

Magneto-optische
Photolumineszenzmessungen an
NV-Ensembles mit konfokaler Auflösung

Masterarbeit eingereicht von **Johannes Engel**

am 29.09.2022

Matrikelnummer: 3748151

Erstgutachter: Prof. Dr. Jan Meijer

Zweitgutachter: Dr. Ralf Wunderlich

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	Gitterstruktur des Diamanten	3
2.1.2	Elektronische Struktur	6
2.1.3	Defekte im Diamanten	7
2.1.4	Farbzentren	8
2.1.5	Einteilung von Diamanten in Typen	9
2.1.6	Paramagnetische Zentren	10
2.2	Das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum	11
2.2.1	Ladungszustand	11
2.2.2	Energielevelschema	12
2.2.3	NV-Zentren unter dem Einfluss von Magnetfeldern	13
2.2.4	Kreuzrelaxation	14
2.2.5	Erzeugung von NV-Zentren durch Ionenimplantation	18
3	Methoden und Geräte	20
3.1	SRIM-Simulationen	20
3.2	Magnetfeldsimulationen	21
3.3	Magnetfeldmessungen	22
3.3.1	Hallsensoren	22
3.3.2	ODMR-Messungen	22
3.4	100kV Ionenimplanter	24
3.5	Vakuumofen	26
3.6	Konfokalmikroskop	27
4	Probenpräparation	29
5	Entwicklung des Messaufbaus	38
5.1	Kalibrierung des Magnetfeldes zum Spulenstrom	42

6	Photolumineszenzmessungen und Diskussion	46
6.1	Ionenbestrahlter HPHT-Diamant	47
6.2	Elektronenbestrahlter HPHT-Diamant	50
7	Zusammenfassung und Ausblick	53
	Danksagung	61
	Selbstständigkeitserklärung	62

Kapitel 1

Einleitung

Das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (englisch *Nitrogen-Vacancy-Center* auch oft als NV-Zentrum/*-Center* abgekürzt) in Diamant ist seit Jahren ein Forschungsgegenstand dem großes Interesse beigemessen wird. Das liegt vor allem an den für viele Anwendungen herausragenden Eigenschaften. Der Diamant besitzt eine sehr große Bandlücke von 5,47 eV [1], die selbst bei Raumtemperatur nur sehr wenige freie Ladungsträger zulässt sowie eine sehr hohe Debye-Temperatur von etwa 1860 K [2], durch die Wechselwirkungen mit Phononen sehr gering sind. NV-Zentren sind Farbzentren die, bei entsprechender Anregung, Photolumineszenz im roten Spektralbereich zeigen. Sie sind vor allem interessant wegen ihrer sehr langen Spin-Kohärenz-Zeiten (selbst bei Raumtemperatur im Bereich von Millisekunden) [3], der Möglichkeit den Spinzustand rein optisch zu beeinflussen [4] und auszulesen [5], sowie der Option die zuvor genannten Eigenschaften zur Messung anderer physikalischer Größen zu verwenden. Das macht das NV-Zentrum zum interessanten Kandidaten für Anwendungen wie Quantencomputing [6], Quantenkommunikation [7] aber auch für Messungen von Temperatur [8] sowie elektrischen [9] und magnetischen Feldern [10].

In der vorliegenden Arbeit wird besonderes Augenmerk auf den Einfluss von Magnetfeldern auf die Photolumineszenz von dichten NV-Ensembles gelegt. Ziel war es, ein Setup zu entwickeln und aufzubauen, mit dem es möglich ist, Diamantproben gleichzeitig mittels eines bereits vorhandenen Konfokalmikroskopes zu beobachten, während ein externes Magnetfeld variiert wird. Zudem sollten dünne Schichten möglichst dichter NV-Ensembles mittels Ionenimplantation hergestellt, sowie erste Messungen unternommen werden.

Ähnliche Messungen wurden bereits von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt. So wurde von Wunderlich et al. [11] die magnetfeldabhängige Photolumineszenz eines an eine optische Faser gekoppelten Diamanten in Abhängigkeit des Magnetfeldwinkels untersucht. Staacke et al. [12] führten ähnliche Messungen ohne Faser und mit besonderem Augenmerk auf mikrowellenfreie Magnetometrie aus. Auch Armstrong et al. [13], Wang et al. [14] und Alfasi et al. [15] führten magneto-optische Messungen an NV-Zentren aus. Bei mehreren Arbeitsgruppen wurde hierfür auch ein konfokalmikroskopisches optisches Setup verwendet. Epstein et al. [16] gelang dies bereits 2005, jedoch konnte hier

nur ein Einbruch der Photolumineszenz durch Kreuzrelaxation mit P1-Zentren beobachtet werden. Andere paramagnetische Defekte waren nicht sichtbar. 2021 veröffentlichten Pellet-Mary et al. [17] ein Paper, in dem sie einen mittels des CVD-Verfahrens hergestellten Diamanten mit Hilfe eines kofokalen Aufbaus auf paramagnetische Zentren hin untersuchten. Der Messbereich war allerdings auf ein eher kleines Magnetfeld von etwa 0-15 mT beschränkt.

Als Ziel dieser Arbeit wurde angestrebt auch bei höheren magnetischen Feldstärken die Kreuzrelaxation zu verschiedenen paramagnetischen Zentren in einem konfokalmikroskopischen Aufbau messen zu können. Solch ein Setup kann perspektivisch genutzt werden, um Diamanten zu untersuchen in denen man erst eine dünne Schicht NV-Zentren erzeugt und anschließend gezielt Elemente in diese Schicht implantiert von denen man ausgeht, dass sie paramagnetische Zentren bilden. Diese Zentren lassen sich dann anhand der Kreuzrelaxation mit den nahen NV-Zentren identifizieren und untersuchen. Die Durchführung solcher Messungen an dünnen Schichten und mit einem konfokalmikroskopischen Aufbau hat dabei entscheidende Vorteile. Mit Hilfe von Ionenimplantern wie dem 100kV der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme ist es möglich gezielt eine Vielzahl von Elementen oder sogar Molekülen zu implantieren [18]. Jedoch ist man durch die erreichbare Energie stark in der Implantationstiefe beschränkt. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen der Kreuzrelaxation zu erreichen, sollte die meiste detektierte Lumineszenz von NV-Zentren stammen, die sich nahe der implantierten Ionen befinden. Dies wird erreicht, indem man die NV-Zentren gezielt mittels Ionenimplantation in einer Tiefe herstellt, in der man anschließend auch die diversen paramagnetischen Zentren erzeugen möchte. Durch den kofokalen Messaufbau wird sowohl ungewollte Lumineszenz von Bereichen außerhalb der zu messenden Schichten unterdrückt, als auch die laterale Auflösung deutlich verbessert. Dies hat auch positive Auswirkungen auf den Anspruch an das äußere Magnetfeld. Da immer nur ein kleiner Volumenbereich betrachtet wird, ist die Homogenität des Magnetfeldes nicht so entscheidend wie bei Messungen ohne konfokalmikroskopischen Aufbau.

In den nachfolgenden Kapiteln wird zunächst der Diamant mit einem Schwerpunkt auf dessen Defekte, allen voran dem NV-Zentrum und dessen Wechselwirkung mit externen Magnetfeldern sowie nahen Spins, vorgestellt. Dann werden die verwendeten Methoden sowie Geräte kurz erklärt. Kapitel 4 widmet sich der Erzeugung möglichst dichter dünner Schichten von NV-Zentren. In Kapitel 5 wird auf die Entwicklung des Messaufbaus mit vorherigen Simulationen des Magnetfeldes eingegangen. Darauf folgt eine Vorstellung erster Messergebnisse mit einer Diskussion der erhaltenen Daten. Im letzten Kapitel wird eine kurze Zusammenfassung gegeben, sowie ein Ausblick auf die Möglichkeiten die sich mit diesem neuen Messsetup erschließen.

Kapitel 2

Physikalischer Hintergrund

2.1 Diamant¹

Das Element Kohlenstoff existiert in verschiedenen Allotropen (Formen des selben Elementes mit Unterschieden in ihrem strukturellen Aufbau). Die wichtigsten sind Graphit, Graphen und Diamant, welche, obwohl sie aus den gleichen Grundbausteinen bestehen, sehr unterschiedliche Eigenschaften besitzen.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über den allgemeinen Aufbau von Diamant gegeben, anhand dessen sich einige der herausragenden Eigenschaften wie große Härte und Wärmeleitfähigkeit sowie optische Transparenz erklären lassen.

2.1.1 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 [19] (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 $3,57 \text{ \AA}$ [19].

¹Teile dieses Abschnittes wurden aus meiner Bachelorarbeit *Untersuchung zur Erzeugung von H3-Zentren durch thermische Behandlung* übernommen.

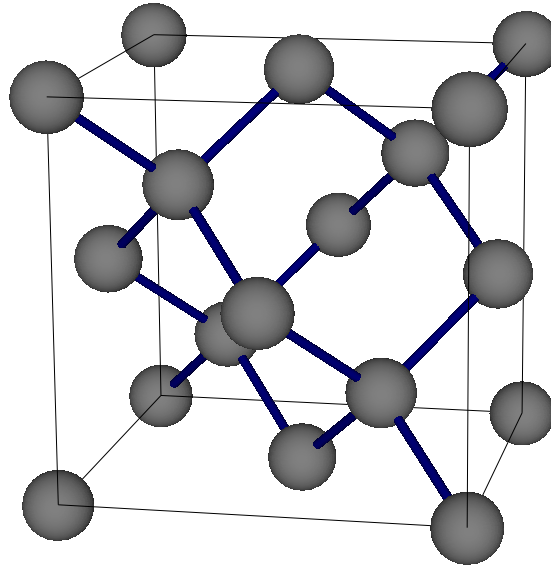


Abbildung 2.1: Gitterstruktur von Diamant (erstellt mit [20]).

Die oben erwähnten Kohlenstoffallotrope unterscheiden sich in der Art der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Wie alle Elemente der vierten 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 [21–23]. Dies ist der Grund für die mechanischen Eigenschaften und die gute Leitfähigkeit von Graphit.

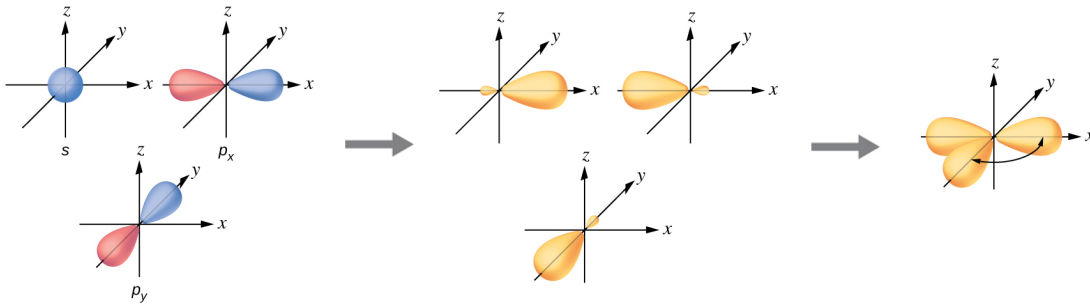


Abbildung 2.2: Schema der Bildung von sp^2 -Hybridorbitalen aus einem s-Orbital sowie zwei p-Orbitalen durch Überlagerung. Links: ursprüngliche Orbitale (blau bzw. rot; die Färbung steht für das Vorzeichen der Wellenfunktion; abgebildet ist der Rand des Bereiches in dem sich das Elektron mit 90%-iger 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 [23]).

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 [21]. Dies ist der Grund für die immense Härte und sehr geringe Leitfähigkeit von Diamant.

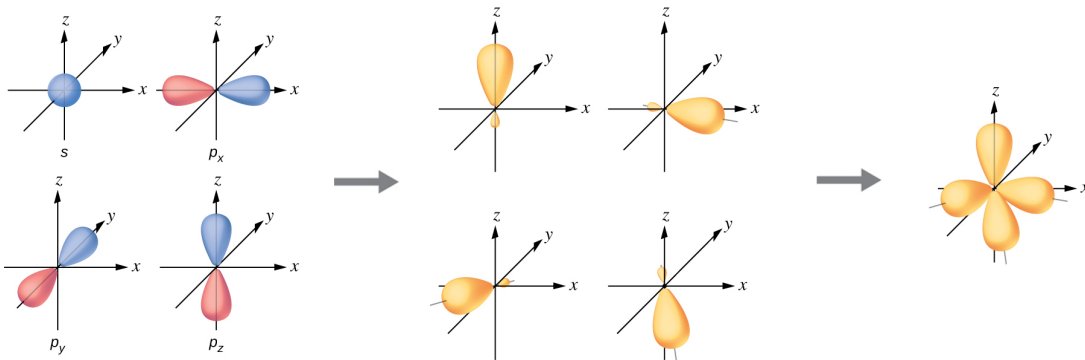


Abbildung 2.3: Schema der Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen aus einem s-Orbital sowie drei p-Orbitalen durch Überlagerung. Links: ursprüngliche Orbitale (blau bzw. rot; die Färbung steht für das Vorzeichen der Wellenfunktion; abgebildet ist der Rand des Bereiches in dem sich das Elektron mit 90%-iger Wahrscheinlichkeit aufhält), Mitte: durch Überlagerung entstandene Orbitale (orange), rechts: Veranschaulichung der Anordnung der vier entstandenen Orbitale mit jeweils gleichem Winkel von etwa $109,5^\circ$ zueinander (entnommen von [23]).

2.1.2 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).

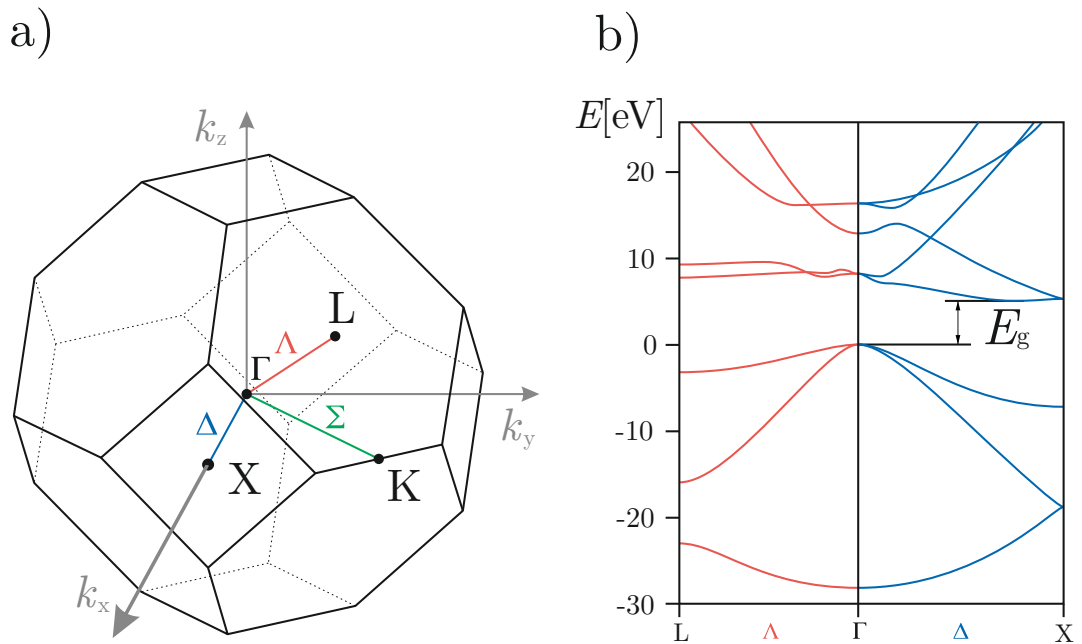


Abbildung 2.4: a) erste Brillouinzone der Diamantstruktur [24]; b) Bandstruktur von Diamant vom Γ -Punkt in Richtung des X - sowie L -Punktes ([100] bzw. [111]-Richtung), E_g ist die Energie der indirekten Bandlücke [25].

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 [1]. 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 [26] 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.

2.1.3 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 [27, 28]. Oft werden die verschiedenen Arten von Defekten nach der Dimension ihrer Ausdehnung im Kristall unterschieden [29]. Bei den dreidimensionalen 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 zweidimensionalen Defekten. Aber auch die Oberfläche eines endlich ausgedehnten Kristalls, Korngrenzen oder Stapelfehler bilden zweidimensionale Störungen der Kristallstruktur. eindimensionale Defekte (auch Liniendefekte bezeichnet) verlaufen entlang sogenannter Versetzungslinien und haben vor allem Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Festkörpern [29].

Für diese Arbeit von besonderem Interesse sind die nulldimensionalen 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-Defekt². Ist das fehlende Atom jedoch auf einen Zwischengitterplatz gewandert, so nennt man dies einen Frenkel-Defekt³ [27, 28] (siehe Abbildung 2.5 a) bis c)).

²benannt nach Walter Hans Schottky (1886-1976)

³benannt nach Jakow Iljitsch Frenkel (1894-1952)

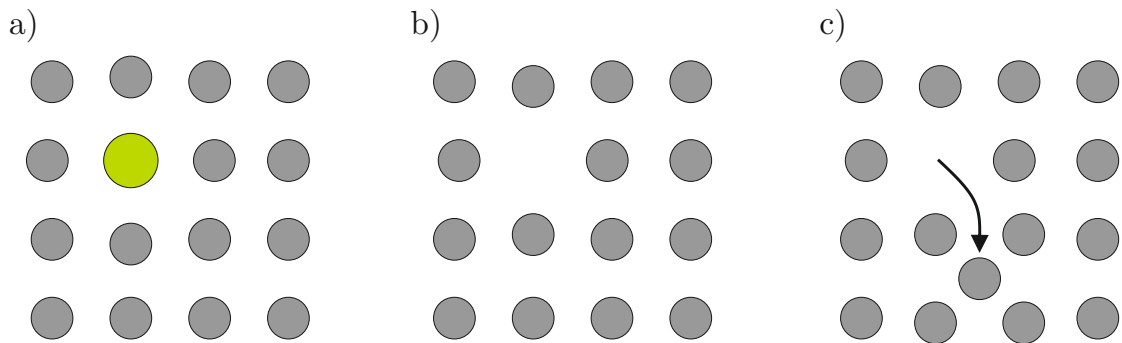


Abbildung 2.5: a) Fremdatom b) Schottky-Defekt c) Frenkel-Defekt; man beachte, dass sich die Position der umgebenden Atome aufgrund der wirkenden Coloumbkräfte ändert.

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 [29]. 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 2.2.5 näher betrachtet.

2.1.4 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 [30]. Obwohl viele Elemente bekannt sind, die Farbzentren in Diamant bilden [31], 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 [32]. 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 [33].

2.1.5 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 [34]. Die meisten von ihnen zeigen eine Verfärbung in den verschiedensten Farben [32], 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 [32–35]:

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) [31]. 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.

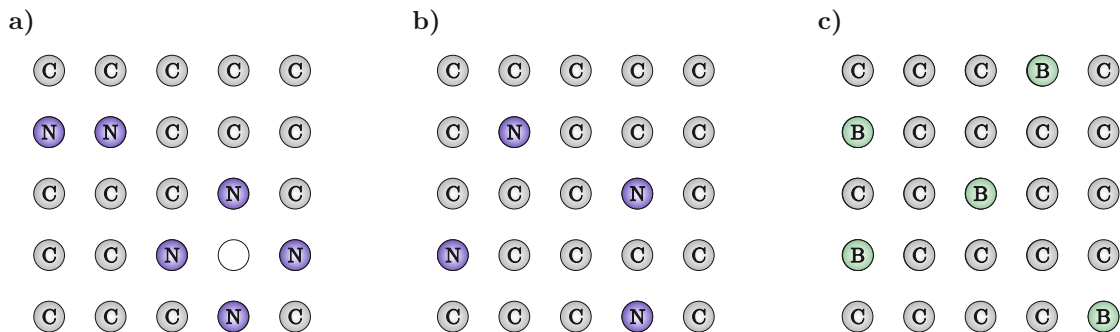


Abbildung 2.6: Gitterstrukturen von a) Typ **Ia** Diamanten (links oben A-Zentrum, rechts unten B-Zentrum [32]) b) Typ **Ib** Diamanten (C-Zentrum) c) Typ **IIb** Diamanten.

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 [36, 37].

2.1.6 Paramagnetische Zentren

Besitzt ein Punktdefekt ein oder mehrere ungepaarte Elektronen, also ist sein Gesamt-elektronenspin $S \neq 0$, so kommt es zu einer Aufhebung der energetischen Entartung der Spinzustände unter dem Einfluss eines Magnetfeldes [38]:

$$E(m_s) = E_0 + \mu_B \cdot g \cdot m_s \cdot B \quad (2.2)$$

Diese Aufspaltung ist auch als anormaler quantenmechanischer Zeeman-Effekt bekannt (beim normalen Zeeman-Effekt wäre der Bahndrehimpuls $L \neq 0$ und $S = 0$). $E(m_s)$ ist das energetische Niveau abhängig von der Spinquantenzahl m_s , E_0 ist die Multiplettenergie ohne angelegtes Magnetfeld, μ_B ist das Bohrsche Magneton, g der Landé-Faktor und B das wirksame Magnetfeld entlang der Quantisierungsrichtung. Zwischen diesen Energieniveaus können Übergänge stattfinden, bzw. angeregt werden. Dies wird vor allem für sogenannte **Elektronenspinresonanz**-Messungen (abgekürzt ESR) genutzt. Bei dieser Art von Messungen wird typischerweise eine Probe mit Mikrowellenstrahlung einer fixen Frequenz angeregt, während ein, meist durch große Magnetspulen erzeugtes, externes Magnetfeld durchgescannt wird. Währenddessen wird die Intensität der vom Aufbau reflektierten Mikrowellenstrahlung detektiert. Sobald eine Resonanz der Mikrowellenfrequenz mit einem energetischen Übergang eines paramagnetischen Zentrums erreicht wird, so kommt es zu einer Absorption des Mikrowellensignals. Durch eine solche Messung lassen sich die Art und Dichte paramagnetischer Zentren innerhalb einer Probe bestimmen.

In Diamant ist eine Vielzahl solcher paramagnetischer Zentren bekannt [31] wie zum Beispiel das P1-Zentrum oder das Stickstoff-Fehlstellenzentrum die noch eine größere Rolle für diese Arbeit spielen werden. Es werden zudem auch weiterhin noch bisher unbekannte Zentren gefunden [17, 18].

2.2 Das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum

Im Folgenden soll das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (englisch *Nitrogen-Vacancy-Center* auch oft als NV-Zentrum/*-Center* abgekürzt) genauer betrachtet werden, da es eine zentrale Rolle für die durchgeführten Untersuchungen einnimmt.

Das NV-Zentrum besteht aus einem Stickstoffatom, dem am häufigsten vorkommenden Fremdelement in Diamant, und einer benachbarten Fehlstelle, die ein Kohlenstoffatom des Diamantgitters ersetzen (siehe Abbildung 2.7).

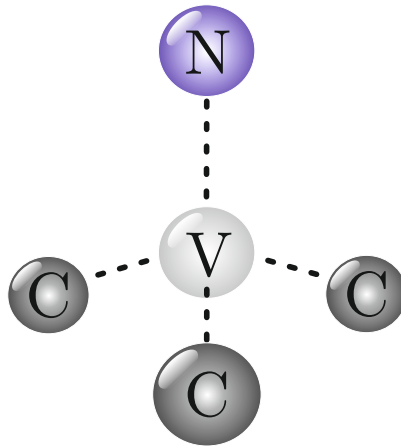


Abbildung 2.7: Darstellung des NV-Zentrums im Diamantgitter; Verbindungslinien zwischen Vakanz (mittig), Stickstoffatom (oben) und Kohlenstoffatomen sind in $\langle 111 \rangle$ Richtung orientiert.

2.2.1 Ladungszustand

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 Einflüssen um den jeweiligen Defekt bestimmt wird, können NV^0 - sowie NV^- -Zentren im gleichen Diamanten koexistieren [39, 40]. 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 des Diamanten zu [40]. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Ladungszustand durch gezieltes Dotieren beeinflusst werden kann [41]. Sowohl NV^0 - als auch NV^- -Zentren absorbieren und emittieren Licht

im sichtbaren Spektralbereich. Sie zählen somit zu den Farbzentren. Im Weiteren wollen wir das NV^- -Zentrum betrachten, da es einige außergewöhnliche Eigenschaften besitzt.

2.2.2 Energielevelschema

Im Gegensatz zum NV^0 -Zentrum welches ein Spin $\frac{1}{2}$ -System ist, besitzt das NV^- -Zentrum ein zusätzliches Elektron und kann entweder einen Singulett- (die Elektronenspins sind antiparallel $S = 0$) oder Triplettzustand (die Elektronenspins sind parallel $S = 1$) annehmen [5, 42]. Eine vereinfachte Darstellung des Energieschemas ist in Abbildung 2.8 zu sehen.

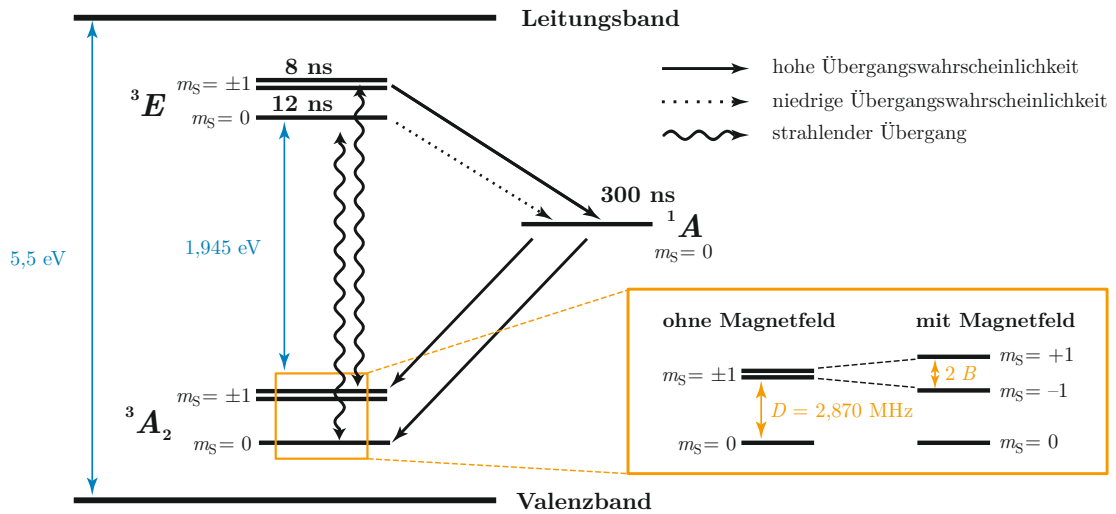


Abbildung 2.8: vereinfachte Darstellung der Energieniveaus des NV^- -Zentrum [45] Strahlende Übergänge können zwischen dem Triplett-Grundzustand 3A_2 und dem angeregten Triplett-Zustand 3E stattfinden (energetische Differenz 1,945 eV). Es besteht jedoch auch die Möglichkeit für nichtstrahlende Übergänge über den Singulett-Zustand 1A . Alle Zustände liegen energetisch zwischen Valenz- und Leitungsband. Die Bandlücke beträgt etwa 5,5 eV [1]. Der Kasten \square zeigt das energetische Verhalten des Triplett-Grundzustandes 3A_2 mit oder ohne angelegtes Magnetfeld. Angaben zu den Lebensdauern entnommen aus [11].

Obwohl durch theoretische Überlegungen und detaillierte Messungen ein deutlich komplexeres Verhalten gefunden wurde, [5, 43] ist es für die meisten Betrachtungen ausreichend mit diesem reduzierten Modell zu arbeiten [44]. Energetisch zwischen dem Triplett-Grundzustand 3A_2 und dem angeregten Triplett-Zustand 3E liegt der Singulett-Zustand 1A . Ohne angelegtes Magnetfeld sind die Triplett-Zustände mit Spinquantenzahl $m_S = \pm 1$ entartet, jedoch zeigt sich eine energetische Aufspaltung (englisch *Zero-Field-Splitting* abgekürzt ZFS) zum jeweiligen $m_S = 0$ Zustand von 2,88 GHz (3A_2) bzw. 1,42 GHz (3E) [42]. Strahlende Übergänge sind nach den Auswahlregeln nur ohne Änderung der Spinquantenzahl zwischen den jeweiligen Triplett-Zuständen möglich. Al-

ternativ kann ein Elektron auch durch einen nicht strahlenden Übergang vom angeregten über den Singulett-Zustand zurück zum Grundzustand fallen. Dies wird auch in englisch als *Intersystem Crossing* (ISC) bezeichnet. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang jedoch von der Spinquantenzahl des angeregten Zustandes abhängig und muss im Gegensatz zum strahlenden Übergang nicht spinerhaltend sein. Da die Wahrscheinlichkeit für einen nicht strahlenden Übergang vom $m_S = \pm 1$ -Zustand größer ist als vom $m_S = 0$ -Zustand, ist es möglich, den Quantenzustand des NV^- -Zentrum durch optisches Pumpen, also wiederholtes Anregen, zu beeinflussen. Man spricht vom Polarisieren des NV^- -Zentrum in den Zustand $m_S = 0$ [46].

Der Spinzustand eines NV^- -Zentrums hat einen signifikanten Einfluss auf die Photonenstatistik, also die Anzahl der abgestrahlten Photonen bezogen auf die Anregung. Befindet sich das NV^- -Zentrum im $m_S = 0$ Zustand ist die Wahrscheinlichkeit für einen nichtstrahlenden Übergang (ISC) gering und die meisten Anregungszyklen erzeugen ein Photon im roten Spektralbereich. Befindet sich das NV^- -Zentrum jedoch im $m_S = \pm 1$ Zustand, besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Abregung über den Singulettzustand (hierbei entsteht auch ein Photon, jedoch im infraroten Spektralbereich). Einen großen Einfluss hat hierbei, dass die Lebensdauer des Elektrons im Singulettzustand etwa 30-mal größer ist als die des angeregten Triplettzustandes [46]. Hierdurch wird es möglich, den Spinzustand durch reine Photonenstatistik zu bestimmen [5]. Man spricht auch von einer Beeinflussung der Photolumineszenz (abgekürzt PL) des NV^- -Zentrums. Zusammen mit der Kontrolle des Spinzustandes ermöglicht dies äußerst interessante Anwendungen im Bereich des Quantencomputing [6] oder der Metrologie [8–10].

2.2.3 NV^- -Zentren unter dem Einfluss von Magnetfeldern

Unter dem Einfluss eines Magnetfeldes parallel zur Achse des NV^- -Zentrums, also der Verbindungsachse zwischen Stickstoffatom und Vakanz, spalten die vorher entarteten Triplett-Zustände mit $m_S = \pm 1$ durch den Zeeman-Effekt energetisch auf (siehe gelber Kasten in Abbildung 2.8). Dabei ist der Betrag der Aufspaltung gegeben durch:

$$\Delta f = 2\gamma B_{NV} \quad (2.3)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons und B_{NV} die wirksame magnetische Flussdichte bezeichnet. Letztere ist dabei proportional zur Projektion der magnetischen Flussdichte auf die NV^- -Achse [47]. Die Nutzung dieser Aufspaltung unter Anregung der Übergänge mittels einer Mikrowelle wird im Abschnitt 3.3 vorgestellt.

Ist das Magnetfeld nicht mit der NV^- -Achse ausgerichtet zeigt sich ein weiterer Effekt der im englischen als *spin mixing* bezeichnet wird. Hierbei kommt es zu einer Vermischung der Spinzustände sowohl des angeregten, als auch des Grundzustandes. Die optischen Übergänge müssen in diesem Fall nicht mehr spinerhaltend sein und auch die Lebensdauern des angeregten Zustands werden beeinflusst [48]. Dies sorgt dafür, dass ein Anlegen eines Magnetfeldes mit einer Komponente senkrecht zur NV^- -Achse die mögliche optische Polarisierung und damit auch die Photolumineszenz (siehe Abschnitt 2.2.2) verringert. Neben Magnetfeldern können auch andere äußere Einflüsse wie Druck oder ein elektri-

sches Feld zu einer Beeinflussung der Spinzustände führen und mit Hilfe der Photolumineszenz gemessen werden.

2.2.4 Kreuzrelaxation

Bisher wurden die NV-Zentren als, bis auf die Wechselwirkung mit externen Magnetfeldern, isoliert von ihrer Umgebung betrachtet. In realen Diamanten sind jedoch auch immer andere paramagnetische Zentren vorhanden, deren Dichte stark von der Herstellung bzw. Entstehung des Diamanten abhängt. Diese können maßgeblich zur Relaxation, also der Rückkehr eines Systems in seinen Equilibriumzustand, beitragen. Dies wird vor allem durch die magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Spins der NV-Zentren und denen anderer Zentren hervorgerufen.

Mathematisch lässt sich dies mit Hilfe der Solomon-Gleichungen beschreiben [49]:

$$\frac{d(S_{NV} - S_{NV}^0)}{dt} = -R_{NV}(S_{NV} - S_{NV}^0) - \sigma(S_P - S_P^0) - \Delta_{NV}2S_{NV}S_P \quad (2.4)$$

$$\frac{d(S_P - S_P^0)}{dt} = -R_P(S_P - S_P^0) - \sigma(S_{NV} - S_{NV}^0) - \Delta_P2S_{NV}S_P \quad (2.5)$$

$$\frac{d(2S_{NV}S_P)}{dt} = -R_{NV+P}2S_{NV}S_P - \Delta_{NV}(S_{NV} - S_{NV}^0) - \Delta_P(S_P - S_P^0) \quad (2.6)$$

Dabei handelt es sich um Differentialgleichungen, welche die zeitliche Entwicklung der Polarisation zweier wechselwirkender Spin-Systeme (z.B. paramagnetischer Zentren) beschreiben. Die Terme und ihre Bedeutung sollen kurz anhand eines Spin-Systems bestehend aus einem NV-Zentrum (NV) und einem anderen paramagnetischen Zentrum (P) erklärt werden (siehe hierzu auch Abbildung 2.9). Die zeitliche Entwicklung der Differenz aus der Polarisation des NV-Zentrums S_{NV} und dessen Polarisation im Equilibriumzustand S_{NV}^0 wird durch drei Summanden beschrieben (Gleichung 2.4). Der erste Summand beschreibt die longitudinale, also die durch Wechselwirkung mit dem Gitter hervorgerufene, (Selbst-)Relaxation. Wie bereits aus der Formel hervorgeht, spielt hier die Wechselwirkung mit dem zweiten Zentrum keine Rolle. R_{NV} wird Rate der longitudinalen Relaxation oder Selbstrelaxationsrate genannt. Der letzte Summand beschreibt die Kreuzkorrelation zwischen verschiedenen Relaxationsmechanismen und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Der zweite Summand beschreibt die Kreuzrelaxation. Er ist sowohl proportional zu der Kreuzrelaxationsrate σ , als auch zur Polarisation des wechselwirkenden paramagnetischen Zentrums ($S_P - S_P^0$). Welche Faktoren einen Einfluss auf die Kreuzrelaxationsrate haben, soll im Folgenden genauer betrachtet werden.

Zwei gekoppelte quantenmechanische 2-Level-Systeme bilden ein 4-Level-System wie es in Abbildung 2.10 veranschaulicht ist [49]. Die Quantenzahlen in Braket-Schreibweise der rechten Abbildung stehen für Grund- $|1\rangle$ bzw. angeregten Zustand $|2\rangle$ von NV- (links) und paramagnetischem Zentrum (rechts).

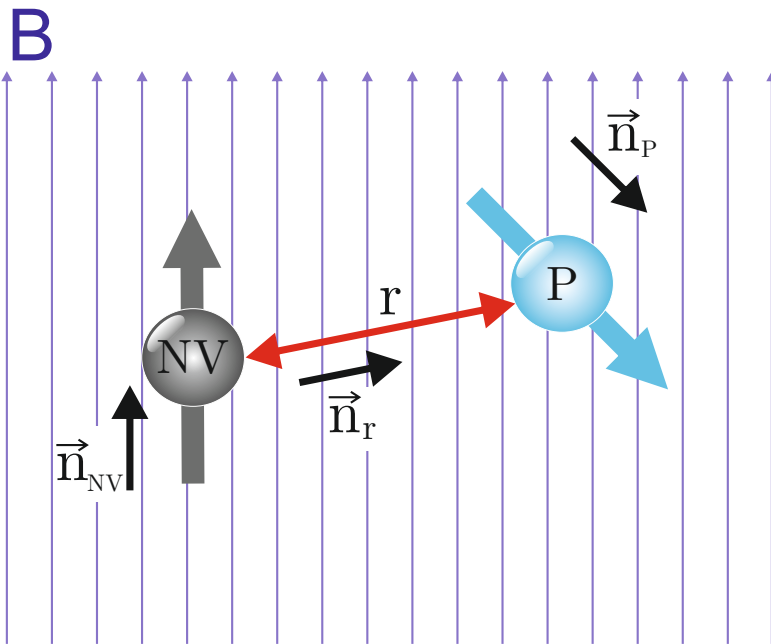


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Kopplung eines NV- sowie eines anderen paramagnetischen Zentrums unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes.

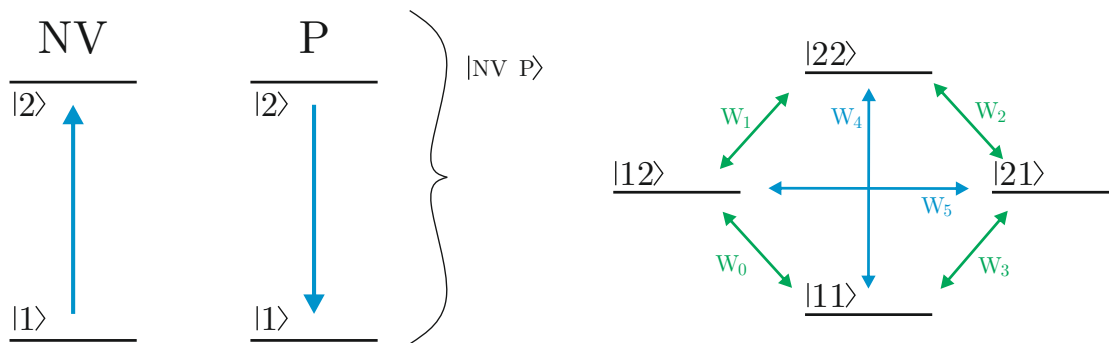


Abbildung 2.10: Energielevelschema der in Abbildung 2.9 gezeigten Einzelzentren (links) bzw. des kombinierten 4-Level-Systems (rechts).

In grün und blau sind alle möglichen Übergänge zwischen den Zuständen mit ihren entsprechenden Kopplungsstärken (W_0 - W_5) als Doppelpfeile eingezeichnet. Im Gegensatz zu Übergängen bei denen jeweils nur ein einziger Spin-Flip erfolgt, (Übergänge W_0 - W_3 , dargestellt in grün) sind die Übergänge mit zwei Spin-Flips W_4 und W_5 normalerweise verboten und können nur durch Dipol-Dipol Kopplung hervorgerufen werden. Die Kreuzrelaxationsrate σ lässt sich wie folgt berechnen [49]:

$$\sigma = W_4 - W_5 \tag{2.7}$$

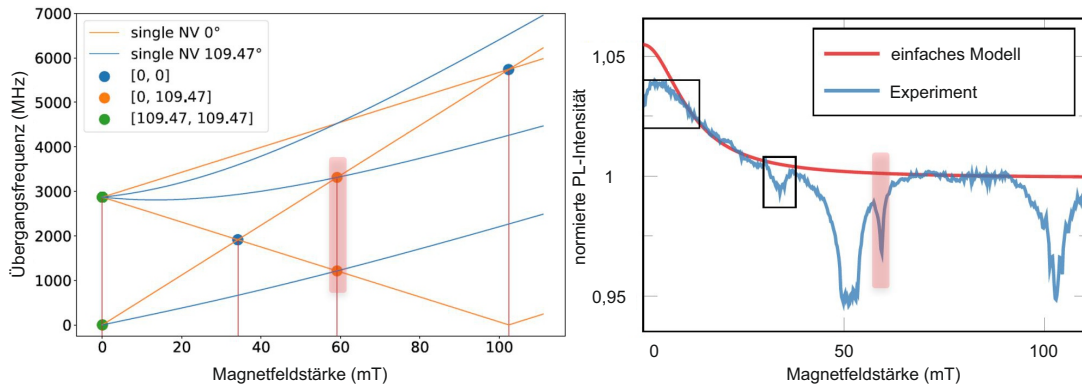
Es sind also für die Kreuzrelaxation nur eben diese Übergänge mit zwei Spin-Flips relevant. Aufgrund der Energieerhaltung wird der Übergang W_4 sehr viel wahrscheinlicher, sobald die Energielevel $|12\rangle$ und $|21\rangle$, und damit die Energien der Übergänge beider Einzelzentren, gleich sind. Für W_5 ist dies nicht möglich, da der Zustand $|22\rangle$, wie aus Abbildung 2.10 zu erkennen ist, immer eine höhere Energie besitzt als der Zustand $|11\rangle$. Die Kreuzrelaxationsrate ist zudem proportional zum Quadrat der Dipol-Dipol-Kopplung V_{DD} :

$$\sigma \propto (V_{DD})^2 = \left(\frac{\gamma_{NV}\gamma_P}{r^3} \vec{n}_{NV} \cdot \vec{n}_P \right)^2 \quad (2.8)$$

Hier stehen γ_{NV} und γ_P für die jeweiligen gyromagnetischen Verhältnisse, r für den Abstand beider Zentren zueinander und $\vec{n}_{NV} \cdot \vec{n}_P$ ist das Skalarprodukt der Einheitsvektoren welches die Ausrichtung beider Zentren zueinander repräsentiert (siehe Abbildung 2.9). Es besteht also eine sehr starke Abhängigkeit (zur 6. Potenz) vom Abstand der Zentren, aber auch deren Ausrichtung und gyromagnetischen Verhältnisse spielen eine wichtige Rolle.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde, lässt sich die Polarisation von NV-Zentren optisch manipulieren und auslesen. Dies kann man zur Detektion anderer in der Nähe befindlicher paramagnetischer Zentren nutzen. Zu diesem Zweck werden die NV-Zentren durch Anregung mittels eines grünen Lasers polarisiert und die Photolumineszenzintensität gemessen. Währenddessen wird ein externes Magnetfeld angelegt und variiert. Durch dieses Magnetfeld werden die energetischen Übergänge des NV-Zentrums und anderer paramagnetischer Zentren beeinflusst. Immer wenn $|12\rangle$ und $|21\rangle$ übereinstimmen, kommt es zu einem Polarisationsübergang der dann im PL-Signal als Dip zu erkennen ist. Die Magnetfeldstärke bei der dies eintritt lässt auf die Energie des Spinüberganges des wechselwirkenden paramagnetischen Zentrums schließen.

Im Folgenden soll ein Beispiel der Veranschaulichung helfen. Abbildung 2.11 a) zeigt die Übergangsfrequenzen in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke am Beispiel zweier NV-Zentren. Eines ist parallel zum Magnetfeld ausgerichtet (orange Linien) das andere steht im Tetraederwinkel ($\approx 109.47^\circ$; blaue Linien) dazu. Diese Konstellation tritt aufgrund der Kristallstruktur von Diamant immer zu wenn das Magnetfeld parallel zur kristallographischen $\langle 111 \rangle$ Richtung ausgerichtet ist. Bei etwa 59,5 mT kommt es zu einer Überschneidung der Übergangsfrequenzen und damit zur Kreuzrelaxation zwischen den Zentren. Hierdurch wird die Polarisation des parallel ausgerichteten NV-Zentrums verringert und es kommt zu einem Dip in den magneto-optischen Photolumineszenzmessungen wie er in Abbildung 2.11 b) zu sehen ist (rot hinterlegter Bereich).



(a) Übergangsfrequenzen in Abhängigkeit der (b) magneto-optische Photolumineszenzmessungen
Magnetfeldstärke

Abbildung 2.11: Veranschaulichung der magneto-optischen PL-Messungen am Beispiel zweier NV-Zentren. Eines ist parallel zum Magnetfeld ausgerichtet, das andere steht unter dem Tetraederwinkel ($\approx 109.47^\circ$) zum Magnetfeld. Abbildungen entnommen aus [11].

Die Ausprägung dieser Dips ist sowohl abhängig von der Kreuzrelaxationsrate, als auch von der Leistungsdichte des Anregungslasers. Je öfter der Übergang von Grundzustand zu angeregtem Zustand getrieben wird, desto stärker wird das NV-Zentrum in den $m_S = 0$ Spinzustand polarisiert. Nur wenn die Kreuzrelaxationsrate vergleichbar oder größer als die Rate der Spinpolarisation ist, kann ein Dip in den magneto-optischen Photolumineszenzmessungen ausgemacht werden [13]. Die Leistungsdichte kann jedoch nicht zu stark reduziert werden, da der magnetische Kontrast davon abhängt [12]. Als magnetischer Kontrast wird die magnetfeldabhängige Reduzierung der Photolumineszenzintensität im Vergleich zum Zustand ohne Magnetfeld bezeichnet. Ist dieser gering, sind keine Messungen mehr möglich.

Die Kreuzrelaxationsrate ist neben der Sorte der wechselwirkenden Zentren vor allem von deren Abstand und damit deren Konzentration abhängig. Die Dichte von NV-Zentren kann durch optische Messungen (normierte PL-Messungen oder Transmissionsabsorptionsmessungen) bestimmt werden. Somit ist es möglich anhand der Ausprägung der Dips auf die Konzentration der mit den NV-Zentren wechselwirkenden Zentren zu schließen [14]. Dies sind Informationen für die normalerweise Elektronenspinresonanz-Messungen (abgekürzt ESR) durchgeführt würden, jedoch kommt man ohne Mikrowelle aus und kann im Gegensatz zu ESR auch orts aufgelöst, sowie in sehr kleinen Volumina messen (siehe Abschnitt 2.1.6). Um den Zusammenhang zwischen der Dip-Ausprägung bei einer bestimmten Laserleistung quantitativ zu untersuchen wäre es möglich eine gezielte Dichte von Fremdatomen mit dem in Abschnitt 3.4 vorgestellten Ionenbeschleuniger zu implantieren und anschließend Messungen der so erzeugten Spots durchzuführen. In Abbildung 2.12 ist exemplarisch eine Simulation des durchschnittlichen Abstandes benachbarter P1-Zentren in Abhängigkeit von deren Konzentration dargestellt. Zudem wurden die, den verschiedenen Spots der CVD-Probe entsprechenden, implantierten Ge-

samtfluenzen von CN^- -Molekülen als Punkte im Graph markiert (siehe Kapitel 4). Es wurde vereinfachend angenommen, dass die Ionen gleichmäßig über die mittels SRIM simulierte Eindringtiefe verteilt wurden (siehe Abschnitt 3.1).

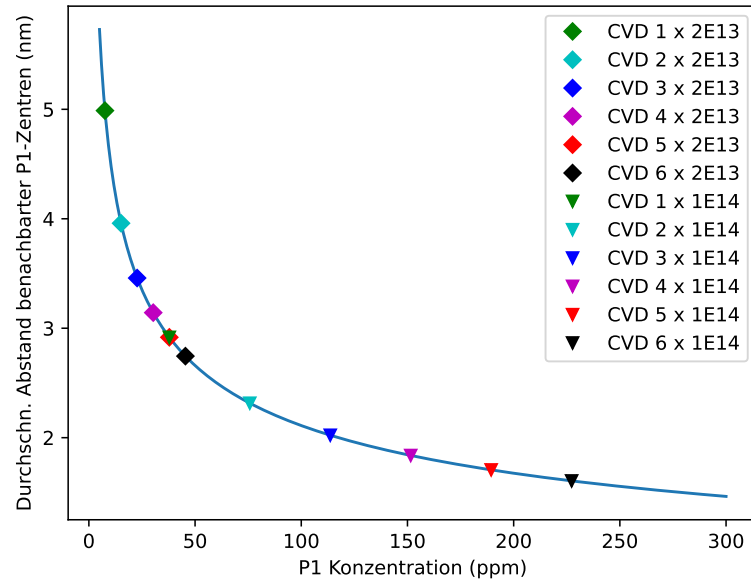


Abbildung 2.12: Simulation des durchschnittlichen Abstandes benachbarter P1-Zentren in Abhängigkeit von deren Konzentration. Es wurden die, den verschiedenen Spots der CVD-Probe entsprechenden, implantierten Gesamtfluenzen von CN^- -Molekülen als Punkte im Graph markiert.

2.2.5 Erzeugung von NV-Zentren durch Ionenimplantation

In Abschnitt 2.2 haben wir gesehen, dass das NV-Zentrum aus einem Stickstoffatom und einer benachbarten Fehlstelle (Vakanz) im Diamantgitter besteht. Nun soll betrachtet werden, wie sich solche Zentren mit Hilfe von Ionenimplantation herstellen lassen.

Je nach Typ des Diamanten (siehe Abschnitt 2.1.5) sind bereits genügend einzelne Stickstoffatome (P1-Zentren) vorhanden oder werden mit Hilfe eines Ionenbeschleunigers in den Diamant implantiert. Dieser erzeugt einen Strahl hochenergetischer geladener Teilchen (Ionen). Wenn diese auf einen Festkörper treffen, kommt es zu einer Vielzahl von Stoßprozessen zwischen den einfallenden Teilchen (Inzidenzonen) und den Atomen des Festkörpers (Targetatome). Man unterscheidet hierbei zwischen inelastischen Wechselwirkungen der Inzidenzonen mit den Elektronen der Targetatome (Ionisation/Bremsstrahlung) und elastischen Stößen mit den Atomkernen des Targetmaterials (Rutherford Streuung) [50, 51]. Bei jedem dieser Ereignisse verliert das Inzidenzonen einen Teil seiner kinetischen Energie und wird letztendlich bei ausreichender Dicke der Probe

gestoppt. Besitzt ein Inzidenzion, welches an einem Targetatom elastisch gestreut wird, genügend Energie, so kann es dieses von seinem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz verdrängen. Eine Fehlstelle und ein Zwischengitteratom entsteht (siehe Abschnitt 2.1.3). Die dazu notwendige Versetzungsenergie in Diamant beträgt etwa 40 eV [50]. 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.

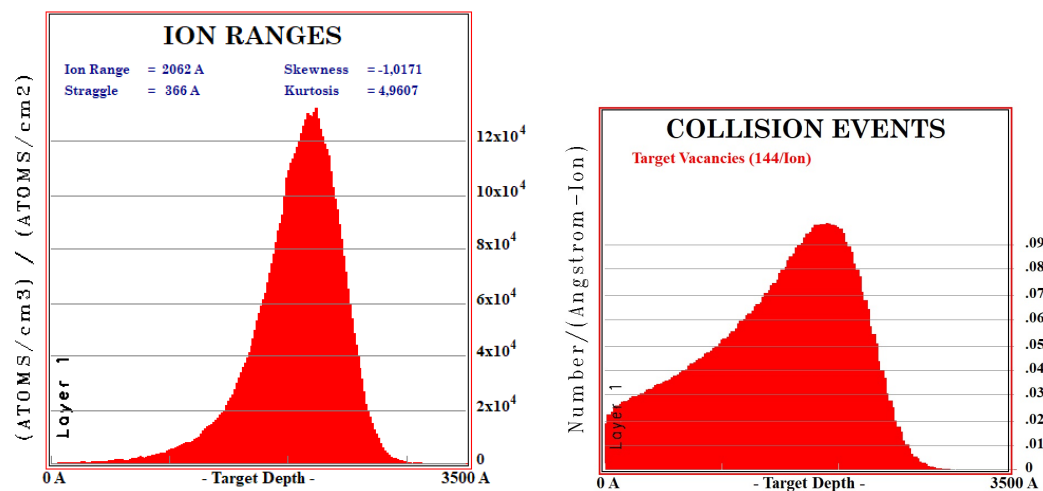
Nach der Implantation liegen Fehlstellen und Stickstoffatome im Diamantgitter vor. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sie sich an benachbarten Gitterplätzen befinden, gering. Führt man einem Diamanten Energie in Form von Wärme zu, so können sich die enthaltenen Fremdatome und Fehlstellen oberhalb spezifischer Temperaturen im Gitter bewegen. Für Fehlstellen liegt diese Temperatur bei etwa 600°C. Sie beginnen durch das Gitter zu wandern, auszuheilen aber auch sich an andere Defekte zu binden [52, 53]. Da das NV-Zentrum im Vergleich zu einzelnen Fehlstellen und P1-Zentren der energetisch günstigere Zustand ist, bleiben diese, wenn einmal gebildet, während der weiteren Wärmebehandlung stabil. Erst bei deutlich höheren Temperaturen von über 1000°C kommt es zum Zerfall der NV-Zentren zugunsten von anderen Stickstoff- und Fehlstellenkomplexen [18]. Der Prozess des Heizens muss entweder unter Hochvakuum oder unter einer inerten Gasatmosphäre geschehen, da ansonsten der Kohlenstoff mit dem Luftsauerstoff reagiert.

Kapitel 3

Methoden und Geräte

3.1 SRIM-Simulationen

Für die in Kapitel 4 durchgeführten Implantationen wurden einige Vorbetrachtungen mittels des Simulationsprogrammes SRIM (englisch *Stopping and Range of Ions in Matter*) durchgeführt [54]. Dieses benötigt als Parameter die Energie und Sorte der zu implantierenden Ionen sowie diverse Eigenschaften des Targetmaterials und berechnet unter Verwendung der Monte-Carlo-Methode verschiedene Parameter. Insbesondere wurden die Eindringtiefe sowie die resultierende Defektdichte in Abhängigkeit von der Energie sowie der Fluenz bestimmt.



(a) Simulation der tiefenabhängigen Ionendichte (b) Simulation der tiefenabhängigen Defektdichte

Abbildung 3.1: Simulationen verschiedener Parameter der Implantation von Kohlenstoffionen der Energie 100 keV in Diamant.

In den Abbildungen 3.1 a) und b) sind entsprechende Simulationen für die Implantation von Kohlenstoffionen der Energie 100 keV in Diamant dargestellt. Die Ergebnisse wurden unter anderem dazu verwendet um die Startparameter der in Kapitel 4 beschriebenen iterativen Implantationen abzuschätzen.

3.2 Magnetfeldsimulationen

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Elektromagnet entwickelt werden der möglichst hohe und präzise einstellbare Magnetfelder an der Position der Probe erzeugen kann. Da die Probe währenddessen in einem vorhandenen konfokalmikroskopischen Messaufbau verbaut ist, gab es strikte Einschränkungen an die mögliche Geometrie. Um verschiedene Möglichkeiten eines solchen Magnetaufbaus zu prüfen, wurden Magnetfeldsimulationen mit Hilfe des Programmes COMSOL-Multiphysics[®] in der Version 5.2a durchgeführt [55]. Dabei handelt es sich um ein Simulationsprogramm mit dem man unterschiedliche physikalische Sachverhalte durch eine sogenannte **Finite-Elemente-Methode** (abgekürzt FEM) näherungsweise nachbildet. Bei der FEM wird zunächst die Geometrie des zu betrachtenden Sachverhaltes mit Hilfe eines 3D-Modells nachgebildet. Den verschiedenen Körpern oder Bereichen in diesem Modell wird ein Material und damit auch die verbundenen physikalischen Eigenschaften (wie z.B. Leitfähigkeit oder magnetische Suszeptibilität) zugewiesen. Anschließend wird jedes dieser Objekte in kleine einfache geometrische Bereiche unterteilt, den namensgebenden finiten Elementen. In Abbildung 3.2 ist dies am Beispiel einer Spule gezeigt. Für jedes dieser finiten Elemente werden Differentialgleichungen entsprechend der zu simulierenden Physik aufgestellt und numerisch gelöst. Im Falle magnetischer Felder sind dies die bekannten Maxwell-Gleichungen. Die Form und Größe der Bereiche hat einen Einfluss auf die Genauigkeit, aber auch den benötigten Rechenaufwand. Die Ergebnisse der Simulationen verschiedener Spulengeometrien werden in Abschnitt 5 vorgestellt.

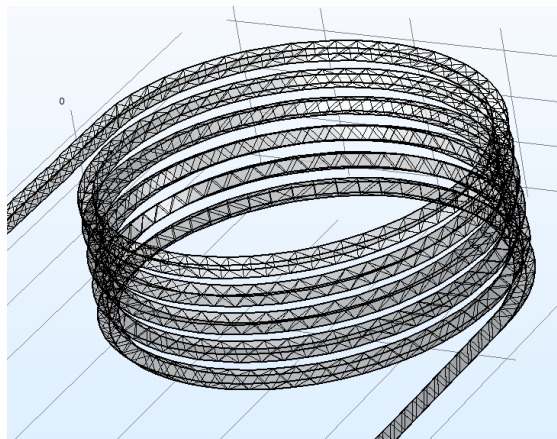


Abbildung 3.2: Beispiel der Unterteilung einer Spule in finite Elemente. Abbildung erstellt mit COMSOL-Multiphysics[®] in der Version 5.2a [55].

3.3 Magnetfeldmessungen

Für die Magneto-optischen Messungen, deren Ermöglichung Ziel dieser Arbeit war, musste herausgefunden werden, welches Magnetfeld am Ort der Probe anliegt wenn ein bestimmter Strom durch den Elektromagneten geschickt wird. Hierfür wurden zwei sehr unterschiedliche Messprinzipien verwendet. Für erste Messungen der Parameter des Elektromagneten und zur Überprüfung der Magnetfeldsimulationen wurde ein Hallsensor der Firma Group3 Technology Limited und des Typs DTM-151 verwendet. Für spätere Messungen des Magnetfeldes am konfokalmikroskopischen Aufbau wurden die besonderen Eigenschaften der NV-Zentren ausgenutzt. Mit ihnen lassen sich Magnetfelder direkt mit Hilfe sogenannter ODMR-Messungen detektieren. Beide Verfahren sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.3.1 Hallsensoren

Bei Hallsensoren wird der nach Edwin Hall benannte und im Nachfolgenden beschriebene Effekt genutzt. Wenn man einen stromdurchflossenen Leiter einem Magnetfeld aussetzt, so entsteht eine Spannung die sowohl zum Stromfluss als auch zur Magnetfeldrichtung senkrecht steht. Diese sogenannte Hall-Spannung U_H entsteht, da auf die bewegten Ladungsträger die Lorentzkraft wirkt und seitlich ablenkt. Auf einer Seite des Leiters befinden sich somit mehr Ladungsträger als auf der gegenüberliegenden Seite. Die Spannungsdifferenz lässt sich wie folgt berechnen [56]:

$$U_H = A_H \frac{B_z I}{d} \quad (3.1)$$

Hierbei ist A_H die Hallkonstante, B_z das senkrecht zum Stromfluss und zur Hallspannung ausgerichtete Magnetfeld, I die Stromstärke und d die Dicke des stromdurchflossenen Leiters. Da A_H eine materialabhängige Konstante ist und Stromfluss sowie Probendicke leicht zu bestimmen sind, ist es möglich anhand der Hallspannung auf das anliegende Magnetfeld zu schließen. Dies wird für den Bau von Hallsensoren, wie das verwendete Messgerät von Group3, ausgenutzt.

3.3.2 ODMR-Messungen

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der $m_S = \pm 1$ Spinzustände des NV-Zentrums wenn ein Magnetfeld parallel zur NV-Achse angelegt wird. Bei ODMR-Messungen, die Abkürzung steht für **Optisch Detektierte Magnetische Resonanz** (oder englisch *Optically Detected Magnetic Resonance*), wird ein Mikrowellenfeld angelegt dessen Frequenz variiert wird, während man die Intensität der Photolumineszenz beobachtet. Sobald die Frequenz der Mikrowellenstrahlung energetisch einem Übergang zwischen einem $m_S = \pm 1$ und dem $m_S = 0$ Zustand entspricht, kommt es zum Polarisationstransfer zwischen diesen Zuständen. Der direkte Übergang zwischen $m_S = +1$ und $m_S = -1$ ist nach den Auswahlregeln verboten und wird deshalb nicht beobachtet. Während der ODMR-Messungen werden die NV-Zentren mit einem Laser

angeregt um die PL zu messen. Wie in Abschnitt 2.2.2 erklärt befinden sich die NV-Zentren deshalb vornehmlich im $m_S = 0$ Zustand und ein Polarisationstransfer führt zu einer Abnahme des PL-Signals. Da dies für zwei verschiedene Frequenzen erfüllt ist ($m_S = 0$ zu $m_S = -1$ und $m_S = 0$ zu $m_S = +1$) sieht man zwei Dips im Messsignal [45]. Ein Beispiel für eine ODMR-Messung ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Der Abstand der Dips kann bei perfekter Ausrichtung der NV-Achse mit dem Magnetfeld durch Formel 2.3 direkt in die Magnetfeldstärke umgerechnet werden. Ist das Magnetfeld nicht perfekt parallel oder sind mehrere NV-Ausrichtungen innerhalb des detektierten Volumens vorhanden, muss diese Formel angepasst werden und man sieht je nach Ausrichtung mehr als nur zwei Dips. Auch lokale Magnetfelder, zum Beispiel hervorgerufen durch andere paramagnetische Zentren die sich Nahe der NV-Zentren befinden, können zu einer weiteren Aufspaltung führen.

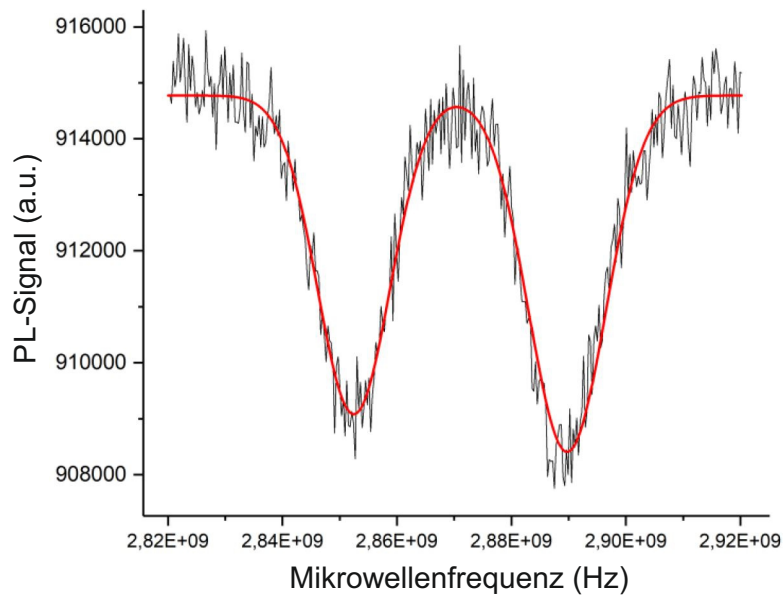


Abbildung 3.3: Beispiel einer ODMR-Messung.

3.4 100kV Ionenimplanter

Für die Herstellung dünner möglichst dichter Schichten von NV-Zentren wurde der 100kV Ionenimplanter der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme genutzt. An dieser Stelle sollen der technische Aufbau und die Möglichkeiten dieses Gerätes kurz vorgestellt werden. Die physikalischen Zusammenhänge wurden bereits in Abschnitt 2.2.5 erläutert. In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau zu sehen. Als Ionenquelle kommt eine SNICS der National Electrostatics Corp. zum Einsatz. SNICS ist dabei ein Akronym und steht für *source of negative ions by cesium sputtering*. Die Elemente, welche man implantieren möchte, werden in Pulverform in einen Kupferzylinder gepresst. Dieser als Kathode bezeichnete Zylinder wird dann in die SNICS-Quelle eingesetzt. An den Quellenbereich ist ein kleiner beheizter Behälter angeschlossen der mit Caesium gefüllt ist. Dieses wird verdampft und in den Quellenbereich geleitet. Ein Teil des Caesiums wird am sogenannten Ionizer ionisiert und in Richtung der Kathode beschleunigt. Dort werden Atome und Moleküle aus dem Pulver in der Kathode abgesputtert. Der noch nicht ionisierte Teil des Caesiums dient als Elektronenspender für die abgesputterten Teilchen. Durch die sehr geringe Elektronegativität von Caesium ist das Außenelektron nur sehr leicht gebunden und geht zu den abgesputterten Atomen über. Diese einfach negativ geladenen Ionen werden dann mit Hilfe elektrostatischer Felder aus dem Quellenbereich herausbeschleunigt. Nicht alle Elemente lassen sich auf diese Weise negativ laden. Ein Beispiel hierfür ist Stickstoff. Jedoch ist es möglich Moleküle zu ionisieren und zu implantieren die das gewünschte Element enthalten. Im Fall von Stickstoff hat sich die Implantation von CN-Molekülen als gute Lösung erwiesen. Nachdem die Ionen den Quellenbereich verlassen haben werden sie durch eine Hochspannung weiter beschleunigt. Der Höchstwert von 100 KV ist dabei namensgebend für diesen Ionenimplanter gewesen. Im Faraday Cup 1 (FC1) wird der Strom aller Ionen gemessen, welche aus der Quelle extrahiert werden. Der 90° Magnet dient der Separation der Ionen nach ihrer Masse. Am Ausgang des Magneten befindet sich ein Spalt. Nur wenn das Magnetfeld die Ionen im richtigen Radius ablenkt, so dass sie durch diesen Spalt gelangen, können sie den Magnetbereich verlassen. Durch Messung des Ionenstromes am zweiten Faraday Cup (FC2) und gleichzeitiger Variierung des Magnetstromes wird ein Massenspektrum aufgenommen. Mit Hilfe des Magnetstromes kann man anschließend die gewünschte Ionensorte selektieren. Zwischen Magnet und Probenkammer befinden sich noch eine elektrostatische Einzellinse und ein elektromagnetischer Oktupol. Erstere dient der Fokussierung des Ionenstrahles. Mit Hilfe des Oktupols lässt sich der Strahl in horizontaler und vertikaler Richtung ablenken. In der Probenkammer angekommen passiert der Ionenstrahl zunächst einen, um 45° zur Strahlachse geneigten, gelochten Spiegel. Dieser dient zum einen als eine erste Blende mit einer Größe von etwa 1,4 mm. Zum anderen ist ein USB-Mikroskop auf den Spiegel gerichtet. Mit Hilfe dieses Mikroskopes lässt sich die Probe während der Implantation betrachten. Als nächstes Element im Strahlengang folgt eine Auswahl an Mica Masken. Dies sind einige μm dünne, transparente Silikatfolien, in die Aperturen mit unterschiedlichen Abmessungen und Geometrien durch Ionenfeinstrahlanlagen (im englischen **f**ocused **i**on **b**eam, abgekürzt FIB) oder mit Hilfe von Lasern ge-

schnitten wurden. Hiermit lässt sich der zu implantierende Bereich sehr genau festlegen. Sowohl die Probe, als auch die Masken sind auf 3-achsigen motorisierten Verstelltischen platziert, mit denen die Position auf wenige μm genau justiert werden kann. Im Probenhalter integriert befindet sich ein weiterer Faraday Cup (FC3) mit dessen Hilfe man den Ionenstrom, der nach den Blenden noch vorhanden ist, messen kann. Anhand des Ionenstromes und der Fläche der Blende lässt sich berechnen wie lange man einen Spot für eine angestrebte Fluenz bestrahlen muss. Diese Dauer wird dann entweder durch mechanisches Abblocken des Stahles mit Hilfe des FC1 oder durch elektromagnetisches Ablenken unter Verwendung des Oktupols realisiert.

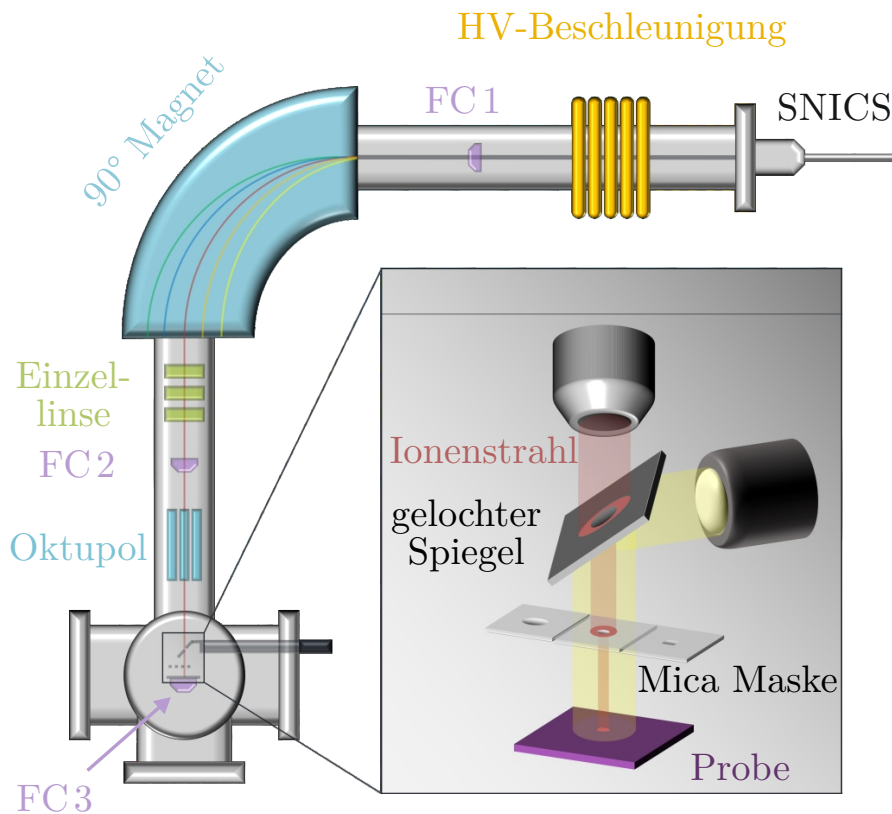


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des 100kV-Ionenimplanters, übernommen aus [57].

3.5 Vakuumofen¹

Zur Erzeugung der NV-Zentren und zum Ausheilen der entstandenen Gitterschäden wurden die Diamantproben anschließend zur Implantation auf hohe Temperaturen gebracht. Eine vereinfachte Darstellung des dazu verwendeten Vakuumofens ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

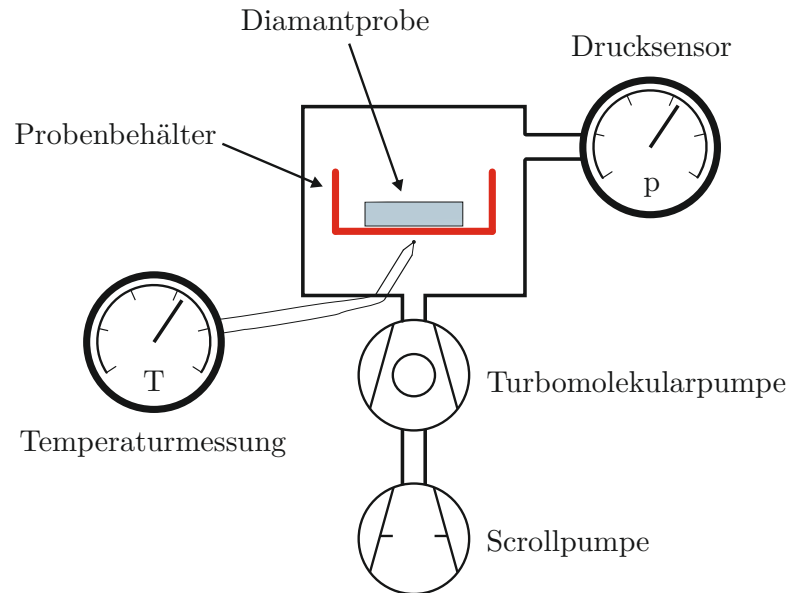


Abbildung 3.5: Vereinfachte Darstellung des verwendeten Vakuumofens.

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 sich der Behälter 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.

¹Teile dieses Abschnittes wurden aus meiner Bachelorarbeit *Untersuchung zur Erzeugung von H3-Zentren durch thermische Behandlung* übernommen.

3.6 Konfokalmikroskop

Für die Magneto-optischen Messungen wurde ein bereits vorhandenes Konfokalmikroskopsetup der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme verwendet. Dessen Aufbau und Funktionsweise soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Zum Anregen der Photolumineszenz der NV-Zentren wird Laserlicht der Wellenlänge 532 nm verwendet. Das Laserlicht wird zunächst von einem Gerät der Firma Laser Quantum aus der gem-Serie erzeugt (siehe Abbildung 3.6). Ein Linsenpaar sorgt für eine Aufweitung des Laserstrahls. Ein 532 nm Laser basiert auf einer 1064 nm Laserdiode mit anschließender Frequenzverdopplung (Halbierung der Wellenlänge). Um eventuelle Anteile an Infrarotlicht, die vom Laser emittiert werden, zu minimieren wurde ein 600 nm Kurzpassfilter verwendet. Anschließend passiert das Licht einen polarisierenden Strahlteiler (englisch *Polarising Beam Splitter* abgekürzt PBS). Dieser reflektiert bzw. transmittiert entsprechend linear polarisiertes Licht und wird dafür genutzt, um einen Anteil des Lichtes zu einem Laserleistungsmesser zu reflektieren. Auf diese Weise wird die Laserleistung während der Magneto-optischen Messungen aufgenommen und bei der Auswertung der Messdaten zur Normierung der PL-Signalintensität verwendet. Da Messungen über einen weiten Bereich von Laserleistungsdichten vorgenommen werden sollten, der Laser allerdings bei hoher Leistung deutlich stabiler läuft, wurden Neutraldichtefilter (ND-Filter) verwendet um das Licht entsprechend abzuschwächen. Über einen dichroitischen Spiegel, also einen Spiegel der je nach Wellenlänge reflektiert oder transmittiert, sowie einen weiteren Spiegel der den Strahl senkrecht zur sonstigen Strahlebene ablenkt, wird der Laser auf die Eintrittspupille des Objektivs gerichtet. Mit Hilfe des Objektivs wird das Laserlicht auf die Probe fokussiert und zur Anregung von NV-Zentren verwendet. Die daraus resultierende Photolumineszenz erzeugt Photonen im für NV-Zentren typischen Spektralbereich zwischen 560 nm und 770 nm (NV⁰- sowie NV⁻-Zentren). Ein Teil dieser Photonen fällt in das Objektiv und nimmt den gleichen Strahlengang wie der Laser, nur in entgegengesetzter Richtung, bis es zum dichroitischen Spiegel gelangt. Dort wird das Licht, im Gegensatz zum grünen Laser, transmittiert. Ein Bandpassfilter mit einer spektralen Breite von 40 nm und einer Zentralwellenlänge von 700 nm sorgt dafür, dass vorrangig Licht das vom NV⁻-Zentrum stammt detektiert wird. Um noch verbleibendes Laserlicht zu blockieren, welches durch den dichroitischen Spiegel und den Bandpassfilter gelangt ist, wurde ein 594 nm Langpassfilter verwendet. Vor dem Detektor befindet sich ein Linsenpaar mit einer Lochblende. Diese sind so zueinander justiert, dass der Punkt in der Mitte der Lochblende und der Fokuspunkt des Laserlichtes in der Probe konfokal zueinander liegen, das heißt sie sind gleichzeitig im Fokus. Dies sorgt dafür, dass nur Licht den Detektor erreicht, das von einem sehr kleinen Bereich um den Fokuspunkt des Objektivs stammt. Dieses Prinzip ermöglicht Aufnahmen mit einer lateralen Auflösung von einigen hundert Nanometer und einer Tiefenauflösung von etwa einem Mikrometer. Um ein Bild zu erzeugen wird die Probe mit Hilfe einer groben motorisierten Stage sowie einer auf wenige Nanometer genauen Piezostage verfahren. Als Detektor kommt eine Lawinenphotodiode (englisch *Avalanche Photo Diode* abgekürzt APD zum Einsatz. Diese kann auch sehr geringe Photonenströme detektieren, kann allerdings durch zu großen

Lichteinfall zerstört werden. Um die Lichtmenge, falls nötig, zu begrenzen wurden weitere ND-Filter zwischen dichroitischem Spiegel und Bandpassfilter eingesetzt.

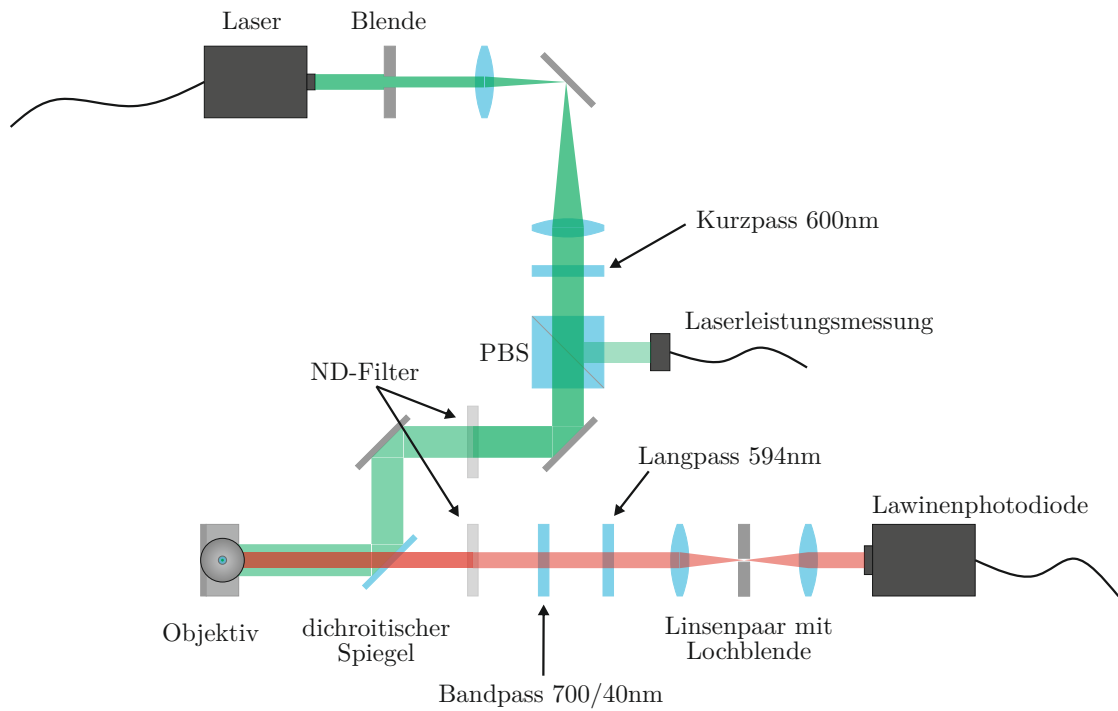


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des verwendeten Konfokalmikroskopaufbaus.

Kapitel 4

Probenpräparation

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Erzeugung dünner Schichten mit einer möglichst hohen Konzentration von NV^- -Zentren. Desto höher diese Konzentration ist, desto kleiner wird der erreichbare mittlere Abstand zwischen NV^- - und anderen paramagnetischen Zentren die man mittels Kreuzrelaxation untersuchen möchte. Eine möglichst hohe NV^- -Konzentration ist allerdings auch interessant für verschiedene andere Anwendungsgebiete wie die Magnetometrie. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie im Rahmen dieser Arbeit vorgegangen wurde um solche dünnen, dichten NV^- -Schichten zu erzeugen und welche Resultate erzielt wurden.

Für die Erzeugung der NV^- -Zentren wurde der in Abschnitt 3.4 vorgestellte Ionenimplanter sowie der in Abschnitt 3.5 gezeigte Vakuumofen verwendet. Als Diamantproben standen ein HPHT-Stein (hergestellt nach dem sogenannten *High Pressure High Temperature* Verfahren) sowie ein CVD-Stein (hergestellt durch chemische Gasphasenabscheidung im englischen *Chemical Vapor Deposition*) der Firma Element Six zur Verfügung (siehe Abbildung 4.1). Letzterer war eine Leihgabe der Gruppe Matter AntiMatter Asymmetry des Helmholtz-Zentrums Mainz unter der Leitung von Prof. Dr. Dmitry Budker. Der CVD-Diamant wurde inzwischen an die Gruppe zurückgegeben und wird zur mikrowellenfreien Magnetometrie von supraleitenden Strukturen verwendet.

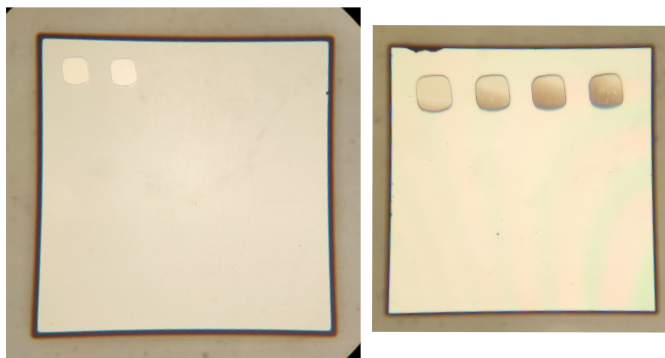


Abbildung 4.1: Links: HPHT-Diamant mit 3 mm Kantenlänge; Rechts: CVD-Diamant mit Kantenlänge 2 mm. Auf beiden Diamanten sind bereits Markierungsspsots zu sehen.

Beide Diamanten besitzen eine kristallografische $\langle 100 \rangle$ Ausrichtung der großen Flächen. Die Theorie und Vorgehensweise bei der Erzeugung von NV-Zentren mittels Ionenimplantation wurde bereits in Abschnitt 2.2.5 beschrieben. Für die Herstellung dünner Schichten mit möglichst hoher NV^- -Konzentration wurde ein iterativer Ansatz aus mehreren Implantationen an der selben Position des Diamanten mit Ausheilvorgängen nach jedem Implantationsschritt verfolgt. Gegenüber einer einzigen Implantation, mit einer Fluenz die der Summe der einzelnen Implantationsiterationen entspricht, hat dies Vorteile. Jedes implantierte Ion erzeugt Gitterschäden wie z.B. Fehlstellen. Diese Fehlstellen werden zur Entstehung von NV-Zentren benötigt. Deshalb ist es von Vorteil viele Fehlstellen in der Nähe der Stickstoffatome zu erzeugen um eine hohe Ausbeute an NV-Zentren zu haben. Wird die Dichte an Fehlstellen und damit der erzeugte Gitterschaden jedoch zu hoch, so bilden sich Vakanzkomplexe die nicht zur Erzeugung von NV-Zentren beitragen und zum Teil erst bei sehr hohen Temperaturen ausheilen [18]. Ab einer Defektkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ wird der Schaden am Diamantgitter so groß, dass es zu einem Phasenübergang kommt [58]. Man spricht von einer Graphitisierung des Diamanten. Durch das iterative Bestrahlen und Ausheilen des Diamanten werden bei jedem Durchgang Fehlstellen erzeugt die sich an Stickstoffatome binden können. Die Defektdichte bleibt jedoch gering genug um die zuvor genannten negativen Folgen zu vermeiden.

Die beiden verwendeten Diamantproben unterscheiden sich nicht nur in den unterschiedlichen Herstellungsverfahren (HPHT/CVD), sondern auch im initialen Stickstoffgehalt. Während der CVD-Diamant laut Hersteller einen sehr geringen Stickstoffgehalt von unter 5 ppb (Teile pro Milliarde) besitzt, wurde im HPHT-Diamanten ein Stickstoffgehalt von etwa 200 ppm (Teile pro Millionen) durch FTIR-Spektrometrie gemessen (näheres zu dieser Art von Messung ist in meiner Bachelorarbeit *Untersuchung zur Erzeugung von H3-Zentren durch thermische Behandlung* zu finden). Da in der HPHT-Probe schon ausreichend Stickstoff vorhanden war, wurden hier zur Implantation Kohlenstoffionen eingesetzt um die benötigten Fehlstellen zu generieren. Für die CVD-Probe wurden dagegen CN^- -Moleküle implantiert. Die Verwendung dieser Moleküle anstelle von Stickstoffionen hat den Grund, dass mit der verwendeten Negativionenquelle keine Stickstoffionen erzeugt werden können (siehe Abschnitt 3.4). Als Implantationsenergie wurde der höchste mit Hilfe des Ionenimplanters erreichbare Wert von 100 keV verwendet. Damit sollte realisiert werden, dass ein möglichst großer Bereich des konfokalen Volumens, der in Abschnitt 6 beschriebenen Messungen, NV-Zentren enthält (die maximale Eindringtiefe für 100 keV Kohlenstoffionen/ CN^- -Moleküle liegt bei etwa 300 nm/150 nm (Simuliert mit Hilfe von SRIM, siehe Abschnitt 3.1). Des Weiteren steigt auch die Erzeugungseffizienz von NV-Zentren mit der Ionenenergie in diesem Energiebereich [59].

In Abbildung 4.2 ist dargestellt wie bei der iterativen Implantation vorgegangen wurde. Bei der ersten Iteration wurden sowohl Markierungsspot (Graphitmarker), als auch die ersten Spots zur Erzeugung von NV-Zentren implantiert. Für die Markierungsspot wurde mit so hoher Fluenz implantiert, dass sich Graphit gebildet hat. Diese Spots dienen der Orientierung auf der Probe für alle nachfolgenden Implantationsschritte.

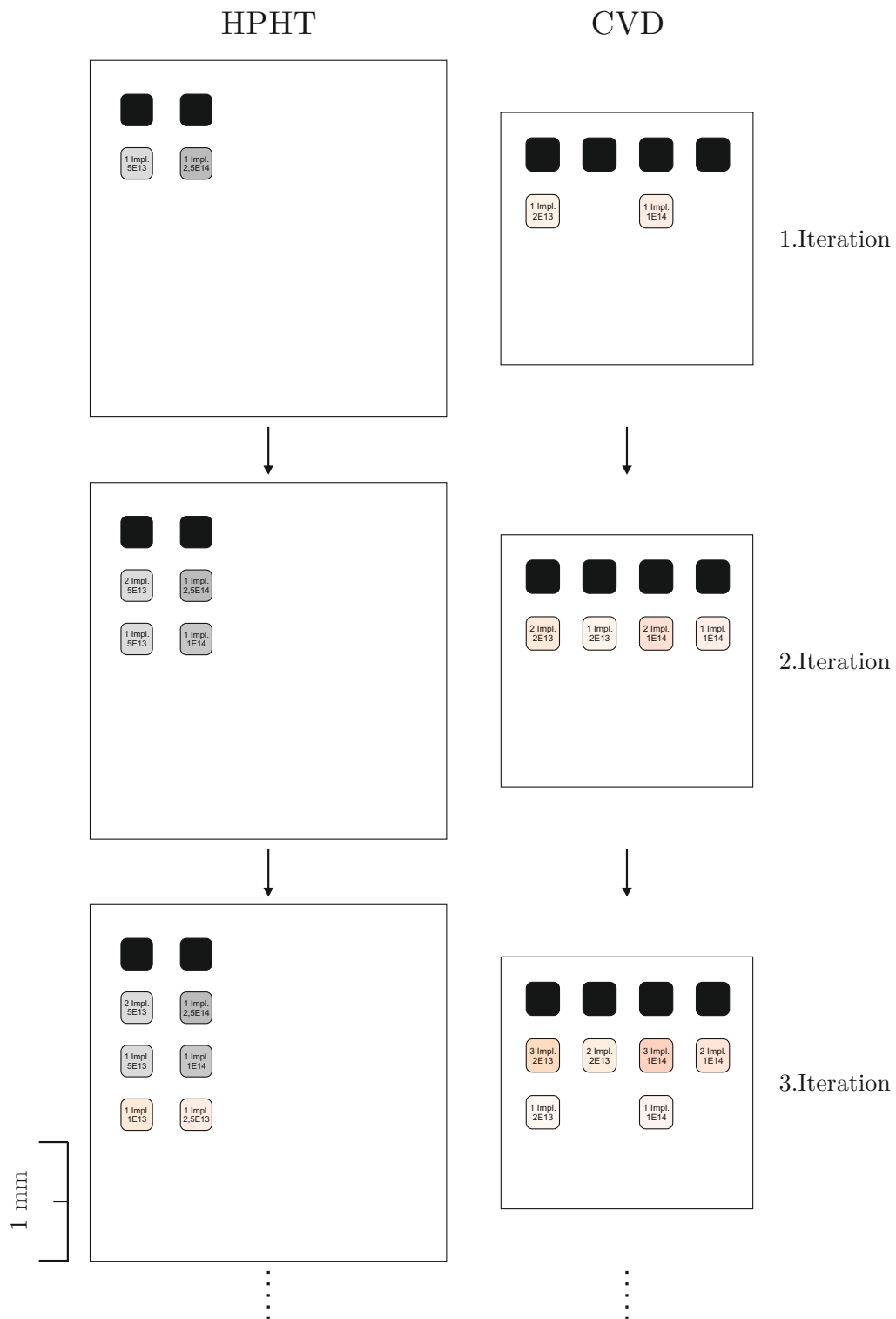


Abbildung 4.2: Maßstabsgetreue schematische Darstellung der iterativen Implantationen. Es sind die ersten drei Iterationen abgebildet.

Bei den iterativen Implantationen wurde mit jeweils zwei verschiedenen Fluenzen pro Diamant experimentiert. Diese wurden so gewählt, dass sie etwa 1/2 bzw. 1/10 der mittels SRIM-Simulationen bestimmten, zur Graphitisierung nötigen, Fluenz betragen. Für die Kohlenstoff-Implantationen des HPHT-Diamanten entsprach dies $2,5E14$ bzw. $5E13$ Ionen/cm² und für die CN⁻-Implantationen im CVD-Diamant $1E14$ bzw. $2E13$ Ionen/cm². Für jede der Fluenzen wurde zunächst ein Spot implantiert (siehe Abbildung 4.2 oben). Danach erfolgte, wie bei jeder Iteration im Folgenden auch, ein Ausheilen im Vakuumofen bei 900°C für 4 h. Bei der zweiten Iteration wurden die bereits erstellten Spots ein weiteres Mal mit der gleichen Fluenz bestrahlt, sowie ein weiterer neuer Spot pro Fluenz implantiert. So wurde bei jeder weiteren Iteration fortgefahren. Die Proben wurden sowohl im initialen Zustand, als auch nach jedem Ausheilschritt mittels eines Konfokalmikroskopes mit integriertem Spektrometer untersucht. Von jedem implantierten Spot wurde nach jeder Iteration ein Spektrum aufgenommen. Für die ersten Implantationen im HPHT-Diamanten zeigte sich, dass der Spot mit $5E13$ Ionen/cm² bereits mehr Photolumineszenz zeigte als der Spot mit $2,5E14$ Ionen/cm². Daraus wurde geschlossen, dass bei der höheren Fluenz bereits eine zu starke Schädigung des Diamantgitters entstand. Nach einem weiteren Versuch mit einem $1E14$ Ionen/cm² Spot und ähnlichem Resultat, wurden die verwendeten Fluenzen auf $2,5E13$ bzw. $1E13$ Ionen/cm² reduziert. Das Resultat nach 5 Iterationen für den HPHT- und 6 Iterationen für den CVD-Diamanten ist in Abbildung 4.3 oben zu sehen.

Wie bereits erwähnt war es das Ziel Ensembles mit einer möglichst hohen Konzentration an NV⁻-Zentren zu erzeugen. Zum Vergleich dieser Konzentrationen zwischen den implantierten Spots wurde das normierte Photolumineszenzsignal verwendet. Genauer gesagt wurde über einen Bereich von 537 nm bis 870 nm der aufgenommenen Spektren integriert (siehe Abbildung 4.4) und dieser Wert dann mit der Messzeit des Spektrums sowie der Laserleistung normiert. Damit Inhomogenitäten innerhalb der implantierten Spots keine Rolle spielen, wurde während der Aufnahme der Spektren über einen Bereich des Spots gerastert. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist ein Zahlenwert, der die Photolumineszenz und damit auch die NV-Konzentration der Spots vergleichbar macht. In Abbildung 4.3 Mitte wurden die so ermittelten NV-Konzentrationen (farbcodiert auf der rechten Seite der Spots) der Summe der implantierten Fluenzen des jeweiligen Spots (farbcodiert auf der linken Seite der Spots) gegenübergestellt. In 4.3 unten sind zudem Konfokalaufnahmen der gesamten Proben im finalen Zustand abgebildet. Insbesondere beim CVD-Diamanten kann man erkennen, dass für die kleinere Fluenz pro Implantation ($2E13$ Ionen/cm²) die PL-Intensität mit jeder Iteration zunimmt, wohingegen für die höhere Fluenz pro Implantation ($1E14$ Ionen/cm²) fast keine Änderung zwischen den Iterationen zu erkennen ist. Ein ähnliches Verhalten ist auch für den HPHT-Diamanten zu erkennen. Da nach jeder Iteration Spektren aller Spots aufgenommen wurden, war es möglich statt nur die Spots im finalen Zustand untereinander zu vergleichen, für jeden der Spots eine Entwicklung des PL-Signales aufzunehmen. Das Resultat dieser Auswertung ist in den Abbildungen 4.5 und 4.6 zu sehen. Die Spots wurden chronologisch nummeriert, das heißt z.B. Spot Nr.1 wurde als erstes implantiert und hatte zum Schluss die meisten Iterationen durchlaufen.

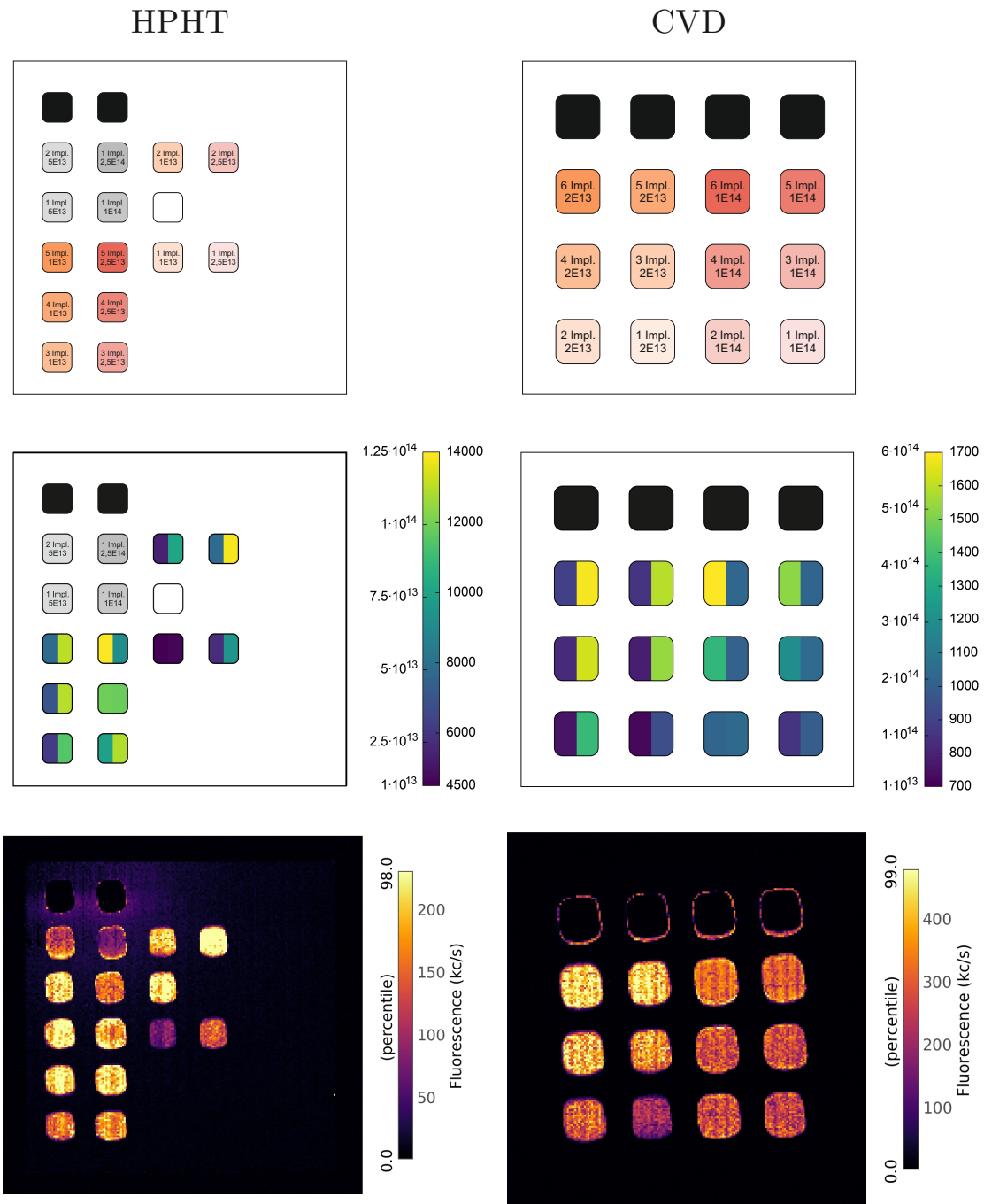


Abbildung 4.3: Übersicht der Ergebnisse der iterativen Implantationen. Oben: schematische Darstellung des Implantationsplans; Mitte: Darstellung der kumulierten Fluenz (linke Seite der Spots) und der normierten Photolumineszenzintensität (rechte Seite der Spots) anhand einer Farbskala; Unten: Konfokalaufnahme der Proben im finalen Zustand.

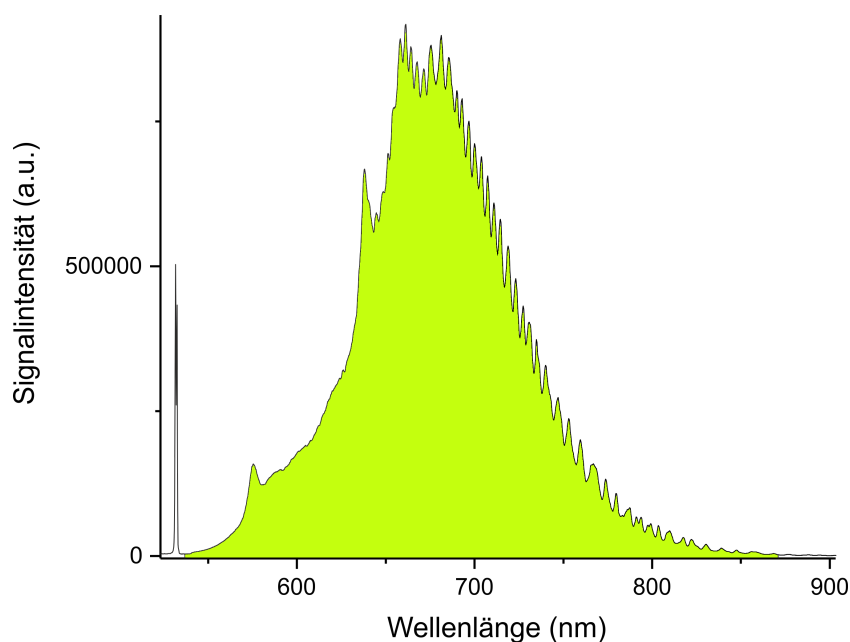


Abbildung 4.4: Darstellung des Spektralbereiches, über den die Photolumineszenz für die Auswertung integriert wurde (grün hinterlegte Fläche).

Hier sieht man noch deutlicher, dass die NV-Dichte mit der Anzahl der Iterationen mit niedriger Fluenz bei beiden Proben zunimmt. Die Zunahme wird allerdings von Iteration zu Iteration geringer, es zeigt sich ein Sättigungsverhalten. Bei den Implantationen höherer Fluenz im CVD-Diamanten bleibt die PL-Intensität relativ konstant. Für die Implantationen höherer Fluenz im HPHT-Diamanten lässt sich keine klare Aussage machen. Es scheint als würde die PL bei der zweiten (und für Spot Nr.3 auch dritten) Iteration zu- und anschließend wieder abzunehmen, allerdings sollten noch weitere Messreihen gemacht werden um einen statistischen Fehler auszuschließen.

Bei der beschriebenen Vorgehensweise wurde die gesamte NV-Photolumineszenz erfasst ohne zwischen NV^0 - und NV^- -Zentren zu unterscheiden. Jedoch können nur mit Zentren im negativen Ladungszustand Messungen der Kreuzrelaxation oder Magnetometrie betrieben werden. Aus diesem Grund wurde, zusätzlich zur Messung der Gesamtphotolumineszenz, das Verhältnis zwischen NV^- - und NV^0 -Zentren bestimmt. Die Vorgehensweise war dabei wie folgt. An die Spektren jedes Spots im finalen Zustand wurden durch manuelles Anpassen die Spektren einzelner NV^- - und NV^0 -Zentren angefitet. Das Verhältnis der Vorfaktoren des Fits wurde dann als Verhältnis zwischen NV^- - und NV^0 -Zentren angenommen. Die Spektren der Einzelzentren stammten von Daten, die unserer Arbeitsgruppe freundlicherweise von Rondin et al. aus einer Arbeit von 2010 [60] zur Verfügung gestellt wurden. Da die Spektren von Nanodiamanten stammen, die mit einem anderen Spektrometer aufgenommen wurden, und der Fit von Hand erfolgte, sollten die Zahlenwerte der Verhältnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Es sollte jedoch möglich sein einen Trend zwischen den implantierten Spots zu erkennen.

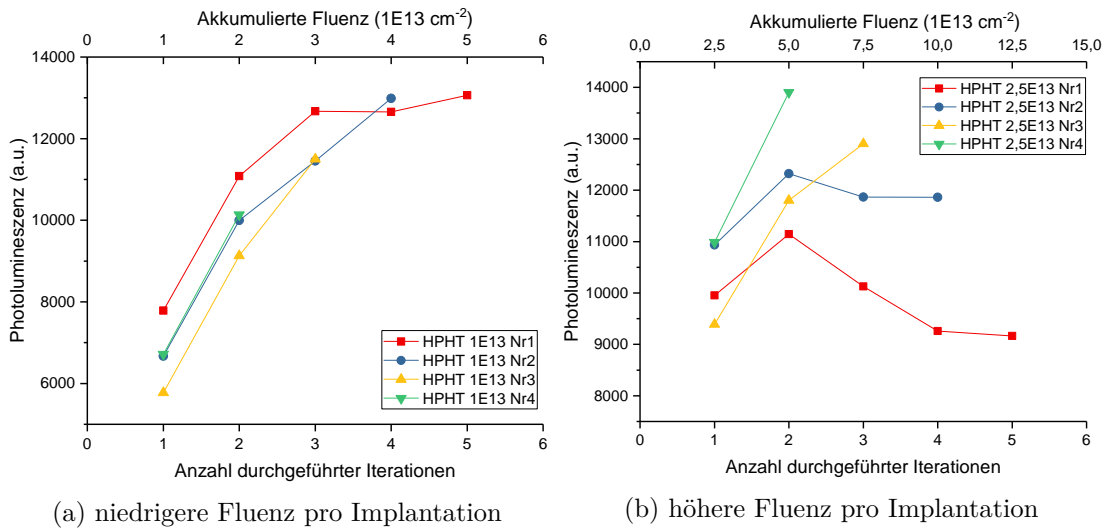


Abbildung 4.5: Entwicklung der PL-Intensität der implantierten Spots mit der Anzahl der durchgeführten Iterationen für den HPHT-Diamanten.

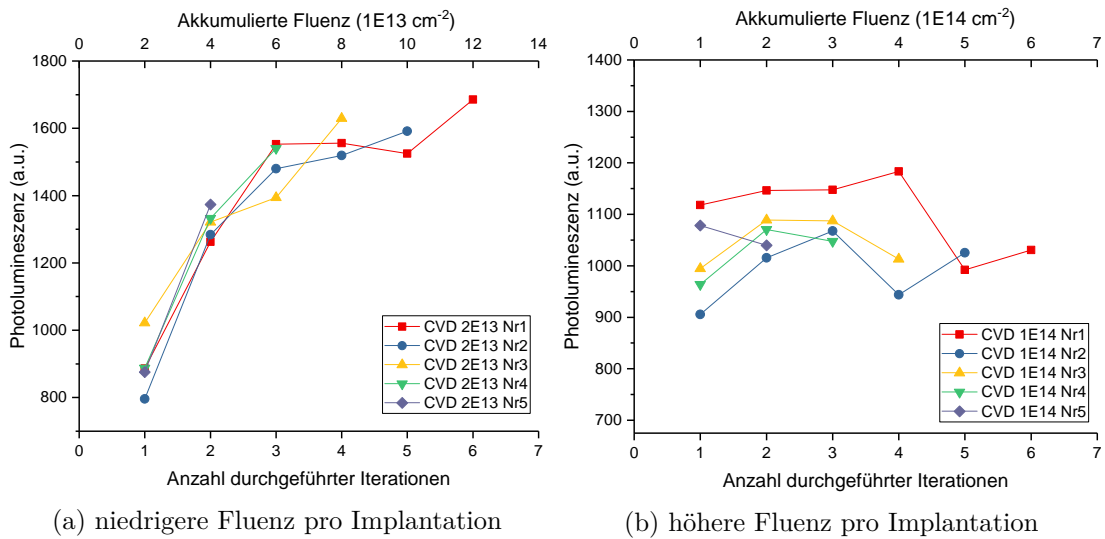


Abbildung 4.6: Entwicklung der PL-Intensität der implantierten Spots mit der Anzahl der durchgeführten Iterationen für den CVD-Diamanten.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Das NV^- zu NV^0 -Verhältnis steigt, vor allem für die Implantationen mit geringerer Fluenz pro Implantation, mit jeder Iteration an. Vergleicht man den Verlauf mit den Abbildungen 4.5 und 4.6, so kann man einen Zusammenhang zwischen der Photolumineszenzintensität der Spots und deren NV^- zu NV^0 -Verhältnis erkennen. Es scheint so zu sein, dass der NV^- -Anteil mit steigender NV-Zentren-Dichte zunimmt.

Der Ladungszustand wird größtenteils durch Donatoren beeinflusst, die ihr Elektron an nahe NV-Zentren abgeben und damit ein neutrales in ein negativ geladenes NV umwandeln [41]. In den untersuchten Diamanten stehen fast ausschließlich P1-Zentren, also einzelne Stickstoffatome als Donatoren zur Verfügung. Im Fall des HPHT-Diamanten blieb der Stickstoffgehalt konstant, da ausschließlich Kohlenstoffionen implantiert wurden. Ein Teil der P1-Zentren wird jedoch zu NV-Zentren umgewandelt. Deshalb würde man erwarten, dass das NV^- - zu NV^0 -Verhältnis mit steigender PL-Intensität abnimmt anstatt anzusteigen. Dagegen würde man für den CVD-Diamanten einen stärkeren Anstieg des Verhältnisses mit jeder Iteration erwarten, da die Anzahl an P1-Zentren und damit Donatoren durch die Implantation von CN-Molekülen zunimmt. Ein Grund für letzteren Effekt könnte eine Verschiebung der Bandkante nahe der Oberfläche durch Graphit sein, jedoch konnte kein signifikanter Unterschied in den Spektren nach einer Säurereinigung mit anschließendem Sauerstoffplasmaätzen festgestellt werden. Eine Erklärung für die Entwicklung des gemessenen NV^- - zu NV^0 -Verhältnisses der beiden Proben bleibt also noch offen.

Aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen lassen sich einige Rückschlüsse ziehen. Wie bereits erwähnt würde man annehmen, dass die NV-Konzentration innerhalb der Spots mit der Summe der implantierten Fluenz steigt. Dass dieser Trend nur für die Versuchsreihen zutrifft in denen pro Implantation eine geringere Fluenz verwendet wurde, zeigt, dass bei den höheren Fluenzen bereits zu viel Schaden im Gitter während der Implantation entsteht.

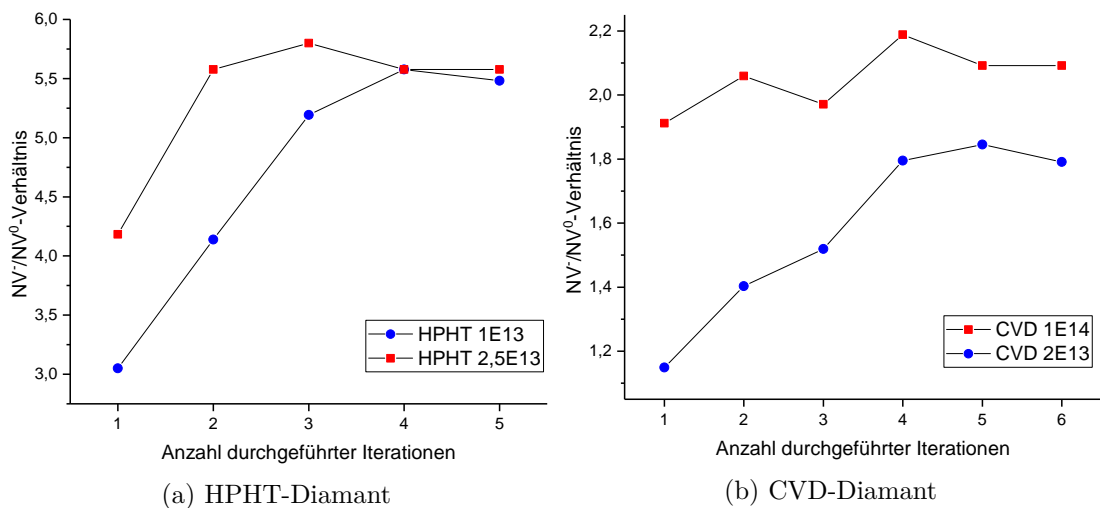


Abbildung 4.7: Entwicklung des NV^- - zu NV^0 -Verhältnisses abhängig von der Anzahl an durchgeführten Iterationen (jeder Messpunkt entspricht einem Spot auf der Probe im finalen Zustand).

Um das Ziel möglichst hoher NV^- -Konzentrationen zu erreichen scheint es also von Vorteil zu sein, mehrmals mit einer vom Diamanten abhängigen Fluenz zu implantieren, die mindestens um Faktor 10 geringer ist als die Graphitisierungsschwelle, und nach jeder Implantation auszuheilen. Zudem scheint sich das NV^- - zu NV^0 -Verhältnis ähnlich zu verhalten wie die Gesamtkonzentration an NV-Zentren und das sowohl für die Implantation von Kohlenstoffionen in einen stickstoffreichen HPHT-Diamanten, als auch CN-Molekülen in einen hochreinen CVD-Diamanten. Da nur negativ geladene NV-Zentren für die angestrebten Magneto-optischen PL-Messungen verwendet werden können, sind dies sehr positiv zu wertende Resultate.

Kapitel 5

Entwicklung des Messaufbaus

Für die Magneto-optischen Messungen an NV-Ensembles muss es möglich sein die Photolumineszenz (PL) zu detektieren während das Magnetfeld variiert wird. Zur Anregung und Detektion der PL sollte ein bereits vorhandenes Konfokalmikroskop der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme verwendet werden. Für die Variierung des Magnetfeldes wurde ein Elektromagnet samt Halterung entwickelt und aufgebaut. Die Vorgehensweise bei der Entwicklung soll im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Der Magnetaufbau sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- Präzise einstellbare Magnetfeldstärke von 0 mT bis mindestens 60 mT
- Geringe magnetische Hysterese besonders bei kleinen Feldstärken
- Position und Winkel zwischen Probe und Elektromagnet müssen fein einstellbar sein
- Kompatibilität mit dem vorhandenen Konfokalmikroskop

Wie bereits erwähnt sind die Anforderungen an die Homogenität des Magnetfeldes eher gering, da durch den konfokalmikroskopischen Aufbau nur PL aus einem sehr kleinen Bereich detektiert wird. Der optische Aufbau und die Funktionsweise des Konfokalmikroskopes wurden bereits in Abschnitt 3.6 vorgestellt. In Abbildung 5.1 ist ein Bild des mechanischen Aufbaus vom Bereich nahe des Objektivs zu sehen. Das Laserlicht wird durch das Objektiv (a) auf die Probe fokussiert, welche auf die Unterseite eines Probenträgers (b) geklebt wurde. Das Objektiv ist ortsfest, jedoch lässt sich die Probe zum Objektiv mit Hilfe einer groben motorisierten Stage (d), sowie einer feinen Piezostage (c) positionieren.

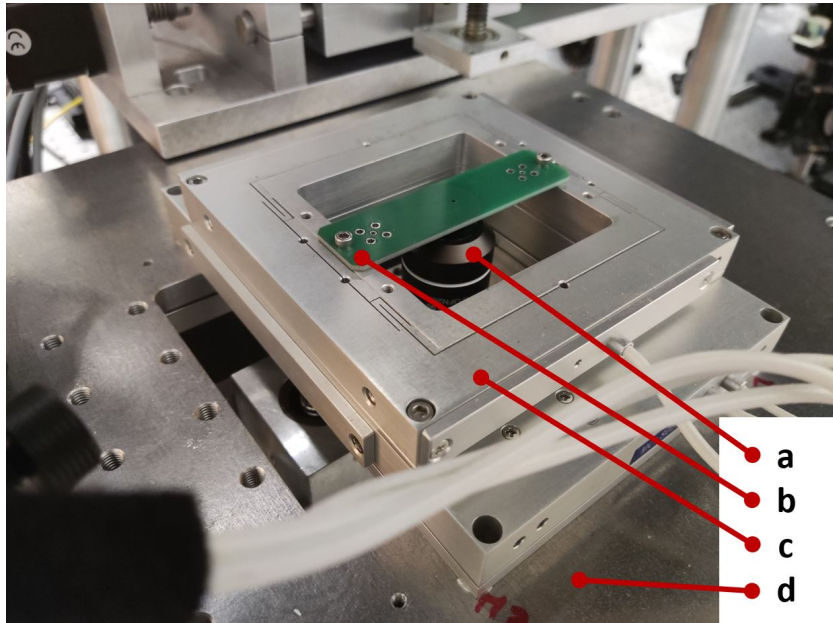


Abbildung 5.1: Aufbau des Konfokalmikroskopes im Bereich des Objektivs. Der Laser wird über das Objektiv (a) auf die Probe fokussiert die sich auf der Unterseite des Probenträgers (b) befindet. Die Probenposition kann mittels einer groben motorisierten Stage (d) sowie einer feinen Piezostage (c) justiert werden.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes wurden drei verschiedene Ansätze in Betracht gezogen (siehe Abbildung 5.2). Bei Ansatz (a) wurde der vorhandene Raum zwischen Objektiv und Piezostage genutzt um dort eine Spule (oranger Hohlzylinder) zu platzieren die als Elektromagnet fungiert. Für Option (b) wurde die Spule nahe am Probenträger auf der dem Objektiv gegenüberliegenden Seite platziert. In Option (c) wurde in Betracht gezogen, statt einer Spule einen sehr dünnen Leiter auf die Oberfläche der Diamantprobe aufzudampfen und mit einem Strom durchfließen zu lassen.

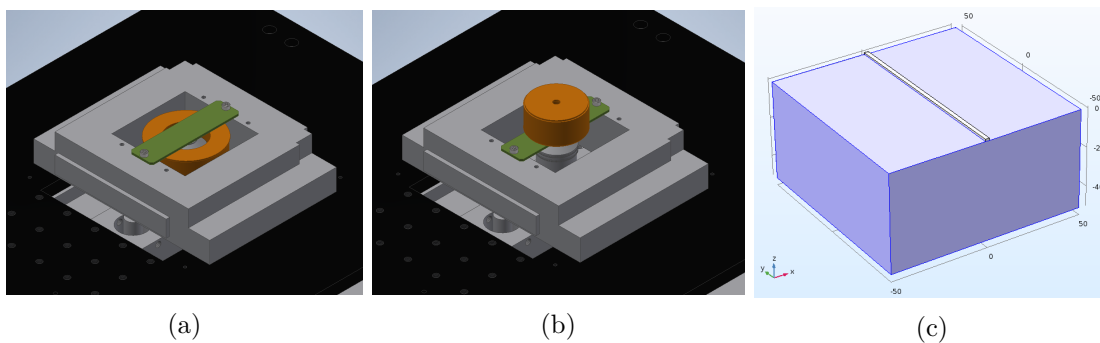


Abbildung 5.2: Verschiedene Konzepte zur Erzeugung des Magnetfeldes.

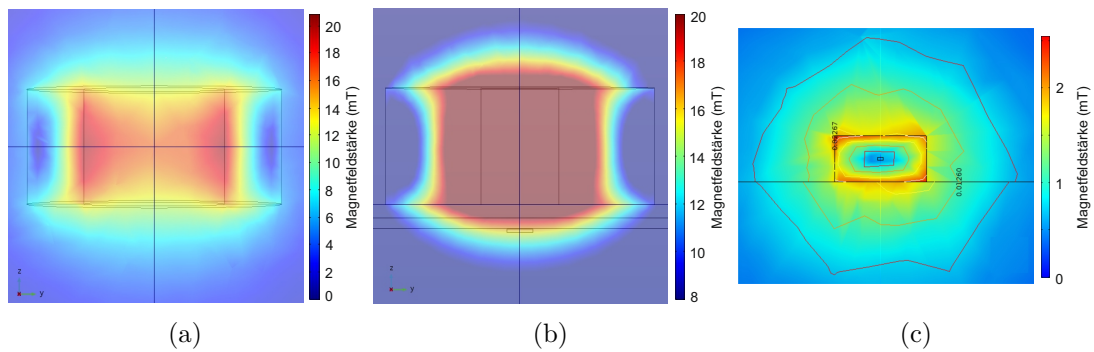
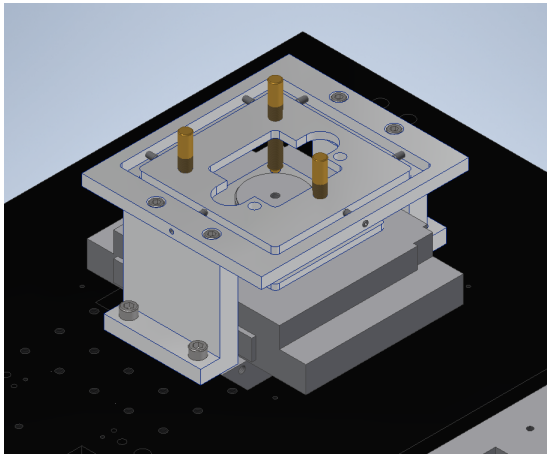


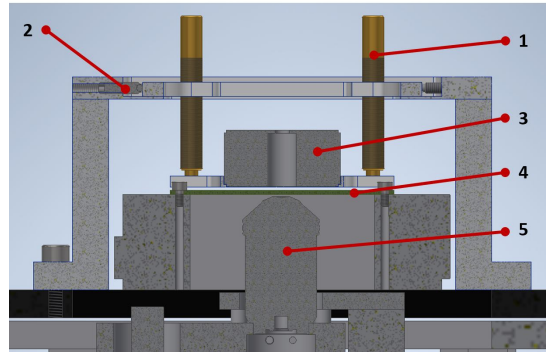
Abbildung 5.3: Magnetfeldsimulationen der in Abbildung 5.2 gezeigten Konzepte. a) Luftspule mit 175 Windungen durchflossen von 3,7 A entsprechend 4 W Verlustleistung; b) Luftspule mit 569 Windungen durchflossen von 1,51 A entsprechend 4 W Verlustleistung; c) Aufgedampfter Leiter mit Dimensionen $1 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ durchflossen von 0,1 A entsprechend 0,25 mW Verlustleistung.

Für jede dieser Optionen wurde das entstehende Magnetfeld simuliert für den Fall, dass die Spule oder der Leiter mit einem Strom durchflossen wird, bei dem die entstehende Abwärme noch gut abgeführt werden kann. Bei den Spulen wurde hierfür eine Leistung von 4 W gewählt und für den sehr dünnen Leiter (Dimensionen im Bereich weniger μm) 0,25 mW. Hierbei handelt es sich um erste Abschätzungen für die Simulationen. Als Material für die Spulen wurde Kupfer und für den aufgedampften Leiter Gold angenommen. Das verwendete Simulationsprogramm wurde in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Die Resultate sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Zunächst sollen die beiden Ansätze (a) und (b) miteinander verglichen werden. Bei Ansatz (a) würde sich die Probe sehr nahe am oberen Rand der simulierten Spule befinden, wohingegen bei Ansatz (b) der Diamant durch das PCB-Board von der Spule separiert wird. Dennoch entstand bei beiden Ansätzen für die angenommene Leistungsaufnahme von 4 W eine sehr ähnliche Feldstärke von etwa 15 mT an der Probenposition. Bei Ansatz (b) ist es im Gegensatz zu (a) jedoch möglich einen optionalen Weicheisenkern zu verwenden um das Magnetfeld zu verstärken. Zudem steht bei Ansatz (b) mehr Platz zum Konstruieren einer Halterung zur Verfügung. Bei der Simulation von Ansatz (c) zeigte sich, dass nur in einem sehr kleinen Bereich von wenigen μm um den Leiter ein Magnetfeld erzeugt werden kann, welches eine ausreichende Feldstärke erreicht. Zudem fällt die Feldstärke so schnell mit dem Abstand zum Leiter ab, dass die entstehende Inhomogenität selbst für das detektierte Konfokalkvolumen relevant wird. Dies würde die Qualität der Magneto-optischen PL-Messungen negativ beeinflussen.

Anhand der vorgenannten Punkte fiel die Entscheidung auf Option (b). Hierfür wurde mit Hilfe des Konstruktionsprogrammes Autodesk[®] Inventor Professional 2020 eine Halterung konstruiert, mit der sich sowohl die Position, als auch der Winkel der Spule zu Probe und Objektiv einstellen lassen.



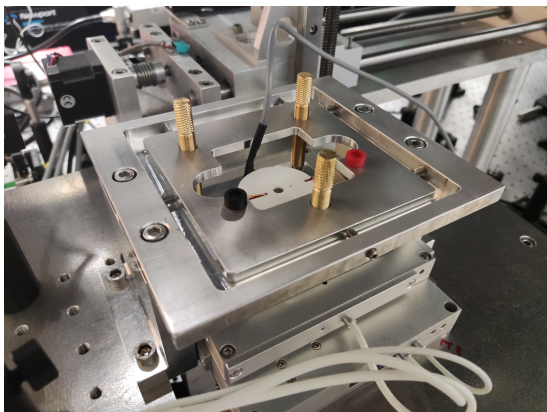
(a) Gesamtansicht



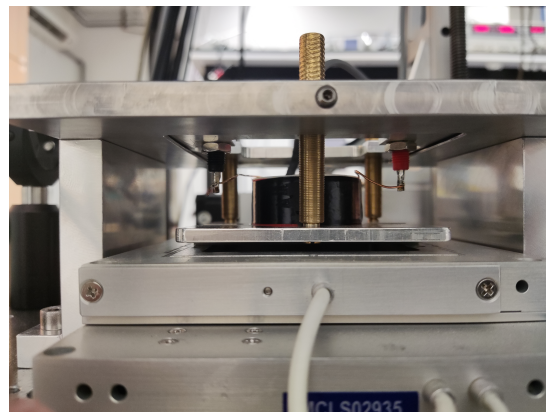
(b) Schnittdarstellung

Abbildung 5.4: 3D-Modell der konstruierten Elektromagnethalterung.

1) Rändelschrauben zur Winkel- und Abstandsjustage, 2) Madenschrauben zur x-y-Justage, 3) Luftspule, 4) Probenhalter, 5) Objektiv.



(a) Gesamtansicht



(b) Seitenansicht

Abbildung 5.5: Fertiggestellter Elektromagnet.

Diese wurde dann in der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Physik und Geowissenschaften gefertigt. Das Resultat ist in Abbildung 5.4 als 3D-Modell und Abbildung 5.5 in Realität zu sehen.

Mit Hilfe der Rändelschrauben aus Messing (1) lassen sich die Höhe und der Winkel des Elektromagneten (3) justieren. Mit den Madenschrauben (2) wird die laterale Ausrichtung zwischen Magnet und der, auf dem Probenhalter (4) aufgeklebten, Probe vorgenommen. Die Ausrichtung zum Objektiv (5) erfolgt später mit Hilfe der motorisierten Stage. Der Elektromagnet wurde mit Hilfe einer Spule (4) realisiert wie sie im Audiobereich für Frequenzweichen eingesetzt wird.

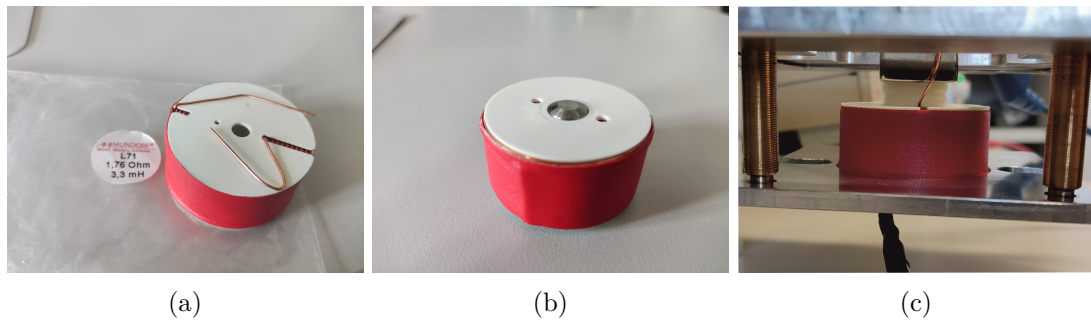


Abbildung 5.6: (a) Verwendete Audiospule als Luftspule, (b) Unterseite der Spule mit Weicheisenkern, (c) In der Elektromagnethalterung eingesetzte Spule mit Eisenkern und Neodymmagnet.

Um auch höhere Magnetfeldstärken realisieren zu können wurde zudem ein Weicheisenkern angefertigt, welcher sich leicht an der Spule befestigen lässt. Sollten noch höhere Magnetfelder erforderlich sein, kann zudem ein Dauermagnet mit einem entsprechenden Abstandhalter zum Einsatz kommen. Durch ihn erfolgt eine Verschiebung des Magnetfeldbereiches, man hat also bereits ohne Stromfluss durch die Spule ein Magnetfeld an der Probenposition. In Abbildung 5.6 sind die verwendete Spule sowie Eisenkern und Dauermagnet abgebildet. Die Stromversorgung der Spule erfolgt über ein Netzgerät des Typs HMP2020 der Firma ROHDE & SCHWARZ. Zudem wurde ein Temperatursensor an der Spule angebracht welcher über einen Arduino ausgelesen werden konnte.

5.1 Kalibrierung des Magnetfeldes zum Spulenstrom

Um die Magnetfeldsimulationen zu überprüfen und eine erste Kalibrierung von Spulenstrom zu Magnetfeld zu erhalten wurden Messungen mit Hilfe eines Hallsensors vom Typ LPT-141-5s der Firma Group3 Technology Limited durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3). Hierfür wurde der Sensor mit einem Probenhalter vom Elektromagneten separiert, so wie es in den Messungen für die Diamantproben der Fall ist, und Messwerte aufgenommen während der Spulenstrom variierte. Die Resultate dieser Messungen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Alle drei Graphen zeigen, wie zu erwarten war, ein sehr lineares Verhalten in diesem Magnetfeldbereich. Zudem entspricht die Messung für die Spule ohne Eisenkern der Simulation auf wenige Prozent genau.

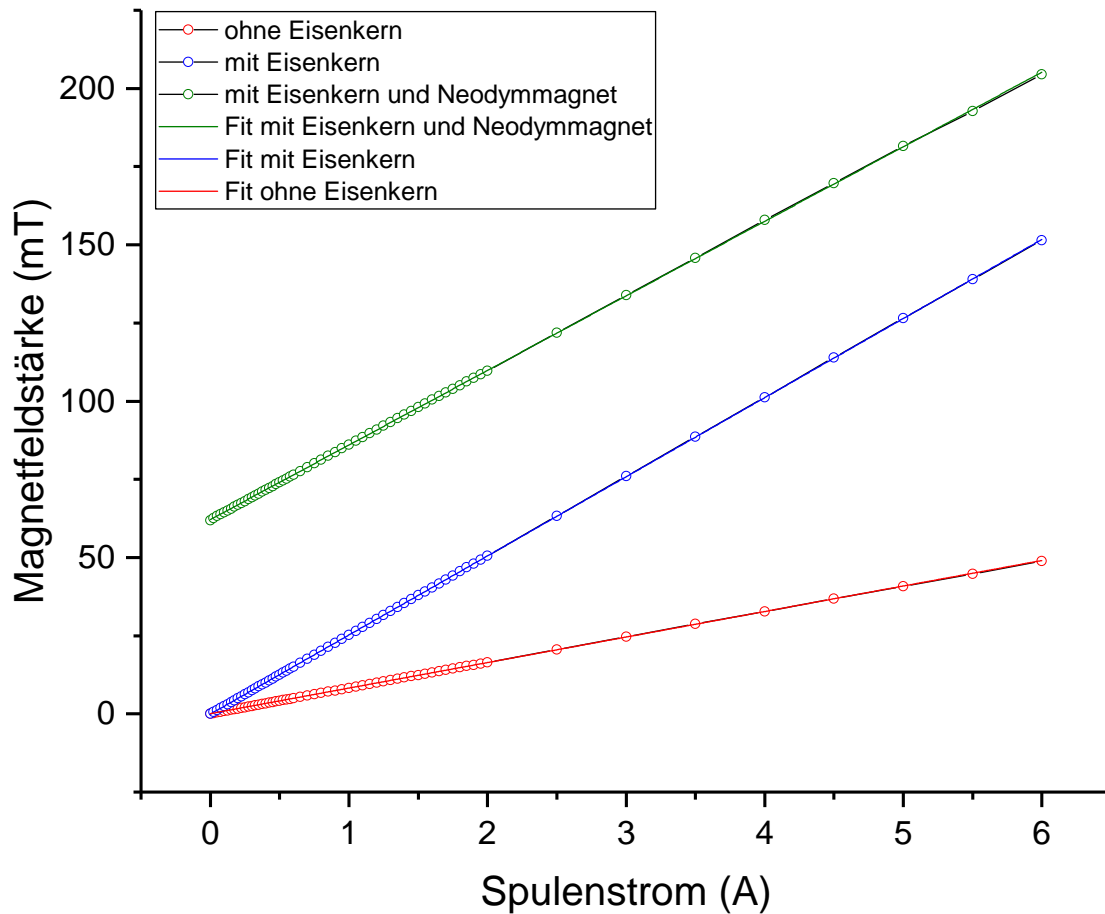


Abbildung 5.7: Messung der Magnetfeldstärke in Abhängigkeit des Spulenstromes unter Verwendung eines Hallsensors. Rot: nur die Spule; Blau: Spule mit Weicheisenkern; Grün: Spule mit Weicheisenkern und Neodymmagnet.

Da die Magnetfeldstärke stark vom tatsächlichen Abstand der Spule zur Probe abhängt, wurden später weitere Kalibrierungen mittels ODMR durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3 und 6). Hierzu wurden bei unterschiedlichen Werten des Spulenstromes ODMR-Messungen durchgeführt und die entsprechenden Frequenzen der sichtbaren Dips erfasst (siehe Abschnitt 3.3). Mit Hilfe eines Simulationsprogrammes von Dr. S everine Diziain der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme wurden die zu erwartenden Werte abhängig vom Winkel der NV-Achsen zum Magnetfeld, der Nullfeldaufspaltung [61] und natürlich der Magnetfeldstärke berechnet. Die bei unterschiedlichem Spulenstrom gemessenen ODMR-Dips wurden dann anhand der Simulation entsprechenden Magnetfeldstärken zugeordnet. Zum Schluss wurde durch einen linearen Fit ein Kalibrierungsfaktor zwischen Spulenstrom und Magnetfeldstärke bestimmt.

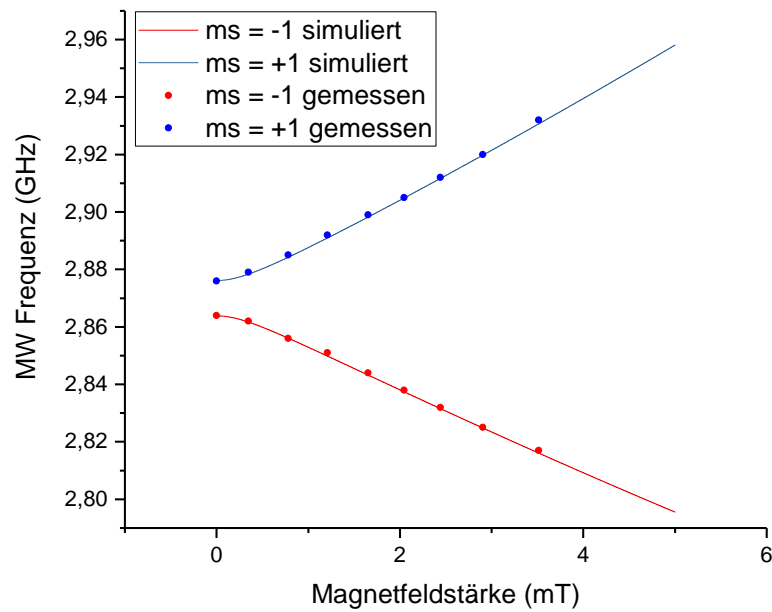


Abbildung 5.8: Vergleich von simulierten magnetfeldabhängigen Übergangsfrequenzen zum $m_S = 0$ Spinzustand (durchgezogene Linien) und gemessenen ODMR-Dip-Positionen (Punkte) am Beispiel der implantierten HPHT-Probe ohne Eisenkern.

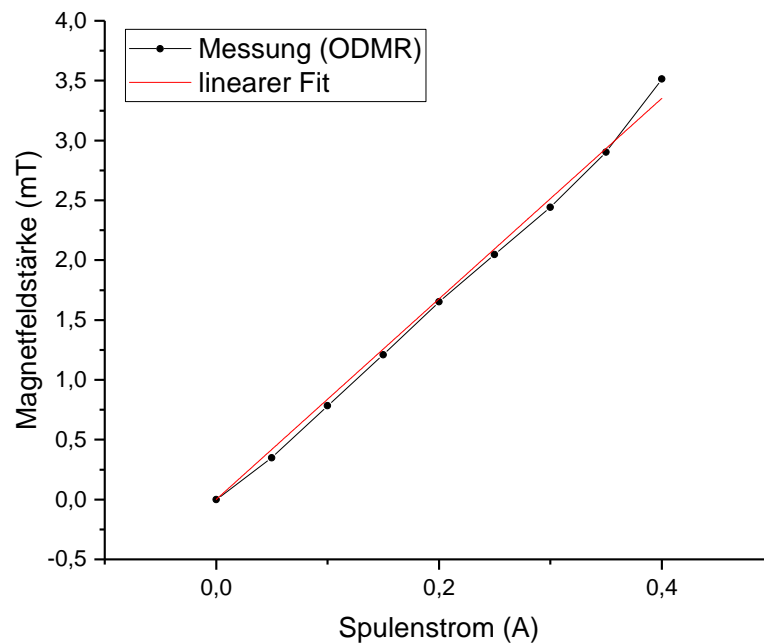


Abbildung 5.9: Darstellung der, wie im Text beschrieben anhand von ODMR-Messungen bestimmten, Spulenstrom zu Magnetfeld Messpunkte mit linearem Fit am Beispiel der implantierten HPHT-Probe ohne Eisenkern.

5.1. KALIBRIERUNG DES MAGNETFELDES ZUM SPULENSTROM

Die Abbildungen 5.8 und 5.9 zeigen das Resultat dieser Vorgehensweise anhand des Beispiels der Kalibrierung der implantierten HPHT-Probe ohne Eisenkern. Der durch den Fit bestimmte statistische Messfehler der Kalibrierung lag dabei immer unter 1,5%, jedoch können systematische Fehler z.B. in der Simulation oder dem ODMR-Messsetup nicht ausgeschlossen werden.

Kapitel 6

Photolumineszenzmessungen und Diskussion

Mit dem im vorigen Kapitel vorgestellten Messaufbau wurden bereits erste Messungen durchgeführt, die im Folgenden gezeigt und ausgewertet werden sollen. Als Proben dienten der in Kapitel 4 beschriebene HPHT-Diamant, in dem Spots mit verschiedenen Konzentrationen von NV-Zentren durch Ionenimplantation erzeugt wurden, sowie ein weiterer HPHT-Diamant der über sein gesamtes Volumen eine hohe Konzentration von NV-Zentren aufwies. Bei letzterem handelt es sich um einen kommerziell erhältlichen HPHT mit einer hohen Konzentration an P1-Zentren in dem durch eine Bestrahlung mit Elektronen der Energie 10 MeV und einer Fluenz von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-1}$ bei 900°C NV-Zentren erzeugt wurden.

Für die Messungen wurden die Proben auf einen für den konfokalmikroskopischen Aufbau vorgesehenen Probenhalter, der mit einer Mikrowellenantenne nach Sasaki et al. ausgestattet war [62], aufgeklebt. Dieser wurde auf der Piezostage des Konfokalmikroskopes befestigt (siehe Abschnitt 3.6) und der Elektromagnet darüber platziert. Die Justage des Winkels und Abstandes des Elektromagneten zur Probe erfolgte durch möglichst paralleles Ausrichten von der Unterseite des Elektromagneten zum Probenhalter und anschließendes Minimieren des Abstandes ohne einen mechanischen Kontakt herzustellen (siehe Abbildung 5.4). Die mit dieser Methode erreichbare Winkelgenauigkeit (Probenhalter zu Elektromagnet) liegt bei unter $0,5^\circ$.

Da der Betrag des Magnetfeldes am Ort der optischen Messung für einen bestimmten Spulenstrom des Elektromagneten stark vom Abstand zu diesem abhängt, wurde nach jeder Justage und nach jedem Probenwechsel eine Kalibrierung anhand von ODMR-Messungen vorgenommen, wie sie in Abschnitt 5.1 beschrieben wurde.

Die magneto-optischen Messungen liefen vollautomatisiert mit Hilfe eines von Dr. Ralf Wunderlich (AQS) geschriebenen Messskriptes unter der Plattform Qudi [63] für Python ab. Für die Messungen wurde über mehrere Durchläufe (Sweeps) gemittelt. Bei jedem dieser Durchläufe wurde das Magnetfeld in einem einstellbaren Bereich und mit variabler Auflösung variiert und die Photolumineszenz detektiert. Genauer gesagt wurde vor jedem Durchlauf eine zufällige Reihenfolge erzeugt in der die gewählten Magnetfeldwerte

angefahren wurden. Für jeden Wert wurde ein Steuersignal zum Netzgerät gesendet und erst wenn der zurückgelesene Stromwert stabil war und dem eingestellten Wert entsprach wurde die Photolumineszenz erfasst. Dies wurde für jeden erfassten Datenpunkt durchgeführt. Um einem Drift der implantierten NV-Schicht oder der Probenoberfläche aus dem Fokus des Objektivs entgegenzuwirken, wurde nach jedem Durchlauf automatisch auf die maximale PL in der Richtung senkrecht zur Probenoberfläche (z-Richtung) optimiert. In den Daten ließ sich tatsächlich ein recht starker Drift mit der Spulentemperatur nachweisen. Dieser endete jedoch mit dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes etwa 45 Minuten nach Messbeginn. Die maximal erreichbare Magnetfeldstärke wurde durch die Spulentemperatur begrenzt und variierte mit dem Abstand vom Elektromagnet zur Probenoberfläche (und damit auch mit der Probendicke) sowie ob ein Eisenkern verwendet wurde. Die maximale Spulentemperatur bei den durchgeführten Messungen betrug 65°C . Im Folgenden sollen die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

6.1 Ionenbestrahlter HPHT-Diamant

Von dem in Abschnitt 4 gezeigten HPHT-Diamanten wurden verschiedene Vergleichsmessungen zwischen den implantierten Spots vorgenommen. In den Abbildungen 6.1 und 6.2 sind die Messergebnisse von 0 mT bis 14,6 mT jeweils der mit $1\text{E}13$ bzw. $2,5\text{E}13$ Ionen/ cm^2 Fluenz implantierten Spots zu sehen. Diese wurden ohne Eisenkern in der Spule des Elektromagneten aufgenommen. Dies hat den Vorteil, dass ein Einfluss der Remanenz des Eisenkerns ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich wurden die mit $1\text{E}13$ Ionen/ cm^2 Fluenz implantierten Spots mit Eisenkern bei Magnetfeldern von 0 mT bis 65 mT gemessen (siehe Abbildung 6.3).

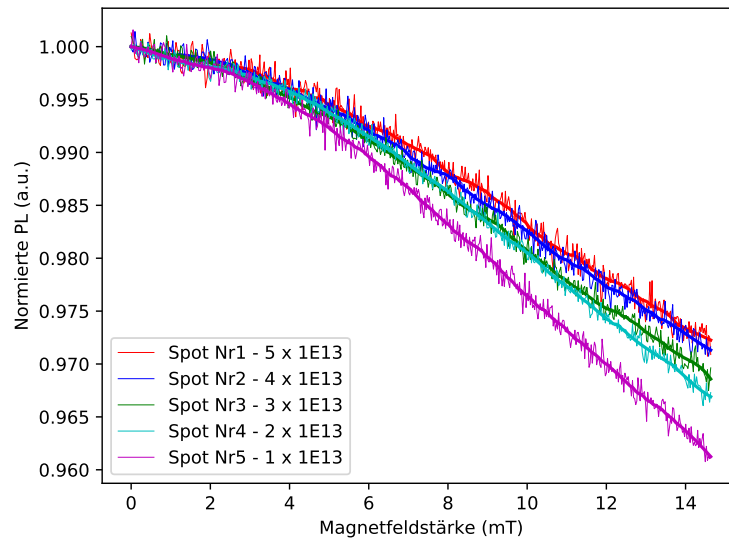


Abbildung 6.1: Magneto-optische PL-Messungen der mit einer Fluenz von $1E13$ Ionen/ cm^2 bestrahlten Spots ohne verwendeten Eisenkern. Dünne Linien zeigen die Messdaten, dicke Linien zeigen den geglätteten Verlauf zur besseren Anschaulichkeit.

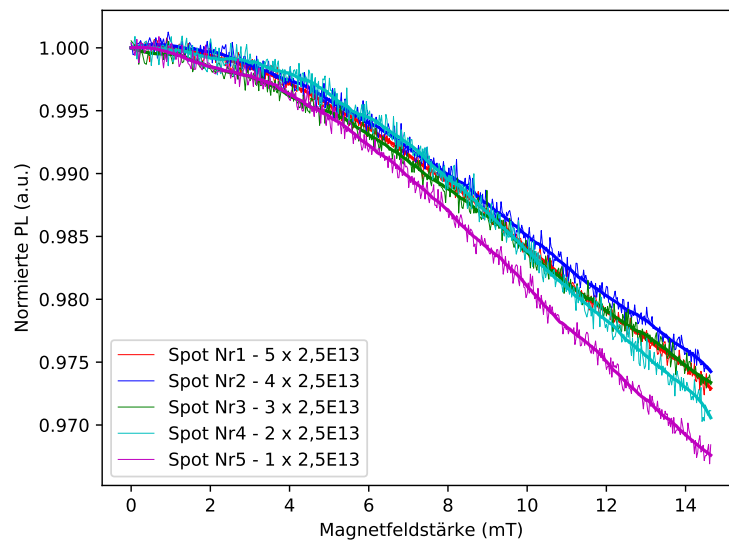


Abbildung 6.2: Magneto-optische PL-Messungen der mit einer Fluenz von $2,5E13$ Ionen/ cm^2 bestrahlten Spots ohne verwendeten Eisenkern. Dünne Linien zeigen die Messdaten, dicke Linien zeigen den geglätteten Verlauf zur besseren Anschaulichkeit.

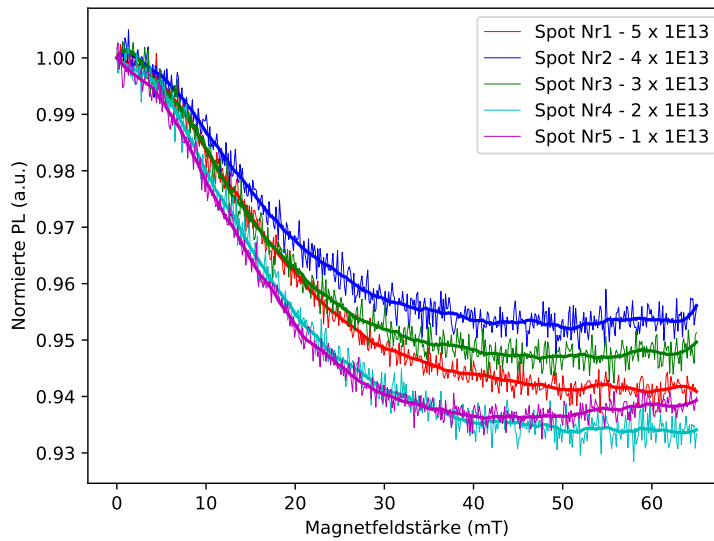


Abbildung 6.3: Magneto-optische PL-Messungen der mit einer Fluenz von $1\text{E}13$ Ionen/ cm^2 bestrahlten Spots mit verwendetem Eisenkern. Dünne Linien zeigen die Messdaten, dicke Linien zeigen den geglätteten Verlauf zur besseren Anschaulichkeit.

Der grobe Verlauf der Spektren entspricht dem, was man von einem Diamanten mit $\langle 100 \rangle$ Ausrichtung zum Magnetfeld erwarten würde [17]. Die Spinpolarisation und damit auch die Photolumineszenz der NV-Zentren wird mit zunehmender Magnetfeldstärke durch *spin mixing* verringert [13] (siehe Abschnitt 2.2.3). Bei über 50 mT sind die Eigenzustände bereits so sehr gestört, dass eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes keinen Einfluss mehr hat, es zeigt sich ein Sättigungsverhalten. Obwohl je Messung über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden gemittelt wurde, ist ein starkes Rauschen zu erkennen. Eine Probemessung mit fünfmal längerer Messzeit erzielte nur geringfügige Verbesserungen. Als Hauptursache wird Poissonsches Schrotrauschen vermutet, wie es auch von Wickenbrock et al. als limitierenden Faktor beschrieben wurde [64]. Messungen des elektronenbestrahlten HPHT-Diamanten (siehe nächster Abschnitt) zeigen deutlich weniger Rauschen. Bei diesen Messungen war die Intensität der Photolumineszenz vor dem Detektor deutlich größer da das gesamte Konfokalkvolumen sowie der umliegende Bereich NV-Zentren enthielt. Dies unterstützt die vorgenannte Vermutung da Poissonsches Schrotrauschen mit steigendem Photonstrom abnimmt. Mit dem vorhandenen Rauschen ist es nicht möglich die meist nur sehr fein ausgeprägten Dips, die durch Kreuzrelaxation mit anderen paramagnetischen Zentren entstehen, zu identifizieren. Was jedoch schon jetzt in den durchgeführten Messungen zu sehen ist, ist eine Änderung des magnetischen Kontrastes zwischen den implantierten Spots. Als magnetischer Kontrast wird hierbei die magnetfeldabhängige Reduzierung der Photolumineszenzintensität im Vergleich zum Zustand ohne Magnetfeld bezeichnet. Wie bereits von Staacke et al. [12]

gezeigt wurde nimmt der magnetische Kontrast mit der für die Anregung verwendeten Laserleistung zu (siehe auch Abschnitt 2.2.4). Im Fall der vorliegenden Messungen wurde jedoch immer die gleiche Laserleistung zur Anregung verwendet. Vergleicht man den magnetischen Kontrast mit der PL-Intensität der Spots und der Anzahl durchgeführter Iterationen (siehe Kapitel 4) so lässt sich erkennen, dass vor allem die Spots mit geringer PL die nur einmal implantiert wurden einen größeren magnetischen Kontrast aufweisen. Die Ursache hierfür konnte bisher nicht klar bestimmt werden. Eventuell wird durch die mehrmalige Implantation an der selben Stelle eine Veränderung des Diamantgitters induziert welche das *spin mixing* beeinflusst (siehe Abschnitt 2.2.3). Es wäre interessant zur weiteren Untersuchung Messungen der Spin-Spin Relaxationszeit (T_2) der NV-Zentren durchzuführen da diese als guter Indikator für deren Umgebung dienen können.

6.2 Elektronenbestrahlter HPHT-Diamant

Zusätzlich zu den, im Rahmen dieser Arbeit, mit Ionen bestrahlten Proben wurden Messungen an einem mit Elektronen bestrahlten HPHT-Diamant durchgeführt. In diesem sind über das gesamte Volumen NV-Zentren vorhanden und es ist möglich Messungen in verschiedenen kristallografischen Ausrichtungen durchzuführen.

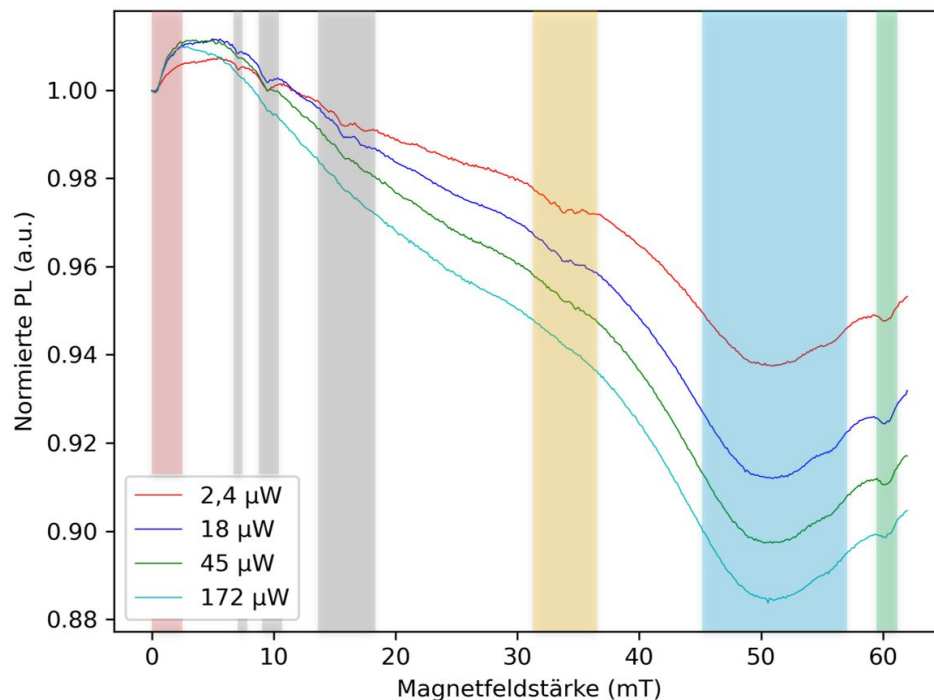


Abbildung 6.4: Magneto-optische PL-Messungen des mit Elektronen bestrahlten HPHT-Diamanten mit Eisenkern bei unterschiedlichen Leistungen des Anregungslasers, normiert auf das Maximum der PL. Die farblich hinterlegten Bereiche werden im Text genauer beschrieben.

In Abbildung 6.4 sind Messungen bei unterschiedlichen Anregungslaserleistungen zu sehen die in $\langle 111 \rangle$ Richtung aufgenommen wurden. Dabei ist eine der vier möglichen NV-Ausrichtungen parallel zum Magnetfeld, die verbleibenden drei im Tetraederwinkel dazu ausgerichtet. Dies hat den Vorteil, dass die parallel ausgerichteten NV-Zentren nicht vom *spin mixing* beeinflusst werden und dadurch Effekte der Kreuzrelaxation bei höheren Magnetfeldern nachgewiesen werden können als dies bei Messungen in $\langle 100 \rangle$ Richtung der Fall ist.

Es fällt sofort das deutlich bessere Signal zu Rausch Verhältnis im Vergleich zu den Messungen des ionenbestrahlten Diamanten auf. Wie bereits erwähnt ist dies vermutlich einer Verringerung des Poissonschen Schrotrauschens durch einen deutlich größeren Photonenstrom (etwa Faktor 150) in der Detektion geschuldet. Auch bei diesen Messungen sieht man des Einfluss des *spin mixing* auf die NV-Zentren, die nicht parallel zum Magnetfeld ausgerichtet sind, als Verringerung der PL zu größeren Magnetfeldern. Der magnetische Kontrast nimmt zudem, wie erwartet, mit größerer Laserleistung zu.

Im Gegensatz zu den Messungen des ionenbestrahlten Diamanten lassen sich verschiedene Dips erkennen deren Ursache im Folgenden diskutiert werden soll. Ein deutlicher Dip, der bei allen Laserleistungen zu erkennen ist, liegt bei etwa 60 mT (grün hinterlegter Bereich). Dieser wird durch Kreuzrelaxation zwischen zum Magnetfeld parallel ausgerichteten NV-Zentren und solchen die im Tetraederwinkel zum Magnetfeld stehen verursacht [13].

Als Ursache für den Abfall der PL von etwa 2,5 mT zu 0 mT (rot hinterlegt) wird eine Reduzierung der longitudinalen Spinrelaxationszeit (T_1) durch Kreuzrelaxation verschiedenen ausgerichteter NV-Zentren mit energetisch entarteten Übergängen vermutet [65].

Weitere Dips sind im Spektrum bei 7,1 mT, 9,5 mT, 15,8 mT (grau hinterlegt) sowie um 34 mT (gelb hinterlegt) zu sehen. Es ist klar erkennbar, dass ihre Intensität mit steigender Anregungslaserleistung abnimmt. Dieser Effekt lässt sich damit begründen, dass die Rate der Kreuzrelaxation, um einen Einfluss auf die Intensität der PL zu haben, vergleichbar oder größer sein muss als die Rate mit der die NV-Zentren optisch polarisiert werden [13] (siehe auch Abschnitt 2.2.4). Für die drei um 34 mT sichtbaren Dips wird Kreuzrelaxation zwischen gleich ausgerichteten NV-Zentren als Ursache angenommen. Bei dieser Magnetfeldstärke werden die drei unterschiedlichen Spinzustände des Triplet-Grundzustandes energetisch äquidistant [66]. Es kommt zur Kreuzrelaxation zwischen den Übergängen $m_S = 0 \iff m_S = 1$ und $m_S = -1 \iff m_S = +1$. Dabei handelt es sich eigentlich um einen verbotenen Übergang, da die Spinerhaltung verletzt wird. Er wird erst möglich wenn die puren Spinzustände gestört werden und Linearkombinationen der Tripletgrundzustände entstehen. Als Ursache kommen ein durch die Winkelabweichung hervorgerufenen Magnetfeld senkrecht zur NV-Achse (analog zum *spin mixing*) oder die Wechselwirkung mit mindestens einem weiteren Spin (z.B. des Kernspins eines nahen ^{13}C) in Frage [11]. Die Aufspaltung in drei äquidistante Dips lässt vermuten, dass Letzteres der Fall ist.

Die beiden Dips bei etwa 7,1 mT und 9,5 mT wurden bereits von Wunderlich et al. [11] beobachtet, jedoch ist ihr Ursprung bisher unbekannt. Auch für die um 15,8 mT sichtbaren Dips wurde noch keine Erklärung gefunden. In der Messung bei niedrigster

Laserleistung könnte man ein Triplett von Dips erahnen. Der linke der Dips ist allerdings bei der Messung mit 18 μW bereits nicht mehr erkennbar. Ein Duplett bei etwa 16 mT würde den Messungen von Anishchik et al. entsprechen [67]. Diese konnten bereits herausfinden, dass der die Dips hervorrufende Effekt von der Polarisation des Laserlichtes abhängig ist. Die Ursache blieb aber bisher auch hier unbekannt.

Die größte Verringerung der Photolumineszenz ist in einem breiten Bereich um 51 mT zu sehen (blau hinterlegt). Hierfür kommen zwei unterschiedliche Erklärungen in Frage. Bei dieser Magnetfeldstärke kommt es zu einer Überschneidung der Energielevels der $m_S = 0$ und $m_S = -1$ Spinzustände des angeregten Zustandes (oft als ESLAC aus dem englischen *Excited State Level AntiCrossing* bezeichnet) [16]. Die Ausprägung dieses Effektes ist jedoch abhängig von der Wahrscheinlichkeit, dass das NV-Zentrum sich im angeregten Triplett-Zustand befindet. Da sich weder die Form noch die relative Tiefe des Dips mit der Laserleistung verändern und er in den gleichen Messungen zu sehen ist wie auch der Dip bei 34 mT, der durch Übergänge des Grundzustandes hervorgerufen wird, ist davon auszugehen, dass ESLAC nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die viel wahrscheinlichere Ursache besteht in der Kreuzrelaxation zwischen NV-Zentren und in der Nähe befindlichen P1-Zentren [68–70]. Bei einer sehr guten Ausrichtung der $\langle 111 \rangle$ Richtung der Probe zum Magnetfeld würde man eine Aufspaltung durch die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Elektronenspin des P1-Zentrums und dem Kernspin des Stickstoffatoms in drei Dips erwarten. Vergleicht man die Graphen mit winkelabhängigen magneto-optischen Messungen von Wunderlich et al. [11] scheint eine Winkelabweichung von etwa 3° vorzuliegen. Obwohl der Probenhalter sich auf etwa $0,5^\circ$ zum Elektromagneten ausrichten lässt, kann der Winkel zwischen der kristallographischen Richtung des Diamanten und dem Probenhalter abweichen. Vermutlich führte dies zur Winkelabweichung bei den Messungen. Zur weiteren Untersuchung wurden zusätzliche ODMR-Messungen durchgeführt. Ein Vergleich der durch die unausgerichteten NV-Zentren hervorgerufenen Dips im ODMR-Spektrum mit entsprechenden Simulationen bestätigte eine Winkelabweichung von $2,5^\circ$ bis $3,5^\circ$. Ein Versuch den Winkel mit Hilfe von ODMR-Messungen bei angelegtem externen Magnetfeld zu korrigieren erzielte bisher keine zufriedenstellenden Resultate.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Messsetup entwickelt mit dem es möglich ist, magneto-optische Messungen an NV-Zentren mit konfokaler Auflösung durchzuführen. Es wurden bereits erste Messungen durchgeführt und ausgewertet.

Eines der Ziele war es, dünne Schichten mit einer möglichst hohen Konzentration von NV-Zentren zu erzeugen in die später gezielt paramagnetische Zentren durch Ionenimplantation platziert werden können. Durch die Nähe zu den umliegenden NV-Zentren wird es möglich, diese implantierten Zentren anhand der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen optischen Detektion der Kreuzrelaxation zu untersuchen. Zur Erzeugung der dünnen NV-Schichten wurde ein iteratives Verfahren aus wiederholter Ionenimplantation mit jeweils anschließender Wärmebehandlung verfolgt. Dies führte zu einer Steigerung der Ausbeute an NV-Zentren im Vergleich zu Implantationen bei denen ein einzelner Implantationsschritt mit gleicher Fluenz erfolgte. Zudem konnte die maximale Fluenz pro Implantation für diesen iterativen Prozess für HPHT- als auch CVD-Diamanten auf $5E13$ bzw. $1E14$ Ionen/cm² bestimmt werden. Es wäre sehr interessant in Zukunft Vergleichsmessungen der Spin-Spin Relaxationszeit (T_2) zwischen NV-Zentren, die in diesem iterativen Verfahren und solchen, die mit einer einzelnen höheren Fluenz hergestellt wurden, vorzunehmen. Dies könnte einen Einblick über die nach dem Ausheilen verbleibenden Gitterschäden geben.

Um gleichzeitig Messungen der Photolumineszenz mit konfokaler Auflösung vornehmen zu können, während man die Stärke eines externen Magnetfeldes variiert, wurde ein zum vorhandenen Konfokalmikroskop passender Elektromagnet samt Halterung entwickelt und hergestellt. Der anhand von Magnetfeldsimulationen gewählte Ansatz ermöglicht es, einen Messbereich von 0 mT bis mindestens 15 mT komplett ohne eine ferromagnetische Komponente zu erreichen. Durch Einsatz eines optionalen Weicheisenkerns kann das maximale Magnetfeld auf über 60 mT bzw. durch einen Offset unter Verwendung eines zusätzlichen Permanentmagneten auf mehr als 120 mT erhöht werden. Der Aufbau ermöglicht eine händische Justage des Abstandes und des Winkels zwischen Elektromagnet und Probe.

Mit Hilfe dieses Setups wurden erste magneto-optische Messungen sowohl der zuvor beschriebenen dünnen NV-Schichten als auch eines mit Elektronen bestrahlten HPHT-

Diamanten vorgenommen. Bei den Messungen der dünnen Schichten zeigte sich, dass das Signal-Rausch-Verhältnis, vermutlich verursacht durch Poissonsches Schrotrauschen, bisher zu schlecht ist, um durch Kreuzrelaxation hervorgerufene Effekte zu sehen. In Zukunft könnte man dies z.B. durch die Kombination gepulster Messungen mit einem Lock-In-Verstärker verbessern. Dabei kann entweder der Anregungslaser [11], oder das Magnetfeld [67] periodisch moduliert werden, um den gewünschten rauschunterdrückenden Effekt zu erzielen. Um auch bei höheren Magnetfeldern Kreuzrelaxation messen zu können, könnten in Zukunft zudem in einer Probe mit einer kristallografischen $\langle 111 \rangle$ Ausrichtung dünne NV-Schichten nach gleicher Vorgehensweise erzeugt werden.

Erste Messungen eines mit Elektronen bestrahlten HPHT-Diamanten in dieser Ausrichtung zeigen bereits vielversprechende Ergebnisse. Das Signal-Rausch-Verhältnis war deutlich besser und es ließen sich sowohl Dips mit bekannter als auch mit bisher unbekannter Herkunft erkennen. Eine systematische Untersuchung mittels Implantation verschiedener Elemente in dünne NV-Schichten, wie sie in der Einleitung bereits beschrieben wurde, könnte helfen die Ursache dieser Dips zu ergründen. Durch Messungen bei verschiedenen Laserleistungen zeigte sich eine Abhängigkeit der Ausprägung verschiedener Dips von der Anregung. Allgemein werden bei geringeren Anregungsleistungen auch Dips, die durch Kreuzrelaxationsprozesse mit kleiner Kopplungsstärke hervorgerufen werden, sichtbar, jedoch nimmt gleichzeitig der magnetische Kontrast ab. Anhand der Form und Breite des Dips bei 51 mT zeigte sich, dass der Winkel des Magnetfeldes noch um etwa 3° von der gewünschten kristallografischen Achse des Diamanten abwich. Der Vergleich von ODMR-Messungen mit entsprechenden Simulationen bestätigte diesen Wert. Bei der mit Elektronen bestrahlten HPHT-Probe liegt dies vermutlich daran, dass die Probenoberfläche zum Probenhalter geneigt ist. Dies könnte beim Aufkleben passiert sein, da die Auflagefläche nur relativ klein ist und der Probenhalter mit Sasaki-Mikrowellenantenne an dieser Position ein Loch besitzt. Leider lässt sich im aktuellen Messaufbau nur die Ausrichtung zwischen Probenträger und Elektromagnet geometrisch (auf etwa $0,5^\circ$ genau) überprüfen und nicht direkt zwischen Probenoberfläche und Elektromagnet. Da es nicht möglich ist den Winkel zu justieren ohne auch minimal den Abstand zwischen Elektromagnet und Probe zu verändern (es werden die gleichen Feingewindestangen für Winkel- und Abstandsjustage benutzt) kann das Photolumineszenzsignal nicht für die Winkeleinstellung verwendet werden. Eine Justage durch Vergleich der ODMR-Peaks bei angelegtem Magnetfeld zwischen verschiedenen Winkeleinstellungen lieferte bisher keine zufriedenstellenden Resultate. In Zukunft könnte man die Winkeleinstellung des Messaufbaus dahingehend überarbeiten. Durch den Einsatz einer motorisierten goniometrischen Stage würden sogar automatisierte winkelabhängige Scans ermöglicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist sowohl eine Steigerung der NV-Ausbeute in dünnen Schichten durch iterative Implantation zu erreichen, als auch ein neues Messsetup zu entwickeln mit dem magneto-optische Photolumineszenzmessungen mit konfokaler Auflösung möglich wurden. Diese können in Kombination mit der gezielten Implantation verschiedener Elemente zur Untersuchung der Ursache bisher unbekannter Dips genutzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] 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. 1, 2.1.2, 2.8
- [2] J. E. Desnoyehs and J. A. Morrison, “The heat capacity of diamond between 12·8° and 277°k,” *Philosophical Magazine*, vol. 3, pp. 42–48, jan 1958. 1
- [3] E. D. Herbschleb, H. Kato, Y. Maruyama, T. Danjo, T. Makino, S. Yamasaki, I. Ohki, K. Hayashi, H. Morishita, M. Fujiwara, and N. Mizuochi, “Ultra-long coherence times amongst room-temperature solid-state spins,” *Nature Communications*, vol. 10, aug 2019. 1
- [4] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, “Optical spin-polarisation in a triplet state in irradiated and annealed type 1b diamonds.” Web, Jan. 1977. A triplet ESR spectrum with trigonal symmetry with high field lines in emission has been observed in electron or neutron irradiated Type Ib diamonds after annealing. The spectrum is only observed on illumination with light near 6000 Å. 1
- [5] N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars, “Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics,” *Physical Review B*, vol. 74, sep 2006. 1, 2.2.2, 2.2.2
- [6] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, and J. L. O’Brien, “Quantum computers,” *Nature*, vol. 464, pp. 45–53, mar 2010. 1, 2.2.2
- [7] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenberg, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, and R. Hanson, “Loophole-free bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres,” *Nature*, vol. 526, pp. 682–686, oct 2015. 1
- [8] P. Neumann, I. Jakobi, F. Dolde, C. Burk, R. Reuter, G. Waldherr, J. Honert, T. Wolf, A. Brunner, J. H. Shim, D. Suter, H. Sumiya, J. Isoya, and J. Wrachtrup, “High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2738–2742, jun 2013. 1, 2.2.2

- [9] F. Dolde, M. W. Doherty, J. Michl, I. Jakobi, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, P. Neumann, F. Jelezko, N. B. Manson, and J. Wrachtrup, “Nanoscale detection of a single fundamental charge in ambient conditions using the NV⁻ center in diamond,” *Physical Review Letters*, vol. 112, mar 2014. 1
- [10] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, “Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond,” *Nature*, vol. 455, pp. 644–647, oct 2008. 1, 2.2.2
- [11] R. Wunderlich, R. Staacke, W. Knolle, B. Abel, and J. Meijer, “Magnetic field and angle-dependent photoluminescence of a fiber-coupled nitrogen vacancy rich diamond,” *Journal of Applied Physics*, vol. 130, p. 124901, sep 2021. 1, 2.8, 2.11, 6.2, 7
- [12] R. Staacke, R. John, R. Wunderlich, L. Horsthemke, W. Knolle, C. Laube, P. Glösekötter, B. Burchard, B. Abel, and J. Meijer, “Isotropic scalar quantum sensing of magnetic fields for industrial application,” *Advanced Quantum Technologies*, vol. 3, p. 2000037, jun 2020. 1, 2.2.4, 6.1
- [13] S. Armstrong, L. J. Rogers, R. L. McMurtrie, and N. B. Manson, “NV–NV electron–electron spin and NV–NS electron — electron and electron-nuclear spin interaction in diamond,” *Physics Procedia*, vol. 3, pp. 1569–1575, feb 2010. 1, 2.2.4, 6.1, 6.2
- [14] H.-J. Wang, C. S. Shin, S. J. Seltzer, C. E. Avalos, A. Pines, and V. S. Bajaj, “Optically detected cross-relaxation spectroscopy of electron spins in diamond,” *Nature Communications*, vol. 5, jun 2014. 1, 2.2.4
- [15] N. Alfasi, S. Masis, O. Shtempluck, and E. Buks, “Detection of paramagnetic defects in diamond using off-resonance excitation of NV centers,” *Physical Review B*, vol. 99, jun 2019. 1
- [16] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, and D. D. Awschalom, “Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond,” *Nature Physics*, vol. 1, pp. 94–98, oct 2005. 1, 6.2
- [17] C. Pellet-Mary, P. Huillery, M. Perdriat, A. Tallaire, and G. Hétet, “Optical detection of paramagnetic defects in diamond grown by chemical vapor deposition,” *Physical Review B*, vol. 103, mar 2021. 1, 2.1.6, 6.1
- [18] T. Lühmann, N. Raatz, R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. Kleiβler, K. Nordlund, A. Zaitsev, J.-F. Roch, A. Tallaire, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Screening and engineering of colour centres in diamond,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 483002, oct 2018. 1, 2.1.6, 2.2.5, 4
- [19] R. Gross, *Festkörperphysik*, ch. 3.4.3, pp. 128–135. Berlin: De Gruyter, 2014. 2.1.1

-
- [20] 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
- [21] R. Gross, *Festkoerperphysik*, ch. 1.2.8, pp. 30–31. Berlin: De Gruyter, 2014. 2.1.1, 2.1.1
- [22] L. Bergmann and C. Schaefer, *Aufbau der Materie*, ch. III, pp. 309 – 313. De Gruyter, 1981.
- [23] P. Flowers, *Chemistry 2e*, ch. 8.2 Hybrid Atomic Orbitals. Houston, Texas: Open-Stax, Rice University, 2019. 2.1.1, 2.2, 2.3
- [24] G. Calzaferri and R. Rytz, “The band structure of diamond,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 11122–11124, jan 1996. 2.4
- [25] 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
- [26] 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. 2.1.2
- [27] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, ch. 3.1, pp. 194 – 211. Muenchen: Oldenbourg, 2010. 2.1.3
- [28] W. Ott, *Kristallographie : Eine Einführung fuer Naturwissenschaftler*, ch. 14, pp. 347 – 354. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2013. 2.1.3
- [29] L. Bergmann and C. Schaefer, *Aufbau der Materie*, ch. V, pp. 608 – 635. De Gruyter, 1981. 2.1.3, 2.1.3
- [30] C. Wang, *A Solid-State Single Photon Source Based on Color Centers in Diamond*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 2.1.4
- [31] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 2.1.4, 2.1.5, 2.1.6
- [32] C. Breeding and E. Shigley, “The type classification system of diamonds and its importance in gemology,” *Gems and Gemology*, Vol. 45, No 2, 2009. 2.1.4, 2.1.5, 2.6
- [33] J. Walker, “Optical absorption and luminescence in diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 42, pp. 1605–1659, oct 1979. 2.1.4
- [34] 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. 2.1.5

- [35] W. Kaiser and W. L. Bond, “Nitrogen, a major impurity in common type I diamond,” *Physical Review*, vol. 115, pp. 857–863, aug 1959. 2.1.5
- [36] 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. 2.1.5
- [37] R. F. Mamin and T. Inushima, “Conductivity in boron-doped diamond,” *Physical Review B*, vol. 63, jan 2001. 2.1.5
- [38] L. Bergmann and C. Schaefer, *Aufbau der Materie*, ch. V, pp. 550 – 551. De Gruyter, 1981. 2.1.6
- [39] Y. Mita, “Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation,” *Physical Review B*, vol. 53, pp. 11360–11364, may 1996. 2.2.1
- [40] A. T. Collins, “The fermi level in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 3743–3750, mar 2002. 2.2.1
- [41] T. Lühmann, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Charge-assisted engineering of color centers in diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 218, p. 2000614, jan 2021. 2.2.1, 4
- [42] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, “Electron spin resonance in the study of diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 41, pp. 1201–1248, aug 1978. 2.2.2, 2.2.2
- [43] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, and M. D. Lukin, “Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach,” *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 025025, feb 2011. 2.2.2
- [44] 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. 2.2.2
- [45] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, and C. L. Degen, “Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 65, pp. 83–105, apr 2014. 2.8, 3.3.2
- [46] 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. 2.2.2
- [47] B. J. Maertz, A. P. Wijnheijmer, G. D. Fuchs, M. E. Nowakowski, and D. D. Awschalom, “Vector magnetic field microscopy using nitrogen vacancy centers in diamond,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 092504, mar 2010. 2.2.3

-
- [48] J.-P. Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J.-F. Roch, and V. Jacques, “Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: an application to qualitative all-optical magnetic imaging,” *New Journal of Physics*, vol. 14, p. 103033, oct 2012. 2.2.3
- [49] J. Keeler, “Understanding nmr spectroscopy (2004),” 2016. 2.2.4, 2.2.4, 2.2.4
- [50] 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. 2.2.5
- [51] 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. 2.2.5
- [52] 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. 2.2.5
- [53] 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-1b diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies,” *Physical Review B*, vol. 84, sep 2011. 2.2.5
- [54] J. F. Ziegler, M. Ziegler, and J. Biersack, “SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 1818–1823, jun 2010. 3.1
- [55] “Comsol multiphysics® v. 5.2a. www.comsol.com. comsol ab, stockholm, sweden..” 3.2, 3.2
- [56] R. Gross, *Festkörperphysik*, ch. 7.3.4, pp. 291 – 294. Berlin: De Gruyter, 2014. 3.3.1
- [57] T. Herzig, *Extrinsic Quantum Centers in Silicon for Nanophotonics and Quantum Applications*. PhD thesis, Universität Leipzig, 2022. 3.4
- [58] 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. 4
- [59] 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. 4
- [60] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch, “Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds,” *Physical Review B*, vol. 82, sep 2010. 4

- [61] T. Mittiga, S. Hsieh, C. Zu, B. Kobrin, F. Machado, P. Bhattacharyya, N. Rui, A. Jarmola, S. Choi, D. Budker, and N. Y. Yao, “Imaging the local charge environment of nitrogen-vacancy centers in diamond,” 2018. 5.1
- [62] K. Sasaki, Y. Monnai, S. Saijo, R. Fujita, H. Watanabe, J. Ishi-Hayase, K. M. Itoh, and E. Abe, “Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 87, p. 053904, may 2016. 6
- [63] J. M. Binder, A. Stark, N. Tomek, J. Scheuer, F. Frank, K. D. Jahnke, C. Müller, S. Schmitt, M. H. Metsch, T. Unden, T. Gehring, A. Huck, U. L. Andersen, L. J. Rogers, and F. Jelezko, “Qudi: A modular python suite for experiment control and data processing,” *SoftwareX*, vol. 6, pp. 85–90, 2017. 6
- [64] A. Wickenbrock, H. Zheng, L. Bougas, N. Leefer, S. Afach, A. Jarmola, V. M. Acosta, and D. Budker, “Microwave-free magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 5, p. 053505, 2016. 6.1
- [65] M. Mrózek, D. Rudnicki, P. Kehayias, A. Jarmola, D. Budker, and W. Gawlik, “Longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond,” *EPJ Quantum Technology*, vol. 2, oct 2015. 6.2
- [66] E. van Oort and M. Glasbeek, “Cross-relaxation dynamics of optically excited NV centers in diamond,” *Physical Review B*, vol. 40, pp. 6509–6517, oct 1989. 6.2
- [67] S. V. Anishchik, V. G. Vins, and K. L. Ivanov, “Level-crossing spectroscopy of nitrogen-vacancy centers in diamond: sensitive detection of paramagnetic defect centers,” 2016. 6.2, 7
- [68] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher, “Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond,” *Physical Review*, vol. 115, pp. 1546–1552, sep 1959. 6.2
- [69] K. Holliday, N. B. Manson, M. Glasbeek, and E. van Oort, “Optical hole-bleaching by level anti-crossing and cross relaxation in the n-v centre in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 1, pp. 7093–7102, oct 1989.
- [70] R. Lazda, L. Busaite, A. Berzins, J. Smits, F. Gahbauer, M. Auzinsh, D. Budker, and R. Ferber, “Cross-relaxation studies with optically detected magnetic resonances in nitrogen-vacancy centers in diamond in external magnetic field,” *Physical Review B*, vol. 103, p. 134104, apr 2021. 6.2

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank äußern. Zuerst bei Prof. Dr. Jan Meijer für die freundliche Aufnahme in die Abteilung angewandte Quantensysteme, in der ich in den vergangenen Jahren viel lernen durfte, und die Vergabe des Themas dieser Arbeit. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Ralf Wunderlich, der sich bei unzähligen Gelegenheiten Zeit genommen hat, um mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen und der das verwendete Messprogramm für Qudi geschrieben hat. Ich danke der Gruppe Matter AntiMatter Asymmetry des Helmholtz-Zentrums Mainz für den CVD-Diamanten, den ich als Leihgabe für diese Arbeit verwenden durfte. Ich danke dem CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik GmbH, insbesondere Dipl.-Ing. Mario Bähr, für die Implantationsmaske. Ich danke M. Sc. David Plotzki für die Hilfe bei kleinen Änderungen am Messprogramm und dem Erstellen von richtig skalierten Farbskalen. Ich danke Dr. Sèverine Diziain für das Simulationsprogramm mit dem ich die Übergangsfrequenzen simulieren konnte. Ich danke M. Sc. Clemens Scheuner und M. Sc. Florian Neuhäuser für unzählige interessante Diskussionen meiner Messdaten. Der gesamten Abteilung AQS gilt mein Dank für zahllose wertvolle Hinweise und Ratschläge. Abschließend möchte ich mich bei Daniel, Miriam und Sophia bedanken, die diese Arbeit korrekturgelesen und mit ihren Hinweisen verbessert haben sowie meiner Familie die mich zu jedem Zeitpunkt meines Studiums unterstützt hat.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Masterarbeit mit dem Thema

Magneto-optische Photolumineszenzmessungen an NV-Ensembles
mit konfokaler Auflösung

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