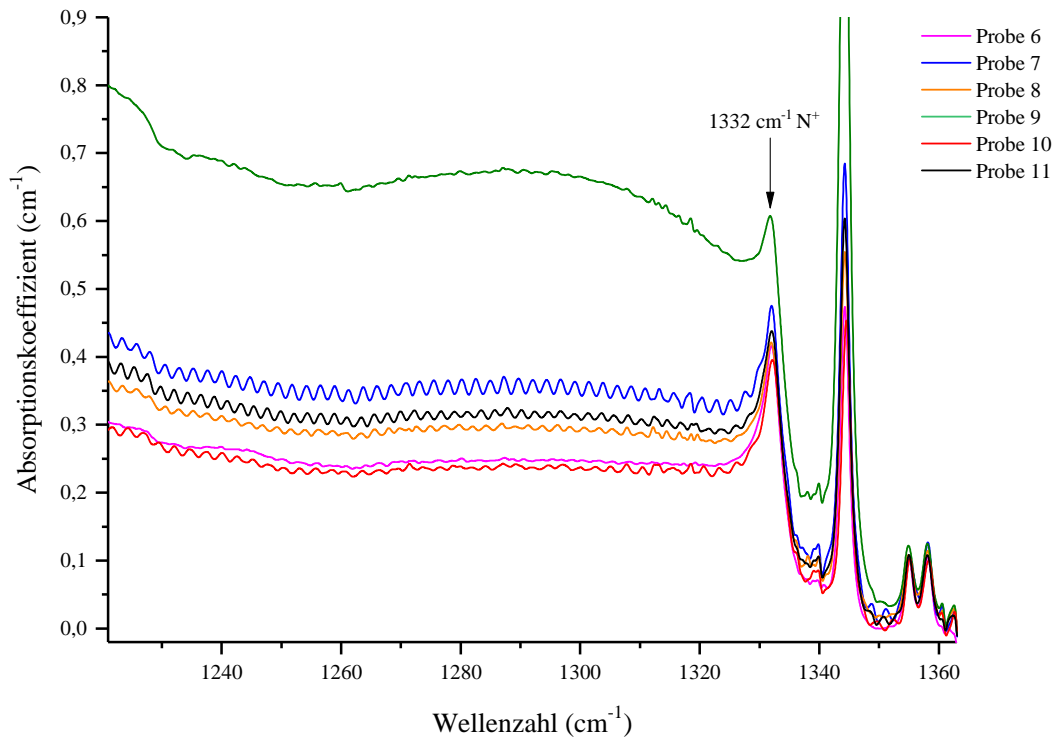


Abbildung 4.14: Vergrößerte Darstellung von Abbildung 4.13 im Bereich des A-Zentren Absorptionsmaximum

Wie bei den Proben, die vor der Bestrahlung geheizt wurden, nahm die durch C-Zentren verursachte Absorption ab und ein Peak bei 1332 cm^{-1} erschien. Auch hier wird die Umwandlung von C- zu NV^- - und N^+ -Zentren als Ursache angenommen. Eine Übersicht der anhand der Absorption bei 1130 cm^{-1} berechneten C-Zentrenkonzentrationen im initialen und bestrahlten Zustand ist in Tabelle 4.5 dargestellt.

Im Bereich der A-Zentren um 1282 cm^{-1} ist keine Zunahme der Absorption zu beobachten.

Probe	C_C in ppm	
	initial	nach Bestrahlen
6	18,88	16,82
7	26,30	23,53
8	22,01	19,42
9	53,07	47,56
10	22,00	15,61
11	21,68	21,05

Tabelle 4.5: Übersicht der C-Zentrenkonzentrationen der Proben 1 bis 11 im initialen und bestrahlten Zustand

Nach dem Heizen

In Abbildung 4.15 sind die FTIR-Spektren der Proben nach der Wärmebehandlung bei 1600°C dargestellt.

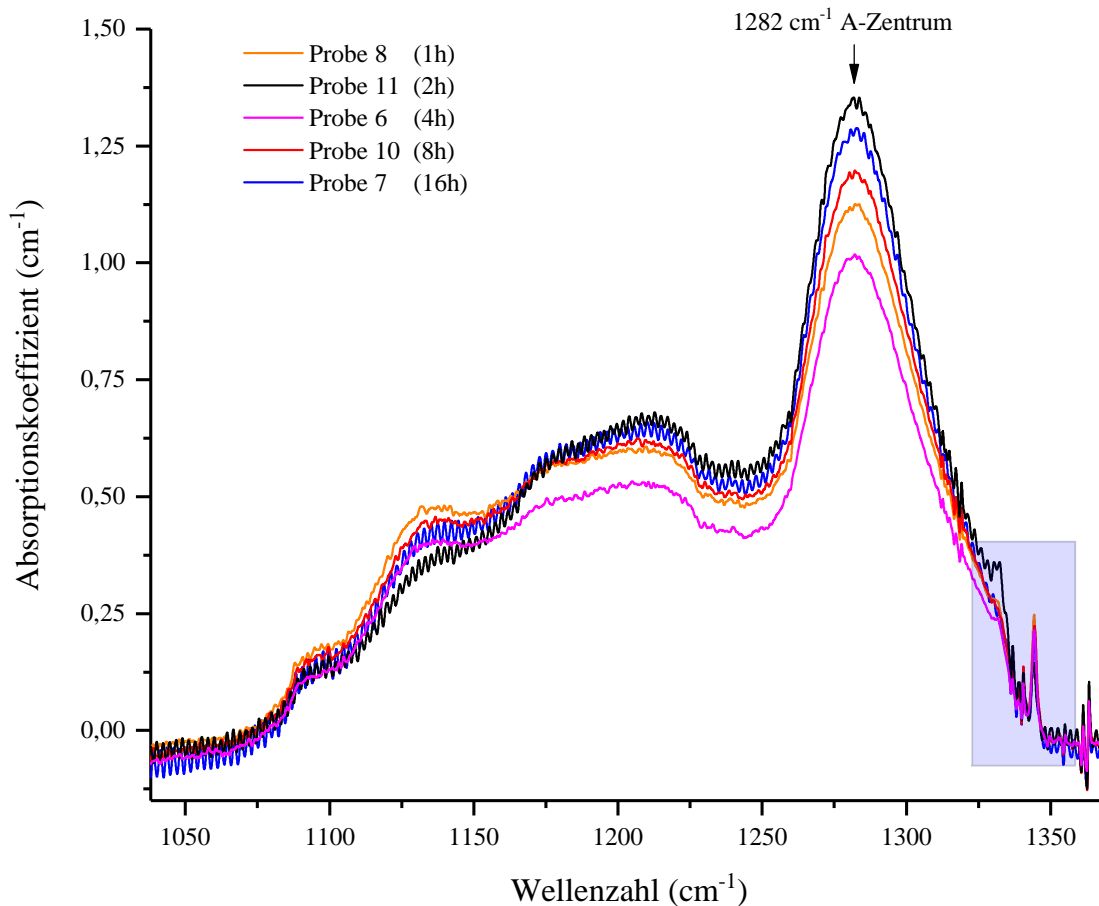


Abbildung 4.15: FTIR-Absorptionsspektren der bei 1600°C wärmebehandelten Proben im Bereich der Ein-Phononen-Prozesse. Der blau hinterlegte Bereich wird in Abbildung 4.16 vergrößert dargestellt.

Anhand der charakteristischen Form des Spektrums der bestrahlten und anschließend geheizten Proben kann man erkennen, dass ein großer Teil der C-Zentren in A-Zentren umgewandelt wurde (siehe Abschnitt 2.2.1).

Die aus dem Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenzahl von 1282 cm^{-1} berechneten Stickstoffkonzentrationen in Form von A-Zentren sind in Tabelle 4.6 zu finden (siehe Formel 2.5).

Probe (Heizdauer)	C_A in ppm
6 (4h)	16,49
7 (16h)	20,73
8 (1h)	18,22
10 (8h)	19,39
11 (2h)	21,86

Tabelle 4.6: Übersicht der A-Zentrenkonzentrationen der bestrahlten und danach geheizten Proben

Eine Aussage über die Konzentration von C-Zentren anhand dieser Graphen gestaltet sich schwierig. Der bisher zur Bestimmung genutzte Peak bei 1130 cm^{-1} wird sehr stark von der Absorption durch A-Zentren überlagert. Dies trifft auch in geringerem Maße auf den 1344 cm^{-1} -Peak zu. Zudem ist dieser so klein, dass er in der Größenordnung der weiter oben beschriebenen Oszillationen des Messsignals liegt (siehe Abbildung 4.16).

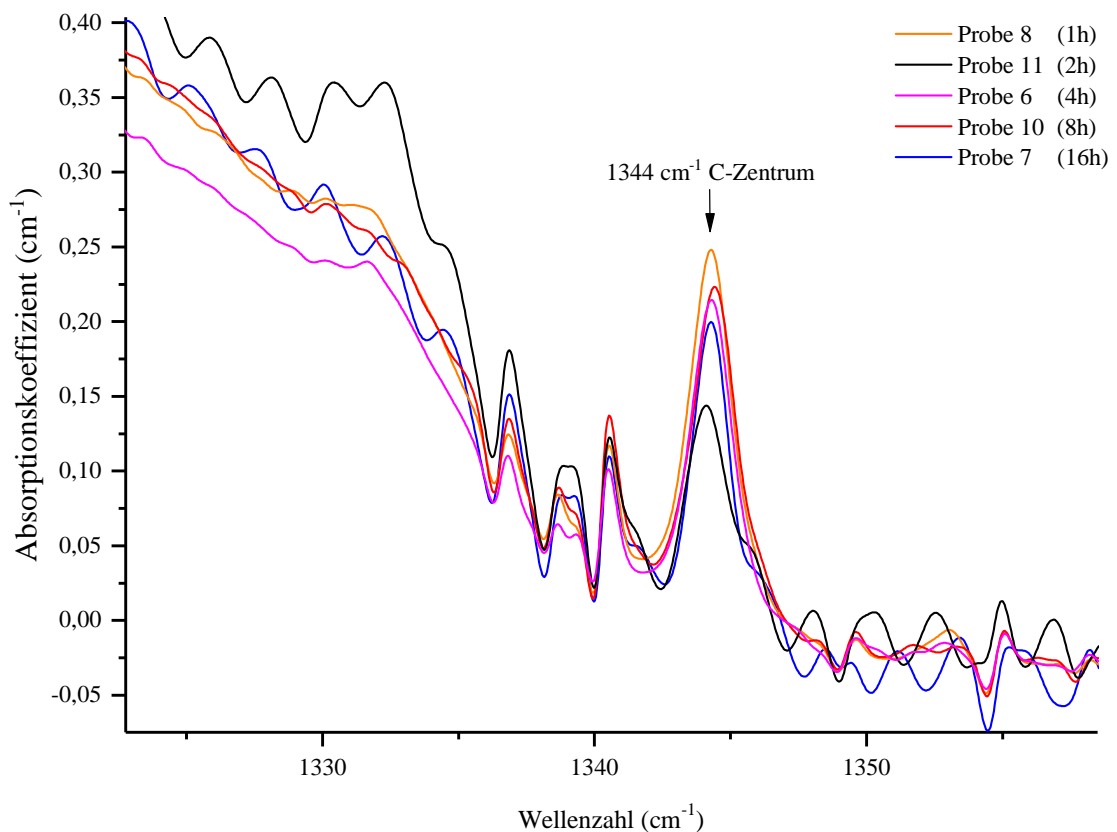


Abbildung 4.16: Vergrößerte Darstellung von Abbildung 4.15 im Bereich des 1344 cm^{-1} -Peaks

Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Absorption bei einer Wellenzahl von 2688 cm^{-1} betrachtet. Bei dieser Wellenzahl tritt bei C-Zentren enthaltenden Proben die 2. Ordnung des 1344 cm^{-1} Peaks auf. Ist an dieser Stelle kein Peak zu sehen, so liegt die Konzentration an C-Zentren laut Hainschwang et al. bei unter 4 ppm [65]. Allerdings ist diese Aussage abhängig von der Qualität der Messung. Die von Hainschwang et al. benutzte Auflösung war zwar mit 1 cm^{-1} schlechter, jedoch zeigten die im Paper veröffentlichten Graphen weniger Rauschen im Vergleich zu den für diese Arbeit durchgeführten Messungen. In Abbildung 4.17 ist der Bereich um 2688 cm^{-1} zum einen für die geheizten Proben (oben in rot) als auch für alle anderen Messungen (unten in schwarz) zum Vergleich abgebildet. Da bei den geheizten Proben im Gegensatz zu den restlichen Messungen kein Peak mehr zu erkennen ist, wird eine C-Zentren Konzentration von unter 4 ppm angenommen.

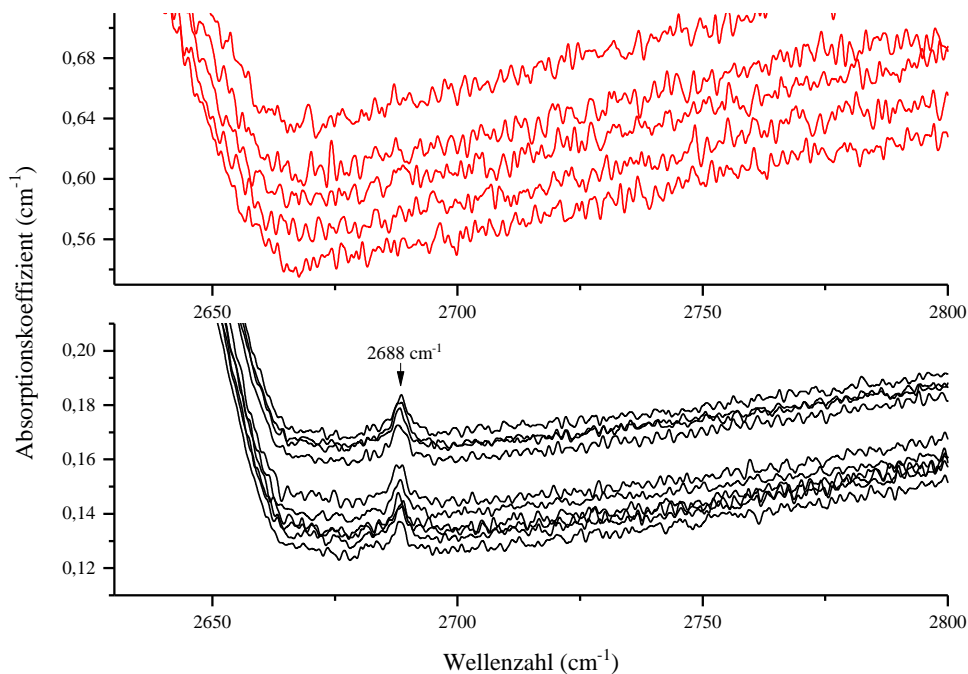


Abbildung 4.17: FTIR-Absorptionsspektren im Bereich um 2688 cm^{-1} . oben: bei 1600°C geheizte Proben, unten: alle anderen Messungen zum Vergleich

Dies spricht dafür, dass selbst bei der kürzesten Heizdauer von einer Stunde der Großteil des isolierten Stickstoffs zu A-Zentren umgewandelt wurde. Hierbei sollte bedacht werden, dass auch während der jeweils etwa 40 Minuten dauernden Aufwärm- und Abkühlvorgänge bereits Diffusion stattfindet. Somit sind Versuche mit kürzeren Heizdauern nur mit deutlich steileren Temperaturgradienten, wie sie beim RTA-Verfahren

verwendet werden sinnvoll. Dass die Entstehung von A-Zentren durch die vorherige Bestrahlung der Diamanten begünstigt wird, ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von A.T.Collins [48].

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die A-Zentrenkonzentration vor allem von der initialen Konzentration an C-Zentren (und damit dem Stickstoffgehalt) der Proben abhängig ist. In Abbildung 4.18 wurde dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Leider lässt sich aufgrund der geringen Menge an Vergleichsmessungen sowie dem Problem, dass die Verteilung des Stickstoffs innerhalb der Proben sehr inhomogen ist und nicht immer die gleiche Stelle der Probe getroffen werden konnte, keine aussagekräftige Bestätigung dieser Hypothese finden.

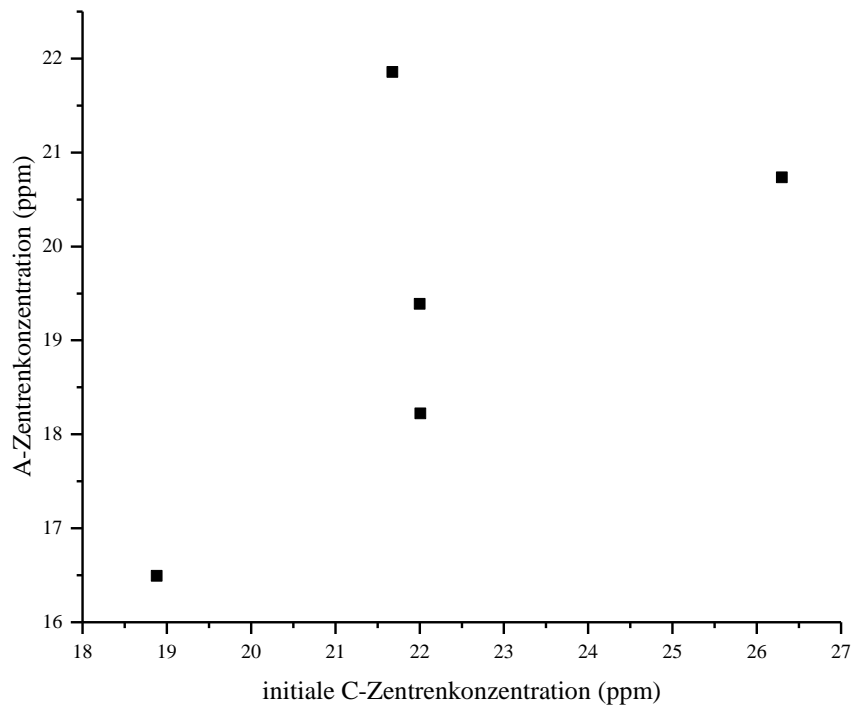


Abbildung 4.18: graphische Darstellung der durch das Heizen der bestrahlten Proben entstandenen A-Zentrenkonzentration zur initialen Konzentration an C-Zentren

UV-VIS-NIR-Spektren

Initialer Zustand

Die UV-VIS-NIR-Spektren der gereinigten, jedoch sonst noch unbehandelten Proben 6 bis 11 sind in Abbildung 4.19 zu sehen.

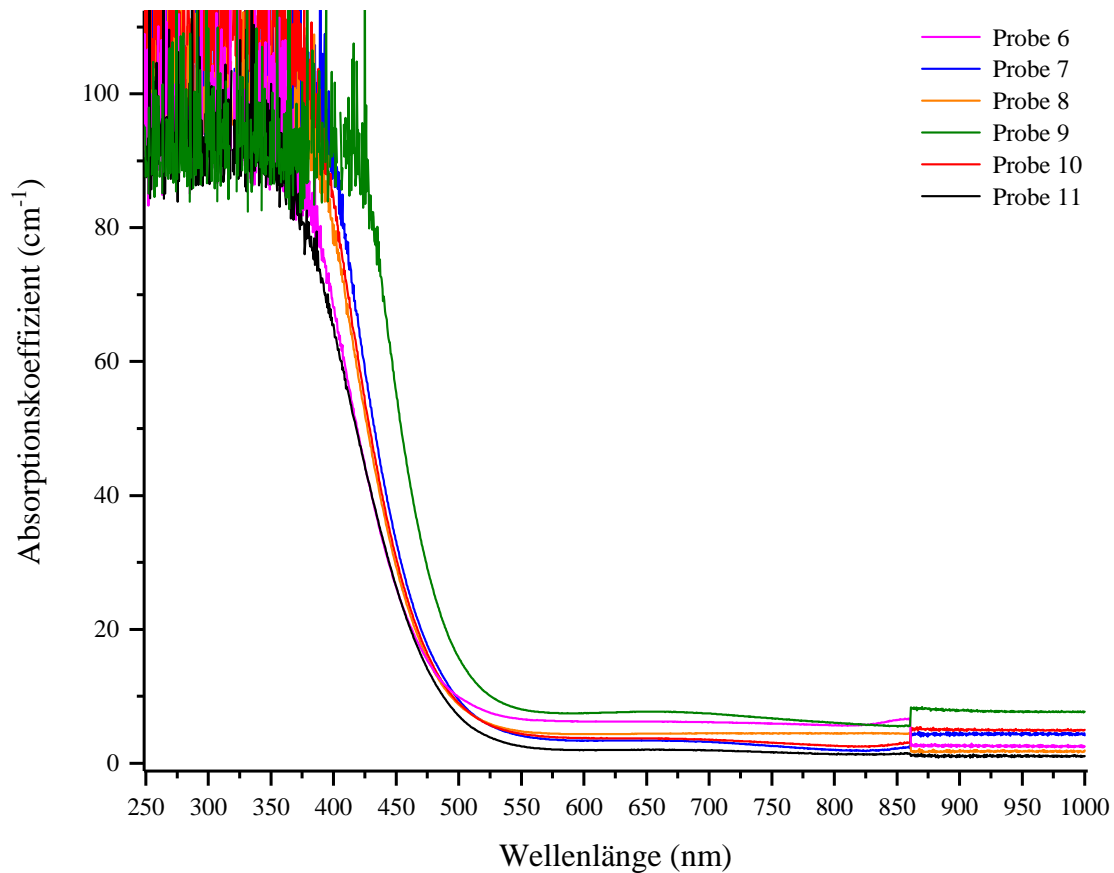


Abbildung 4.19: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der gereinigten jedoch sonst unbehandelten Proben 6 bis 11

Wie bei den initialen Messungen der Proben 1 bis 5 zeigen auch diese Spektren eine Absorptionskante zum UV-Bereich, welche für höhere C-Zentrenkonzentrationen zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Um diesen Zusammenhang ersichtlich zu machen, wurde in Abbildung 4.20 die Wellenlänge, bei der ein Absorptionskoeffizient von 30 cm^{-1} erreicht wurde, gegen die in den Proben 1 bis 11 vorherrschende Konzentration von C-Zentren aufgetragen.

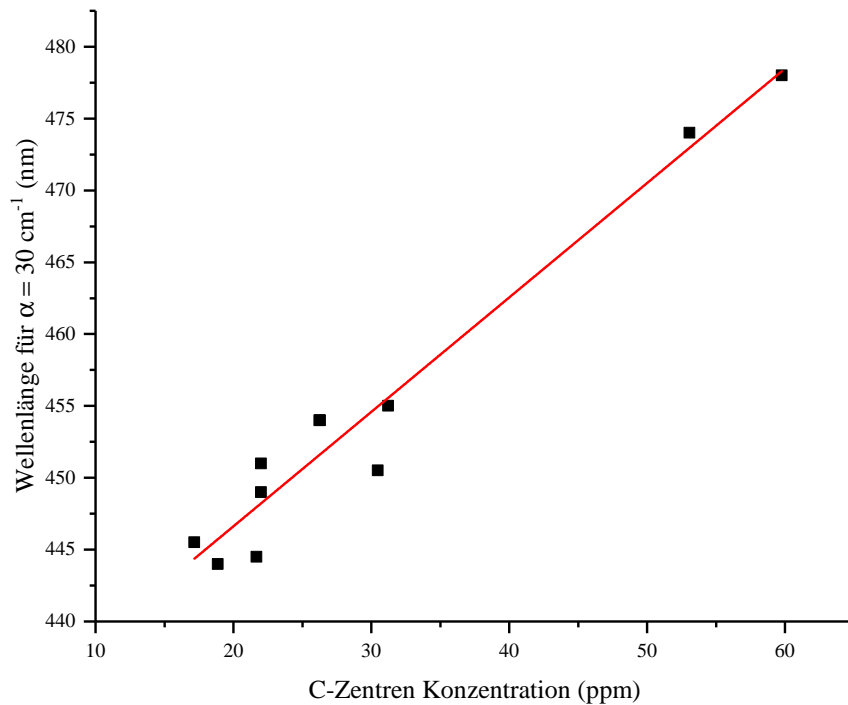


Abbildung 4.20: Grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Wellenlänge bei der der Absorptionskoeffizient auf 30 cm^{-1} angestiegen ist und der C-Zentrenkonzentration für die gereinigten, jedoch sonst unbehandelten Proben 1 bis 11. Die rote Linie stellt einen linearen Fit der Messdaten dar.

Der im Abschnitt 2.2.2 beschriebene Zusammenhang zwischen der C-Zentrenkonzentration und dem Absorptionskoeffizienten bei 400 nm konnte nicht nachgewiesen werden, da bei den meisten Messungen in diesem Spektralbereich nur noch Rauschen erfasst wurde.

Nach der Bestrahlung

Die UV-VIS-NIR-Spektren der Proben 6 bis 11 nach der Bestrahlung mit Elektronen sind in Abbildung 4.21 zu sehen.

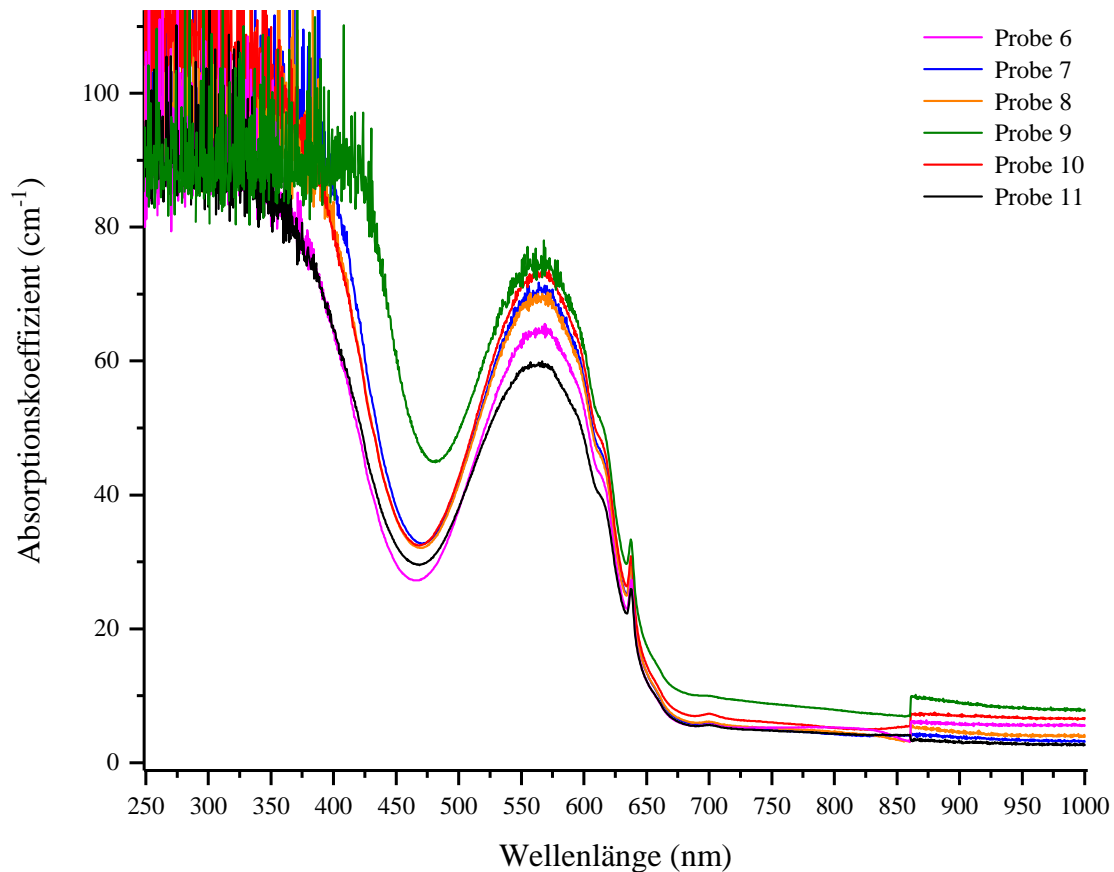


Abbildung 4.21: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der Proben 6 bis 11 nachdem diese bestrahlt wurden.

Die Spektren zeigen große Ähnlichkeit zu denen der Proben, die vor der Bestrahlung geheizt wurden. Es ist vor allem Absorption im Bereich der NV⁻-Zentren zu sehen. Bei keiner der Proben 6 bis 11 sind Peaks im Bereich der ZPL von H3- oder NV⁰-Zentren zu erkennen (siehe Abbildung 4.22).

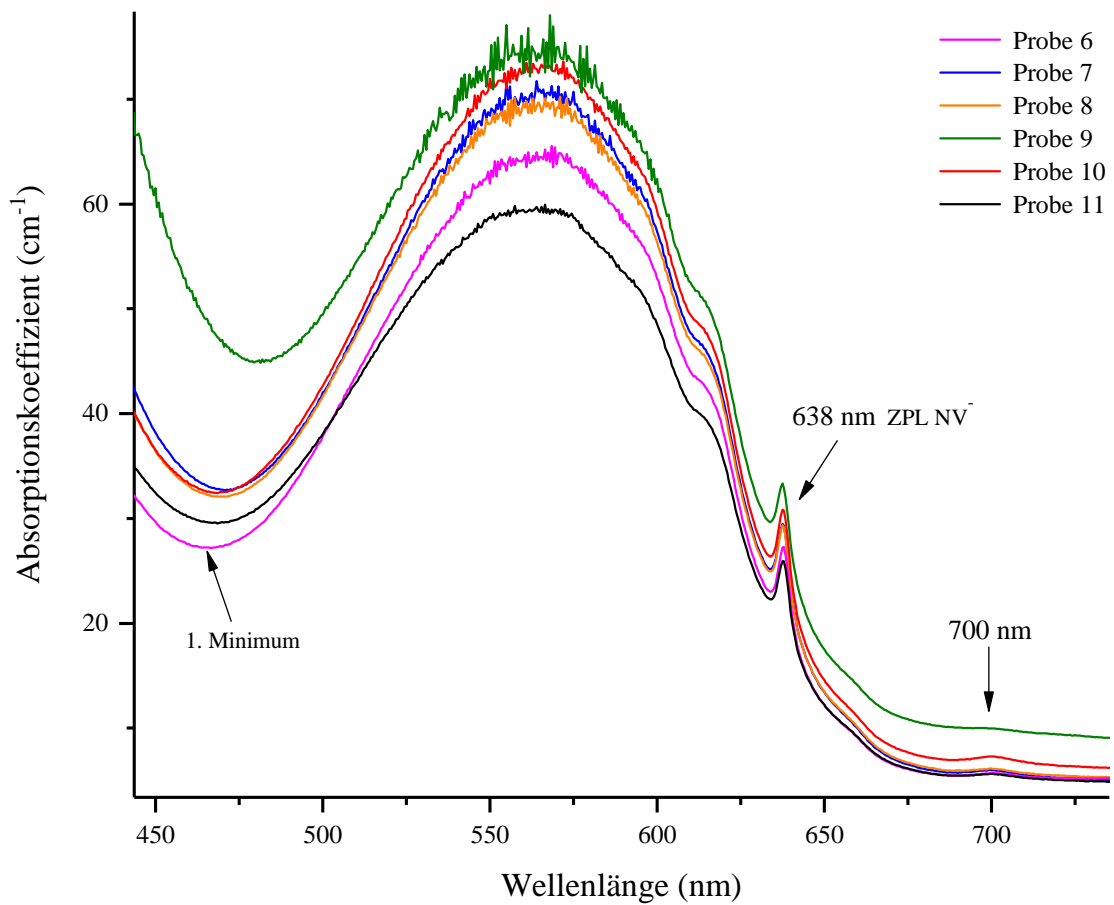


Abbildung 4.22: Vergrößerte Darstellung der Abbildung 4.21 im Bereich der NV^{-} -Absorption

Eine genauere Diskussion mit Vergleich zu den Spektren der bestrahlten Proben 1 bis 5 erfolgt in Abschnitt 4.3.

Nach dem Heizen

In Abbildung 4.23 sind die UV-VIS-NIR-Spektren der zuvor bestrahlten Proben nach der Wärmebehandlung bei $1600^{\circ}C$ dargestellt.

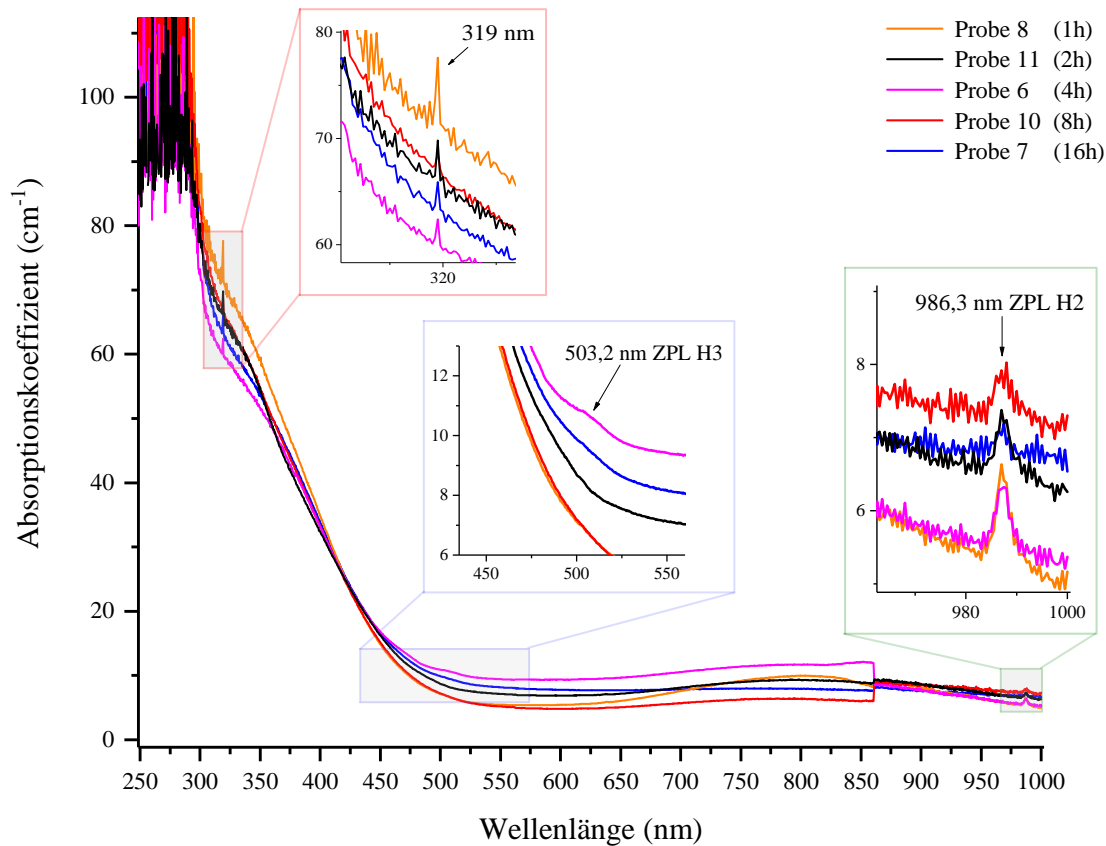


Abbildung 4.23: UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren der zuvor bestrahlten Proben nach der Wärmebehandlung bei 1600°C

Durch das Heizen der Proben veränderte sich das Spektrum deutlich. Zum Einen ist bereits nach der kürzesten Heizdauer von einer Stunde jegliche NV^- -Absorption verschwunden.

Zum Anderen verschob sich die Absorptionskante deutlich zu höheren Energien hin. Letzteres spricht für eine geringe Konzentration von C-Zentren und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FTIR-Messungen. Die vergrößerten Bereiche in Abbildung 4.23 zeigen die Absorptionspeaks der Null-Phononen-Linien von H3- und H2-Zentren sowie einen weiteren Peak bei 319 nm, die im Spektrum sichtbar wurden. Eine weiterführende Diskussion der Entstehung von H3- und H2-Zentren folgt in Abschnitt 4.3.

Der Peak bei 319 nm wird vom Umschalten zwischen der Deuteriumlampe für den UV-Bereich und der Wolfram-Halogenlampe für den VIS/NIR-Bereich verursacht [76] und ist in allen anderen UV-VIS-NIR-Spektren nicht sichtbar, da er vom Rauschen überlagert wird.

4.3 Vergleich und Diskussion

Bei allen Proben entstand durch die Bestrahlung mit Elektronen bei 900°C eine starke Absorption im Bereich von NV^- -Zentren. Dies resultiert in einer roten Farbe mit Tendenz zum Lila (siehe Abbildung 4.27). Sowohl die Intensität der ZPL des NV^- -Zentrum als auch die des N^+ -Zentrum scheinen nicht durch das vorherige Heizen beeinflusst zu werden. Betrachtet man die Abbildungen 4.24 und 4.25 lässt sich ein annähernd linearer Zusammenhang der Entstehung dieser beiden Zentren mit dem initialen Gehalt an C-Zentren in den Proben vermuten.

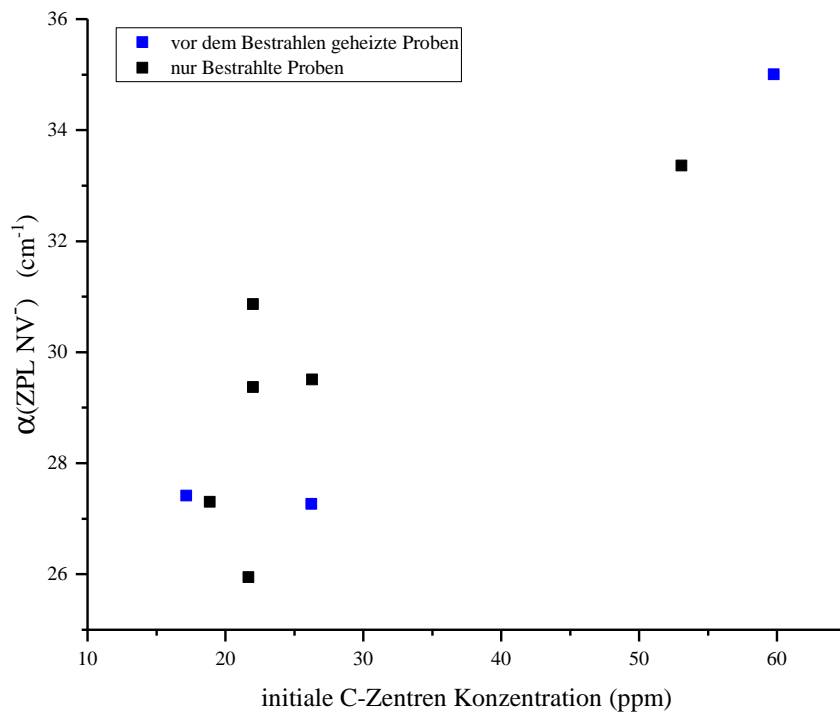


Abbildung 4.24: Absorptionsintensität der ZPL von NV^- -Zentren nach der Bestrahlung aufgetragen gegen die initiale Konzentration an C-Zentren in den Proben

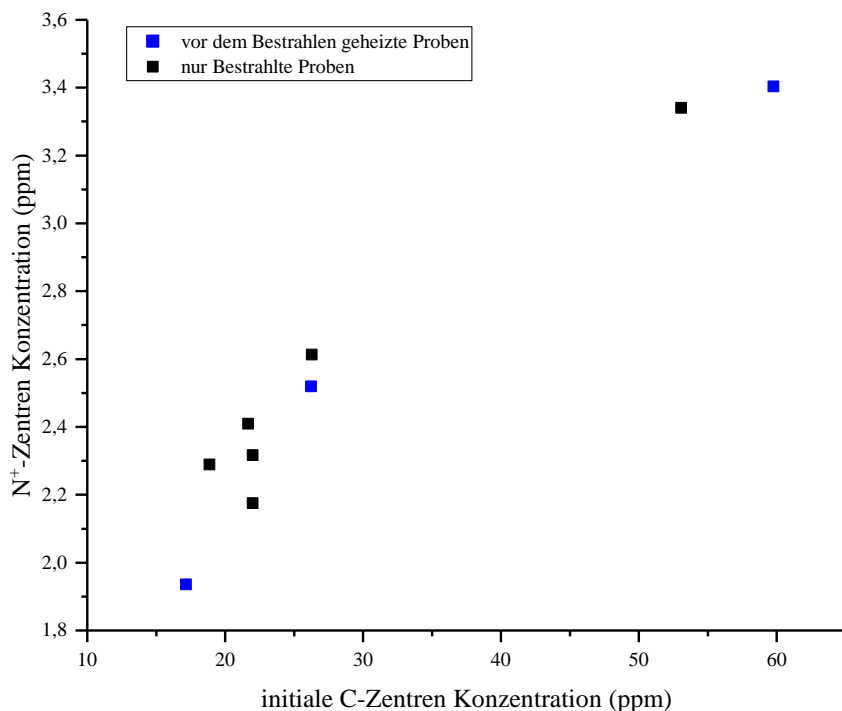


Abbildung 4.25: Infrarotabsorptionsintensität von N^+ -Zentren nach der Bestrahlung aufgetragen gegen die initiale Konzentration an C-Zentren in den Proben

Die vorherige Wärmebehandlung scheint allerdings einen Einfluss auf die Höhe des Phononenseitenbandenmaximums des NV^- -Zentrums sowie auf die Tiefe des 1. Minimums im Spektrum der bestrahlten Proben (siehe Abbildungen 4.11 und 4.22) zu haben. In Abbildung 4.26 ist die Differenz der Absorptionskoeffizienten des 1. Minimums zur ZPL des NV^- -Zentrums gegen die C-Zentren Konzentration aufgetragen. Man erkennt, dass das Minimum, welches zwischen 450 nm und 500 nm liegt, für die vorher geheizten Proben weniger ausgeprägt ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in diesem Bereich Absorption der Phononenseitenbanden von $H3$ sowie NV^0 entsteht. Die Vermutung wird dadurch unterstützt, dass im Spektrum von Probe 3 die ZPL dieser beiden Leuchtzentren erkennbar sind (siehe Abbildung 4.11). Der aus diesen Änderungen im Spektrum resultierende farbliche Unterschied ist sehr gering (siehe Abbildung 4.27).

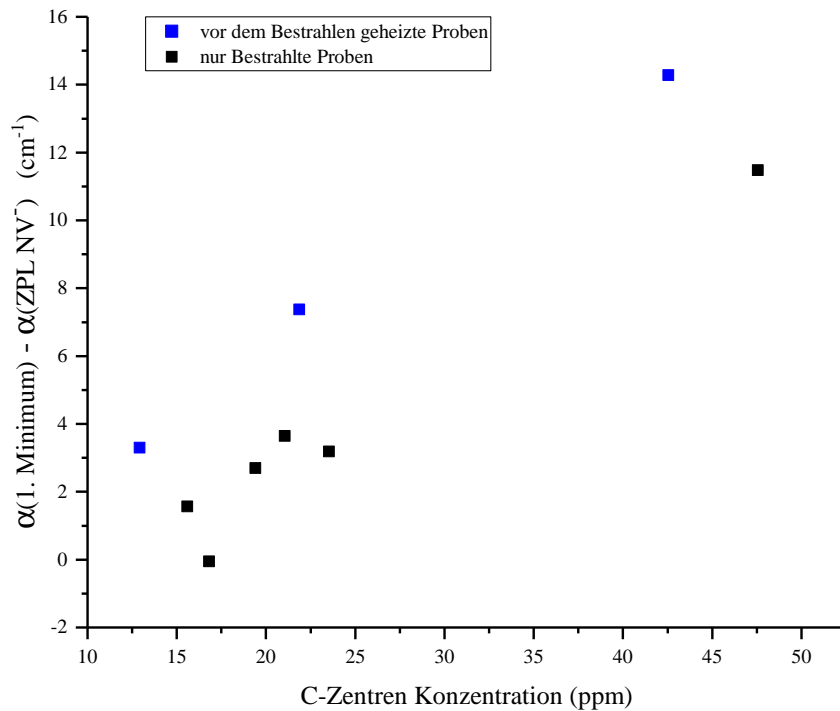


Abbildung 4.26: Differenz der Absorptionskoeffizienten des 1. Minimums zur ZPL von NV^- aufgetragen gegen die Konzentration an C-Zentren

Durch die starke Absorption der Phononenseitenbande des NV^- -Zentrums im Bereich der H3-ZPL lässt sich anhand dieser Messungen leider keine aussagekräftige Abschätzung über dessen Konzentration treffen.

Beim Erhitzen der zuvor bestrahlten Proben auf 1600°C wurde jegliche NV^- -Absorption zerstört und die Absorptionskante zum UV-Bereich hin verschoben. Diese Prozesse laufen so schnell ab, dass sie bei der Probe, die für eine Stunde geheizt wurde, bereits abgeschlossen sind. Zudem sind im Spektrum kleine Peaks von H2 und H3 zu erkennen. Diese Veränderungen im Spektrum werden durch die Umwandlung von C- und NV^- -Zentren zu A-Zentren verursacht. Laut einer Studie von A.T. Collins [48] wandern die NV^- -Zentren bei diesen hohen Temperaturen durch den Diamant und verbinden sich mit C-Zentren zu H2/H3-Zentren. Die Vakanz löst sich anschließend vom H2/H3-Zentrum, hinterlässt somit ein A-Zentrum und bildet zusammen mit einem weiteren C-Zentrum ein neues NV^- -Zentrum. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis kaum noch C-Zentren übrig sind, um NV^- -Zentren zu bilden.

Diese Theorie würde gut zu den beobachteten Veränderungen sowohl in den FTIR- als

auch in den UV-VIS-NIR-Spektren passen. Jedoch gibt es auch Veröffentlichungen zu anderen Theorien der Aggregation von C-Zentren[4, 59].

Die erzeugte Konzentration an H3-Zentren scheint sowohl bei den vor, als auch bei den nach dem Bestrahlen geheizten Proben sehr klein zu sein. Dennoch zeigen letztere eine leichte Grünfärbung (siehe Abbildung 4.27). Da das menschliche Auge in diesem Spektralbereich besonders empfindlich ist [81], scheint bereits die Lumineszenz dieser geringen Menge an H3-Zentren dafür auszureichen. Hainschwang et al. [80] zeigten, dass Diamanten auch durch einen Bereich geringerer Absorption zwischen der Absorptionskante und NV^- -Absorption grün wirken können. Da in unserem Fall jedoch nach dem Heizen jegliche NV^- -Absorption verschwunden ist, wird die grüne Farbe der H3-Lumineszenz zugeschrieben.

Ein Zusammenhang der erzeugten H3-Konzentration mit der Heizdauer oder dem Stickstoffgehalt der Proben in Form von C- oder A-Zentren konnte nicht festgestellt werden. Obwohl mithilfe der Infrarotabsorptionsspektroskopie nur sehr schwer zwischen der Entstehung von A- und B-Zentren unterschieden werden kann [66], so ist das Fehlen einer Absorption für H4-Zentren in den UV-VIS-NIR-Spektren ein klarer Hinweis darauf, dass in keiner der Proben B-Zentren entstanden sind.

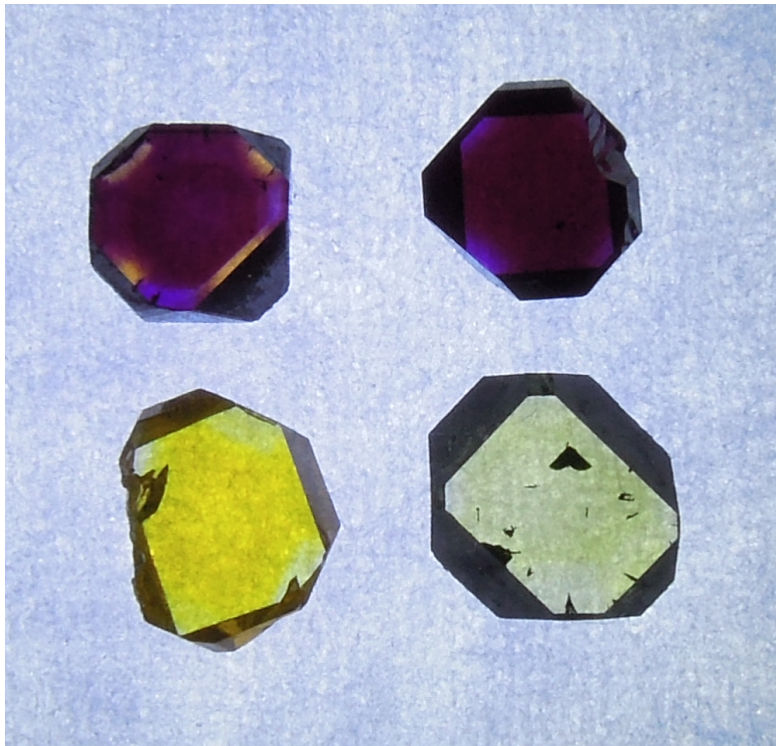


Abbildung 4.27: Durchlichtbild unterschiedlich behandelter Diamantproben.
links oben: vor der Bestrahlung geheizte Probe (Nr. 3), rechts oben: ausschließlich bestrahlte Probe (Nr.9), links unten: initialer Zustand, rechts unten: nach der Bestrahlung geheizte Probe (Nr. 6)

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Produktion von H3-Zentren im Zusammenspiel mit dem Zerfall und der Entstehung anderer Stickstoffzentren in Diamanten des Typs 1b untersucht.

Durch das Heizen von im HPHT-Verfahren hergestellten Diamanten bei 1600°C wurde ein Teil der enthaltenen C-Zentren in A-Zentren umgewandelt. Es wurden Hinweise gefunden, dass dieser Prozess sowohl von der Heizdauer als auch von der C-Zentrenkonzentration abhängig ist. Durch anschließendes Bestrahlen mit Elektronen bei 900°C ließ sich eine geringe Konzentration an H3- zusammen mit überwiegend NV⁻-Zentren erzeugen. Diamanten mit solch einer Zusammensetzung könnten für selbstkalibrierende Sensoren genutzt werden.

Um den Zusammenhang zwischen der H3-Zentrenkonzentration, der Heizdauer und der initialen C-Zentrenkonzentration besser verstehen zu können, sollte in Zukunft eine größere Messreihe angelegt werden. Es wäre auch von Interesse verschiedene Heiztemperaturen auszutesten. Um die Effizienz der H3-Erzeugung weiter zu steigern, könnte man die Bestrahlung auch mit Ionen anstatt von Elektronen durchführen. Laut Wee et al. [10] lässt sich dadurch eine Verzehnfachung der H3-Fluoreszenz erzielen.

Heizt man die gleichen Diamanten erst nach der Bestrahlung, so steigt die Geschwindigkeit der Umwandlung von C- zu A-Zentren um ein Vielfaches. Bereits nach der kürzesten Heizdauer von einer Stunde bei 1600°C wurde der Großteil aller C-Zentren umgewandelt. Ebenso hat schon die kürzeste Heizdauer jegliche NV⁻-Absorption verschwinden lassen. Im Spektrum dieser Proben wurden geringe Konzentrationen von H3- und H2-Zentren festgestellt.

Für weiterführende Versuche wäre eine Verkürzung der Heizdauer auf unter eine Stunde von Vorteil. Durch die begrenzte realisierbare Geschwindigkeit der Aufheiz- und Abkühlvorgänge ist dies jedoch mit den verfügbaren Öfen nicht möglich. Stattdessen könnte man versuchen die verwendete Heiztemperatur zu verringern. Zur Herstellung von Proben mit einer hohen Konzentration an H3- aber ohne NV⁻-Zentren könnte man die Proben, die nun eine hohe Konzentration an A-Zentren enthalten, auch nochmals bestrahlen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Arbeit erste wertvolle Informationen über

die benötigten Parameter für die gezielte Herstellung von Diamanten mit spezifischen Konzentrationen an H3- und NV⁻-Zentren liefert. Allerdings sollten noch weitere Messreihen durchgeführt werden, um das gewonnene Verständnis zu erweitern.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Bradac, T. Gaebel, and J. R. Rabeau, “Nitrogen-vacancy color centers in diamond: Properties, synthesis, and applications,” in *Optical Engineering of Diamond*, pp. 143–175, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, mar 2013. 1
- [2] J.-H. Hsu, W.-D. Su, K.-L. Yang, Y.-K. Tzeng, and H.-C. Chang, “Nonblinking green emission from single H3 color centers in nanodiamonds,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 193116, may 2011. 1
- [3] G. Laporte and D. Psaltis, “STED imaging of green fluorescent nanodiamonds containing nitrogen-vacancy-nitrogen centers,” *Biomedical Optics Express*, vol. 7, p. 34, dec 2015. 1
- [4] A. M. Zaitsev, W. Wang, K. Moe, and P. Johnson, “Spectroscopic studies of yellow nitrogen-doped CVD diamonds,” *Diamond and Related Materials*, vol. 68, pp. 51–61, sep 2016. 2.1.3, 4.3
- [5] L. D. Cas, S. Zeldin, N. Nunn, M. Torelli, A. I. Shames, A. M. Zaitsev, and O. Shenderova, “From fancy blue to red: Controlled production of a vibrant color spectrum of fluorescent diamond particles,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, p. 1808362, feb 2019. 1
- [6] G. Davies and M. F. Hamer, “Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 348, pp. 285–298, feb 1976. 1, 2.1.3, 4.1
- [7] G. Davies, M. H. Nazaré, and M. F. Hamer, “The H3 (2.463 eV) vibronic band in diamond: uniaxial stress effects and the breakdown of mirror symmetry,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 351, pp. 245–265, oct 1976. 1
- [8] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, and Y.-C. Yu, “Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 17604–17605, dec 2005. 1
- [9] S. Arroyo-Camejo, M.-P. Adam, M. Besbes, J.-P. Hugonin, V. Jacques, J.-J. Greffet, J.-F. Roch, S. W. Hell, and F. Treussart, “Stimulated emission depletion microscopy

- resolves individual nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 10912–10919, nov 2013.
- [10] T.-L. Wee, Y.-W. Mau, C.-Y. Fang, H.-L. Hsu, C.-C. Han, and H.-C. Chang, “Preparation and characterization of green fluorescent nanodiamonds for biological applications,” *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 567–573, feb 2009. 1, 5
- [11] L. Robledo, H. Bernien, T. van der Sar, and R. Hanson, “Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond,” *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 025013, feb 2011. 1
- [12] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions,” *Nature*, vol. 455, pp. 648–651, oct 2008. 1
- [13] M. D. Crossfield, G. Davies, A. T. Collins, and E. C. Lightowlers, “The role of defect interactions in reducing the decay time of H3 luminescence in diamond,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 7, pp. 1909–1917, may 1974. 1
- [14] M. E. Trusheim, L. Li, A. Laraoui, E. H. Chen, H. Bakhru, T. Schröder, O. Gaathon, C. A. Meriles, and D. Englund, “Scalable fabrication of high purity diamond nanocrystals with long-spin-coherence nitrogen vacancy centers,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 32–36, nov 2013. 1
- [15] M. D. Torelli, N. A. Nunn, Z. R. Jones, T. Vedelaar, S. K. Padamati, R. Schirhagl, R. J. Hamers, A. I. Shames, E. O. Danilov, A. Zaitsev, and O. A. Shenderova, “High temperature treatment of diamond particles toward enhancement of their quantum properties,” *Frontiers in Physics*, vol. 8, jun 2020. 1
- [16] A. T. Collins, “The colour of diamond and how it may be changed,” *J. Gemm 27.6*, 2001. 1
- [17] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and J. Meijer, “Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond,” *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 065017, jun 2010. 1
- [18] D. Antonov, T. Häußermann, A. Aird, J. Roth, H.-R. Trebin, C. Müller, L. McGuinness, F. Jelezko, T. Yamamoto, J. Isoya, S. Pezzagna, J. Meijer, and J. Wrachtrup, “Statistical investigations on nitrogen-vacancy center creation,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 012105, jan 2014.
- [19] M. Capelli, A. Heffernan, T. Ohshima, H. Abe, J. Jeske, A. Hope, A. Greentree, P. Reineck, and B. Gibson, “Increased nitrogen-vacancy centre creation yield in diamond through electron beam irradiation at high temperature,” *Carbon*, vol. 143, pp. 714–719, mar 2019. 1

- [20] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, and W. Fann, “Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, pp. 727–732, jan 2007. 1
- [21] H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, and D. Ho, “Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery,” *Nano Letters*, vol. 7, pp. 3305–3314, nov 2007.
- [22] M. S. Ali, A. A. Metwally, R. H. Fahmy, and R. Osman, “Nanodiamonds: Minuscule gems that ferry antineoplastic drugs to resistant tumors,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 558, pp. 165–176, mar 2019.
- [23] M. Mkandawire, A. Pohl, T. Gubarevich, V. Lapina, D. Appelhans, G. Rödel, W. Pompe, J. Schreiber, and J. Opitz, “Selective targeting of green fluorescent nanodiamond conjugates to mitochondria in HeLa cells,” *Journal of Biophotonics*, vol. 2, pp. 596–606, oct 2009. 1
- [24] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, J. R. Rabeau, and A. S. Barnard, “Prediction and measurement of the size-dependent stability of fluorescence in diamond over the entire nanoscale,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 3555–3564, oct 2009. 1
- [25] R. Mahfouz, D. L. Floyd, W. Peng, J. T. Choy, M. Loncar, and O. M. Bakr, “Size-controlled fluorescent nanodiamonds: a facile method of fabrication and color-center counting,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, p. 11776, 2013. 1
- [26] R. Gross, *Festkörperphysik*, ch. 3.4.3, pp. 128–135. Berlin: De Gruyter, 2014. 2.1.1
- [27] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, oct 2011. 2.1
- [28] R. Gross, *Festkörperphysik*, ch. 1.2.8, pp. 30–31. Berlin: De Gruyter, 2014. 2.1.1, 2.1.1
- [29] L. Bergmann and C. Schaefer, *Aufbau der Materie*, ch. III, pp. 309 – 313. De Gruyter, 1981.
- [30] P. Flowers, *Chemistry 2e*, ch. 8.2 Hybrid Atomic Orbitals. Houston, Texas: OpenStax, Rice University, 2019. 2.1.1, 2.2, 2.3
- [31] G. Calzaferri and R. Rytz, “The band structure of diamond,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 11122–11124, jan 1996. 2.4
- [32] W. Saslow, T. K. Bergstresser, and M. L. Cohen, “Band structure and optical properties of diamond,” *Physical Review Letters*, vol. 16, pp. 354–356, feb 1966. 2.4
- [33] C. D. Clark, P. J. Deanand, and P. V. Harris, “Intrinsic edge absorption in diamond,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 277, pp. 312–329, feb 1964. 2.1.1

-
- [34] P. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wight, “Intrinsic and extrinsic recombination radiation from natural and synthetic aluminum-doped diamond,” *Physical Review*, vol. 140, pp. A352–A368, oct 1965. 2.1.1
- [35] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, ch. 3.1, pp. 194 – 211. Muenchen: Oldenbourg, 2010. 2.1.1
- [36] W. Ott, *Kristallographie : Eine Einführung fuer Naturwissenschaftler*, ch. 14, pp. 347 – 354. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2013. 2.1.1
- [37] L. Bergmann and C. Schaefer, *Aufbau der Materie*, ch. V, pp. 608 – 635. De Gruyter, 1981. 2.1.1, 2.1.1
- [38] C. Wang, *A Solid-State Single Photon Source Based on Color Centers in Diamond*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 2.1.1
- [39] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 2.1.1, 2.1.1, 2.1.1, 2.2.1, 2.2.1, 2.1, 4, 4.1
- [40] C. Breeding and E. Shigley, “The type classification system of diamonds and its importance in gemology,” *Gems and Gemology*, Vol. 45, No 2, 2009. 2.1.1, 2.1.1, 2.6
- [41] J. Walker, “Optical absorption and luminescence in diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 42, pp. 1605–1659, oct 1979. 2.1.1, 2.2.1
- [42] R. Robertson, J. J. Fox, and A. E. Martin, “Two types of diamond,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 232, pp. 463–535, may 1933. 2.1.1
- [43] W. Kaiser and W. L. Bond, “Nitrogen, a major impurity in common type I diamond,” *Physical Review*, vol. 115, pp. 857–863, aug 1959. 2.1.1
- [44] A. W. S. Williams, E. C. Lightowers, and A. T. Collins, “Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 3, pp. 1727–1735, aug 1970. 2.1.1
- [45] R. F. Mamin and T. Inushima, “Conductivity in boron-doped diamond,” *Physical Review B*, vol. 63, jan 2001. 2.1.1
- [46] Y. Mita, “Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation,” *Physical Review B*, vol. 53, pp. 11360–11364, may 1996. 2.1.1
- [47] A. T. Collins, “The fermi level in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 3743–3750, mar 2002. 2.1.1
- [48] A. T. Collins, “Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, pp. 2641–2650, may 1980. 2.1.1, 2.1.3, 4.2, 4.3

- [49] Y. Mita, Y. Nisida, K. Suito, A. Onodera, and S. Yazu, "Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, pp. 8567–8574, oct 1990. 2.1.1
- [50] E. M. Smith, S. B. Shirey, F. Nestola, E. S. Bullock, J. Wang, S. H. Richardson, and W. Wang, "Large gem diamonds from metallic liquid in earth's deep mantle," *Science*, vol. 354, pp. 1403–1405, dec 2016. 2.1.1
- [51] H. P. Bovenkirk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, "Preparation of diamond," *Nature*, vol. 184, pp. 1094–1098, oct 1959. 2.1.1
- [52] M. Akaishi, H. Kanda, and S. Yamaoka, "Synthesis of diamond from graphite-carbonate system under very high temperature and pressure," *Journal of Crystal Growth*, vol. 104, pp. 578–581, jul 1990. 2.1.1
- [53] Y. Borzdov, Y. Pal'yanov, I. Kupriyanov, V. Gusev, A. Khokhryakov, A. Sokol, and A. Efremov, "HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe3N–C system," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 1863–1870, nov 2002. 2.1.1
- [54] A. Yelissev, Y. Babich, V. Nadolinny, D. Fisher, and B. Feigelson, "Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500°C," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 22–37, jan 2002. 2.1.1, 4.1
- [55] B. Campbell and A. Mainwood, "Radiation damage of diamond by electron and gamma irradiation," *physica status solidi (a)*, vol. 181, pp. 99–107, sep 2000. 2.1.2, 2.1.2
- [56] D. Spemann, *Anwendungen hochenergetischer Ionenstrahlen in den Materialwissenschaften: quantitative Ionenstrahlanalyse von optoelektronischen Halbleitermaterialien und Graphit sowie Erzeugung magnetischer Ordnung in Kohlenstoff mittels Ionenbeschuss*. PhD thesis, Universität Leipzig, 2007. 2.1.2
- [57] 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*, vol. 67, pp. 1194–1196, aug 1995. 2.1.2
- [58] R. Jones and J. Goss, "Theory of aggregation of nitrogen in diamond," *EMIS Datareviews Series Vol.26, pages 127-129*, 2002. 2.1.3
- [59] R. Jones, J. Goss, H. Pinto, and D. Palmer, "Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of A-centres," *Diamond and Related Materials*, vol. 53, pp. 35–39, mar 2015. 2.1.3, 4.3
- [60] J. Botsoa, T. Sauvage, M.-P. Adam, P. Desgardin, E. Leoni, B. Courtois, F. Treussart, and M.-F. Barthe, "Optimal conditions for NV-center formation in type-Ib diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies," *Physical Review B*, vol. 84, sep 2011. 2.1.3

-
- [61] T. Lühmann, N. Raatz, R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. Kleißler, K. Nordlund, A. Zaitsev, J.-F. Roch, A. Tallaire, J. Meijer, and S. Pez-zagna, “Screening and engineering of colour centres in diamond,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 483002, oct 2018. 2.1.3, 4.1
- [62] L. Bergmann and C. Schaefer, *Aufbau der Materie*, ch. V, p. 480. De Gruyter, 1981. 2.2
- [63] I. Kiflawi, A. E. Mayer, P. M. Spear, J. A. V. Wyk, and G. S. Woods, “Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond,” *Philosophical Magazine B*, vol. 69, pp. 1141–1147, jun 1994. 2.2.1, 2.2.1, 4.1
- [64] T. Hainschwang, F. Notari, E. Fritsch, and L. Massi, “Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC diamonds”), and the H2 absorption,” *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 1555–1564, oct 2006. 2.2.1
- [65] T. Hainschwang, E. Fritsch, L. Massi, B. Rondeau, and F. Notari, “The C center isolated nitrogen-related infrared absorption at 2688 cm⁻¹: perfect harmony in diamond,” *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 79, pp. 737–743, nov 2012. 2.2.1, 4.2
- [66] S. R. Boyd, I. Kiflawi, and G. S. Woods, “Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond,” *Philosophical Magazine B*, vol. 72, pp. 351–361, sep 1995. 2.2.1, 4.3
- [67] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, and M. E. Newton, “On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, pp. 6171–6180, jul 1998. 2.2.1
- [68] G. Davies, “in: P.I. Walker Jr., p.a. Thrower (eds.),” *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 13, p. pp. 1–143, 1977. 2.2.1
- [69] E. Palik, “Handbook of constant of solids academic press,” *Orlando, Florida*, 1985. 2.2.1
- [70] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, ch. 7 - Spectroscopy in the Visible and Near-Visible Spectral Range, pp. 129 –159. Springer-Verlag GmbH, 2009. 2.2.2
- [71] R. Farrer, “On the substitutional nitrogen donor in diamond,” *Solid State Commu-nications*, vol. 7, pp. 685–688, may 1969. 2.2.2
- [72] H. B. Dyer, F. A. Raal, L. D. Preez, and J. H. N. Loubser, “Optical absorption fea-tures associated with paramagnetic nitrogen in diamond,” *Philosophical Magazine*, vol. 11, pp. 763–774, apr 1965. 2.2.2, 4.1
- [73] G. Davies and M. H. Nazaré, “Optical study of the secondary absorption edge in type Ia diamonds,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 365, pp. 75–94, feb 1979. 2.2.2

- [74] F. D. Weerdts and A. Collins, "Determination of the C defect concentration in HPHT annealed type IaA diamonds from UV–VIS absorption spectra," *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 171–173, feb 2008. 2.2.2
- [75] W. Knolle, "10 MeV linear electron accelerator for material modification and spectroscopy." Poster. 3.2, 3.2
- [76] Perkin Elmer, *Lambda 19 UV/VIS/NIR- und UV/VIS-Spektrometer Benutzerdokumentation*, 1.0 ed., July 1991. 3.3, 4.1, 4.2
- [77] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, ch. 10 - Infrared Spectroscopy, p. 226. Springer-Verlag GmbH, 2009. 3.4
- [78] Z. Liang, X. Jia, H. Ma, C. Zang, P. Zhu, Q. Guan, and H. Kanda, "Synthesis of HPHT diamond containing high concentrations of nitrogen impurities using NaN₃ as dopant in metal-carbon system," *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 1932–1935, nov 2005. 4
- [79] N. B. Manson, M. Hedges, M. S. J. Barson, R. Ahlefeldt, M. W. Doherty, H. Abe, T. Ohshima, and M. J. Sellars, "NV- – N+ pair centre in 1b diamond," *New Journal of Physics*, vol. 20, p. 113037, nov 2018. 4.1
- [80] T. Hainschwang, E. Fritsch, F. Notari, B. Rondeau, and A. Katrusha, "The origin of color in natural C center bearing diamonds," *Diamond and Related Materials*, vol. 39, pp. 27–40, oct 2013. 4.1, 4.3
- [81] J. K. Bowmaker and H. J. Dartnall, "Visual pigments of rods and cones in a human retina.," *The Journal of Physiology*, vol. 298, pp. 501–511, jan 1980. 4.3

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank äußern. Zuerst bei Prof. Dr. Jan Meijer für die freundliche Aufnahme in die Abteilung angewandte Quantensysteme und die Vergabe des Themas dieser Arbeit. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer M. Sc. Robert Staacke, der sich bei unzähligen Gelegenheiten Zeit genommen hat, um mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Ich danke Dipl.-Ing. Ulrike Teschner für die Durchführung der UV-VIS-NIR-Absorptionsmessungen, Dr. Winfried Böhlmann für die Reinigung der Diamantproben, Dr. Christian Chmelik für die Hinweise zur Benutzung des FTIR-Spektrometers sowie Dr. Wolfgang Knolle für die Durchführung der Bestrahlung. Der gesamten Abteilung AQS gilt mein Dank für zahllose wertvolle Diskussionen und Ratschläge. Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die diese Arbeit korrekturgelesen und mit ihren Hinweisen verbessert haben.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Bachelorarbeit mit dem Thema

Untersuchung zur Erzeugung von H₃-Zentren durch thermische
Behandlung

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, wobei ich alle wörtlichen und sinngemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Leipzig, den

Johannes Engel