

# Bachelorarbeit

## Charakterisierung von Elektronenstrahlen durch Lumineszenzeigenschaften von NV-Zentren in Diamant

20.10.2020

**Universität Leipzig**

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

Abteilung für angewandte Quantensysteme

eingereicht von:

Nina Erdmann

3736314

Betreuer:

Robert Staacke

Erstgutachter:

Prof. Dr. Jan Meijer

Zweitgutachter:

Dr. Sébastien Pezzagna

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Physikalische Grundlagen</b>                                       | <b>3</b>  |
| 2.1      | Das NV-Zentrum . . . . .  | 3         |
| 2.2      | Ladungszustände des NV-Zentrums . . . . .                             | 4         |
| 2.3      | Änderung des Ladungszustandes des NV-Zentrums . . . . .               | 7         |
| 2.4      | Anpassung einer Fitfunktion an Lumineszenzspektren von NV-Zentren . . | 10        |
| 2.5      | Tscherenkow Strahlung . . . . .                                       | 12        |
| <b>3</b> | <b>Messaufbau</b>   | <b>14</b> |
| 3.1      | Photolumineszenzmessung . . . . .                                     | 14        |
| 3.2      | Kathodolumineszenzmessung . . . . .                                   | 15        |
| 3.3      | Kathodolumineszenzmessung mithilfe eines Red Pitaya STEMLabs . . . .  | 17        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                      | <b>19</b> |
| 4.1      | Photolumineszenzmessung . . . . .                                     | 19        |
| 4.2      | Kathodolumineszenzmessung . . . . .                                   | 20        |
| 4.2.1    | Dosisabhängigkeit der Kathodolumineszenz . . . . .                    | 20        |
| 4.2.2    | Zeitverhalten der Kathodolumineszenz . . . . .                        | 26        |
| 4.3      | Kathodolumineszenzmessung mithilfe eines Red Pitaya STEMLabs . . . .  | 31        |
| <b>5</b> | <b>Fazit</b>  | <b>36</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>37</b> |
|          | <b>Eigenständigkeitserklärung</b>                                     | <b>43</b> |
|          | <b>Danksagung</b>   | <b>44</b> |

# Kapitel 1

## Einleitung

In den vergangenen Jahren haben sich Stickstoff-Fehlstellen-Zentren in Diamant für zahlreiche Anwendungen wie etwa im Bereich der Quantenkryptographie [1], der biologischen Bildgebung [2] sowie für die Nutzung als Qubit [3–5] als besonders vielversprechend herausgestellt. Auch als Nanosensor für verschiedene physikalische Größen wie der magnetischen [6] und elektrischen Feldstärke [7], der mechanischen Spannung [8] und der Temperatur [9] (auch in lebendigen Zellen [10]) ist das NV-Zentrum unter anderem aufgrund seiner besonderen Lumineszenzeigenschaften geeignet.

Diese Arbeit behandelt die Messung der Dosis von Elektronenstrahlen mithilfe der Lumineszenz von NV-Zentren in Diamant.

Die Möglichkeit eine solche Messung durchzuführen, könnte beispielsweise bei der medizinischen Dosimetrie im Zuge einer Strahlentherapie hilfreich sein, wo die genaue Kenntnis der Strahlendosis, der ein Patient ausgesetzt ist, unabdingbar ist, um sowohl eine effektive Zerstörung des Tumors als auch eine möglichst geringe Schädigung des umliegenden gesunden Gewebe zu gewährleisten. Insbesondere bei der *in vivo* (lateinisch für “im Lebendigen”) Dosimetrie wäre ein Diamantdetektor für die Dosis der ionisierenden Strahlung nützlich, da Diamant wegen seines Kristallgitters aus Kohlenstoff dem menschlichen Gewebe ähnelt [11, 12] und nicht toxisch ist. Da in Nanodiamanten noch bei einem Durchmesser von 40 nm ein Kathodolumineszenzsignal gemessen werden kann [13], bieten sich Diamantdetektoren des Weiteren durch ihre potentiell sehr geringe Größe und dadurch hohe räumliche Auflösung für *in vivo* Messungen an.

Dafür werden bis jetzt vor allem Silizium Dioden oder thermolumineszierende Materialien wie LiF als Dosimeter verwendet [14]. Das Messprinzip der Silizium Diode basiert dabei auf der Elektron-Loch Paarbildung in der Raumladungszone durch Energieübertragung von der ionisierenden Strahlung [15]. Aufgrund des in der Raumladungszone herrschenden elektrischen Feldes werden Elektronen und Löcher in unterschiedliche Richtungen bewegt und als Strom registriert. Nach mehreren Bestrahlungszyklen müssen solche Dosimeter neu kalibriert werden [16]. Ein auf Diamant basierendes Messgerät könnte eine höhere Wiederverwendbarkeit aufweisen, da Diamant ein strahlungsbeständigeres Material als Silizium ist [17, 18]. Aus diesem Grund existieren bereits Diamantdetektoren für ionisierende Strahlung, bei welchen über 2 Elektroden die anliegende Spannung gemessen wird, welche sich durch Elektron-Loch Paarbildung im Diamant bei Einstrahlung von ionisierender Strahlung ändert [19].

Bei Dosimetern, die auf thermolumineszierenden Materialien beruhen, werden Elektronen durch die ionisierende Strahlung auf langlebige Energieniveaus von Gitterdefekten gehoben, welche sie ohne weitere Energiezufuhr nicht sofort wieder verlassen können

(Elektronenfallen) [20]. Erst nach einem Heizprozess fallen die Elektronen auf ihr ursprüngliches Niveau zurück und senden dabei Photonen aus, welche gemessen und als Maß für die zuvor eingestrahlte Dosis verwendet werden. Das bedeutet, dass man keine sofortige Information über die derzeitige Strahlenbelastung erhält, was bei einem Diamantdetektor dagegen möglich wäre, da hier die gemessene Lumineszenz sofort ausgelesen werden würde. Auch der bei einem auf Diamant basierenden Dosimeter wegfallende Heizprozess und die somit sofortige Wiederverwendbarkeit wären Vorteile gegenüber den thermolumineszierenden Materialien.

Aufgrund des geringen Preises von industriell hergestellten Diamanten könnten Detektoren aus Diamanten, die NV-Zentren enthalten, eine kostengünstige Alternative zu herkömmlichen Methoden der Dosimetrie darstellen. Aufgabe dieser Arbeit soll es daher sein, zu untersuchen, ob es mit einfachen Mitteln möglich ist, die Dosis eines Elektronenstrahls anhand der Lumineszenzeigenschaften von NV-Zentren in Diamant zu bestimmen.



## Kapitel 2

# Physikalische Grundlagen

### 2.1 Das NV-Zentrum

Das NV-Zentrum (vom englischen *nitrogen-vacancy centre*) in Diamant wird durch ein substitutionelles Stickstoff Atom und eine Fehlstelle an einem der direkt benachbarten Plätzen im Diamantgitter gebildet (siehe Abbildung 2.1). Aufgrund der tetraedrischen Struktur des Diamanten, also dem fcc-Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis, gibt es vier Möglichkeiten für die Ausrichtung eines NV-Zentrums im Gitter.

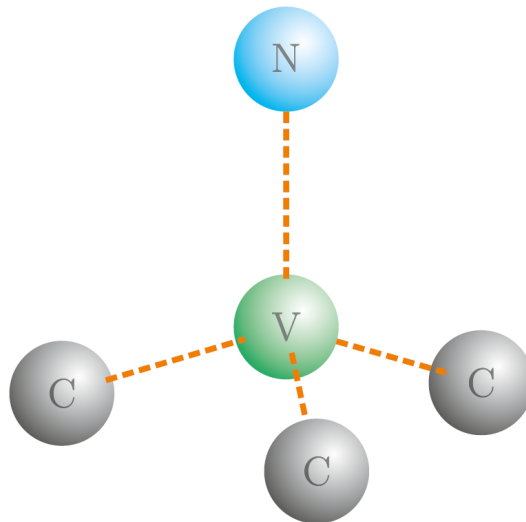


Abbildung 2.1: Struktur eines NV-Zentrums, entnommen aus [21]. Die Kohlenstoffatome des Diamantgitters sind mit C, die Fehlstelle mit V und das Stickstoffatom mit N bezeichnet.

Zur Herstellung von NV-Zentren können bereits mit isolierten Stickstoffatomen verunreinigte Diamanten (Typ Ib-Diamanten) beispielsweise mit Elektronen oder Ionen ausreichender Energie beschossen werden, um Vakanzen im Diamantgitter zu verursachen [22]. Durch Ausheizen des Diamanten können diese Vakanzen ab einer Temperatur von etwa 600°C beweglich gemacht und von den Stickstoff Fremdatomen eingefangen werden [23]. Die resultierenden NV-Zentren sind bis zu Temperaturen von 1200°C stabil [24]. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit Stickstoff in einen zuvor kaum verunreinigten Diamanten (z.B. Typ IIa-Diamanten) zu implantieren [25]. Während dieses Prozesses entstehen

zusätzlich Vakanzen [26], weshalb sich durch einen anschließenden Ausheizungsprozess bei typischen Temperaturen zwischen 600 und 1200°C NV-Zentren bilden [27]. Diese Methode macht es möglich NV-Zentren gezielt in einem Bereich zu erzeugen. Dabei können zum Beispiel räumliche Genauigkeiten von ca. 25 nm erreicht werden [28].

## 2.2 Ladungszustände des NV-Zentrums

Bei einer einzelnen Vakanz im Kristallgitter eines Diamanten gibt es vier offene Bindungen und somit vier Elektronen im System. Im Falle des NV-Zentrums kommt noch das zusätzliche Außenelektron des substitutionellen Stickstoffs hinzu. Das sich daraus ergebende (vereinfachte) Energieniveauschema dieses elektrisch neutralen NV-Zentrums (das  $NV^0$ -Zentrum) wird in Abbildung 2.2 gezeigt. Der Grundzustand  ${}^2E$  und der erste angeregte Zustand  ${}^2A$  sind Doubletts. Zwischen diesen kann ein strahlender Übergang stattfinden, welcher eine ZPL (vom englischen *Zero-Phonon-Line*) bei 575 nm im Photolumineszenzspektrum, welches typischer Weise unter Anregung mit Wellenlängen des Lasers von 510 nm bis 540 nm [29] gemessen wird, zur Folge hat (siehe Abbildungen 2.5 und 2.4). Das heißt der ZPL-Übergang findet rein elektronisch statt und keine Phononen sind beteiligt anders als bei dem Photolumineszenzsignal der Phononenseitenbande, die hauptsächlich bei höheren Energien als der der ZPL zu sehen ist. In diesem Fall werden während des Prozesses Phononen aus dem Diamantgitter absorbiert oder Phononen erzeugt. Die Wellenlänge der Photolumineszenz ist dementsprechend gegenüber der ZPL verschoben. Zusätzlich zu den Doublett-Zuständen existiert das in Abbildung 2.2 dargestellte Quartett  ${}^4A_2$ .

Wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, zeigt sich auch bei der Kathodolumineszenz die ZPL des  $NV^0$ -Zentrums bei 575 nm zusammen mit der Phononenseitenbande bei höheren Wellenlängen. Bei der Kathodolumineszenz werden die NV-Zentren statt mit einem Laser mit einem Elektronenstrahl angeregt und die entsprechende Lumineszenz gemessen.

Je nach Höhe des lokalen Fermi-Niveaus kann das NV-Zentrum auch in einem negativen Ladungszustand vorliegen [31]. Dabei kann beispielsweise ein benachbartes Stickstoffatom als Donator agieren und das resultierende System wird als  $NV^-$ -Zentrum bezeichnet. Es besitzt einen Gesamtelektronenspin von  $S = 1$ . Die Spinprojektions-Achse ist dabei diejenige Achse, die Vakanz und Stickstoffatom verbindet. Das Energieniveauschema des  $NV^-$  ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Der Grundzustand ist ein Triplett ( ${}^3A_2$ ), dessen Nullfeld-Aufspaltung zwischen dem Zustand mit der magnetischen Spinquantenzahl  $m_s = 0$  und den Zuständen mit  $m_s = \pm 1$  einer Frequenz von 2,87 GHz entspricht [32]. Auch der angeregte Zustand ist ein Triplett ( ${}^3E$ ) mit einer Nullfeld-Aufspaltung von 1.42 GHz [33]. Zusätzlich zu den Triplett-Zuständen existieren weitere Singulett-Zustände, welche sich energetisch zwischen dem Grundzustand und erstem angeregtem Zustand befinden. Wird ein  $NV^-$ -Zentrum nun optisch mit einer ausreichenden Wellenlänge von z.B. 532 nm angeregt, findet ein Übergang vom unteren in das obere Triplett statt. Dieser muss in Abwesenheit eines Magnetfeldes aufgrund der Auswahlregeln jeweils spinerhaltend sein und der direkte Relaxationsweg zurück in den Grundzustand verläuft strahlend. Der energetische Unterschied zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand beträgt 1,945 eV [34]. Damit ergibt sich im Photolumineszenzspektrum von  $NV^-$ -Zentren bei 637 nm ein Peak, welcher der ZPL entspricht (siehe Abbildungen 2.5 und 2.4). Abgesehen von diesem Peak existiert im Photolumineszenzspektrum

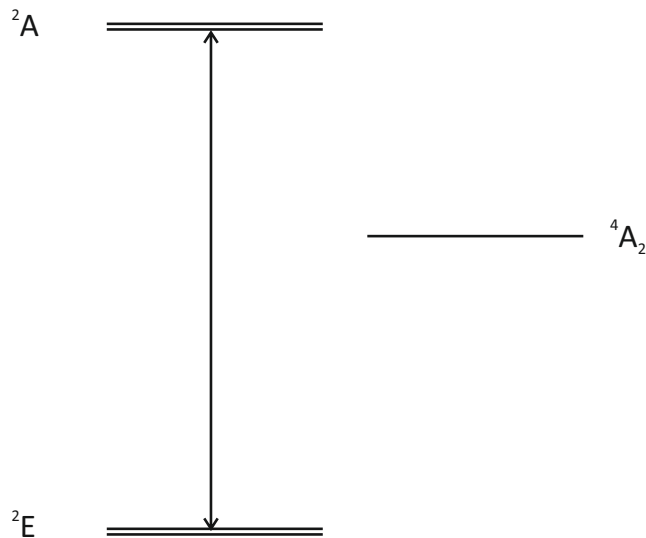


Abbildung 2.2: Energieniveauschema des  $\text{NV}^0$ -Zentrums, angelehnt an [30]. Links im Bild sind die beiden Doublett-Zustände  ${}^2\text{E}$  und  ${}^2\text{A}$  mit dem strahlenden ZPL-Übergang ( $\leftrightarrow$ ) zu sehen. Rechts daneben ist der  ${}^4\text{A}_2$  Zustand dargestellt.

wie beim  $\text{NV}^0$  eine Phononenseitenbande. Das Photolumineszenzmaximum liegt bei ca. 680 nm [35]. Der Unterschied der Photolumineszenz von  $\text{NV}^-$  und  $\text{NV}^0$  ist speziell in Abbildung 2.4 zu sehen.

Zusätzlich zum direkten Weg in den Grundzustand können  $\text{NV}^-$ -Zentren auch über die Singulett-Zustände relaxieren (ISC vom englischen *intersystem crossing*). Dieser Übergang ist jedoch nicht optisch strahlend und trägt somit nicht zur Photolumineszenz bei [36]. Der Übergang zwischen dem  ${}^3\text{E}$  Zustand mit  $m_s = \pm 1$  zu den Singulett-Zuständen ist deutlich wahrscheinlicher verglichen mit dem  ${}^3\text{E}$  Zustand mit  $m_s = 0$ . Über die Singulett-Zustände relaxiert das System etwa gleich häufig in die  ${}^3\text{A}_2$   $m_s = \pm 1$  Zustände bzw. in den  ${}^3\text{A}_2$   $m_s = 0$  Zustand [36]. Durch diesen Mechanismus kann man mithilfe von optischer Anregung das  $\text{NV}^-$ -Zentrum in  $m_s = 0$  spinpolarisieren. Eine weitere Folge ist, dass der Anteil des strahlenden  $m_s = 0$  Übergangs einen größeren Teil zur Photolumineszenz beiträgt als der strahlende  $m_s = \pm 1$  Übergang. Strahlt man beispielsweise eine Mikrowelle der Frequenz 2,87 GHz ein, so werden die  $\text{NV}^-$ -Zentren in den  ${}^3\text{A}_2$  Zustand mit  $m_s = \pm 1$  angeregt, was eine Verminderung der Photolumineszenz zur Folge hat. Dieser Effekt kann zum Beispiel in der Magnetometrie ausgenutzt werden, denn beim Anlegen eines Magnetfeldes kommt es zu einer Zeeman-Aufspaltung der Zustände mit unterschiedlicher Quantenzahl  $m_s$ . Liegt das Feld in Richtung der Defekt-Achse, ist die Aufspaltung linear. Somit beobachtet man je nach Magnetfeldstärke die entsprechenden Photolumineszenzeinbrüche bei unterschiedlichen Frequenzen der eingestrahlten Mikrowelle [36].

Ebenfalls in Abbildung 2.5 zu erkennen ist, dass von den  $NV^-$ -Zentren kein Kathodolumineszenzsignal zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist die Umwandlung von  $NV^-$  zu  $NV^0$  unter Elektronenbestrahlung [37].

Bei  $NV^-$ -Zentren wurde auch bei Raumtemperatur eine hohe Spinkohärenzzeit  $T_2$  von bis zu 0,9 ms [38] gemessen, was diese Zentren besonders interessant für Technologien der Quanteninformation macht.

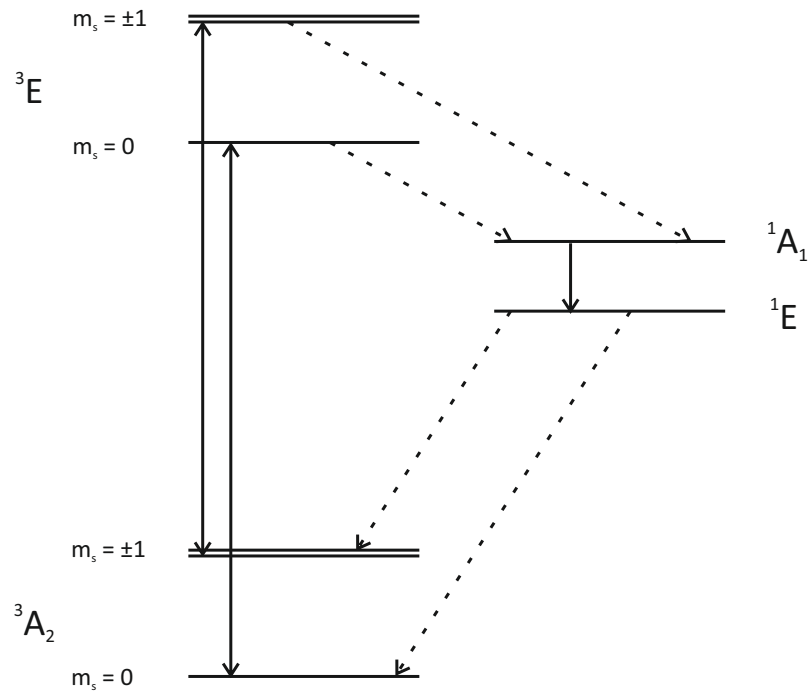


Abbildung 2.3: Energieniveauschema des  $NV^-$ -Zentrums in Anlehnung an [30]. Links im Bild sind  ${}^3A_2$  (Grundzustand) und  ${}^3E$  (erster angeregter Zustand) zu sehen. Die Übergänge sind strahlend ( $\leftarrow$ ) im optischen Bereich und spinerhaltend. Rechts sind die Singulett-Zustände zu sehen. Die ISC-Übergänge sind nicht strahlend ( $\leftarrow--$ ) und der Übergang von  ${}^1A_1$  zu  ${}^1E$  strahlt im infraroten Bereich.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Ladungszuständen können auch einfach positiv geladene  $NV$ -Zentren existieren, also  $NV^+$  [41]. Diese können jedoch nicht mittels der bei den anderen Ladungszuständen üblichen Methoden beobachtet werden, da sie zum Beispiel nicht durch eine charakteristische Zero-Phonon-Line oder Phononenseitenbande identifiziert werden können [42]. Bei einer typischen 532 nm Anregung fluoresziert das  $NV^+$  nicht [41]. Im Vergleich zu den anderen beiden Ladungszuständen spielt das  $NV^+$ -Zentrum in der Literatur daher kaum eine Rolle und ist auch für die in dieser Arbeit behandelten Prozesse zu vernachlässigen.

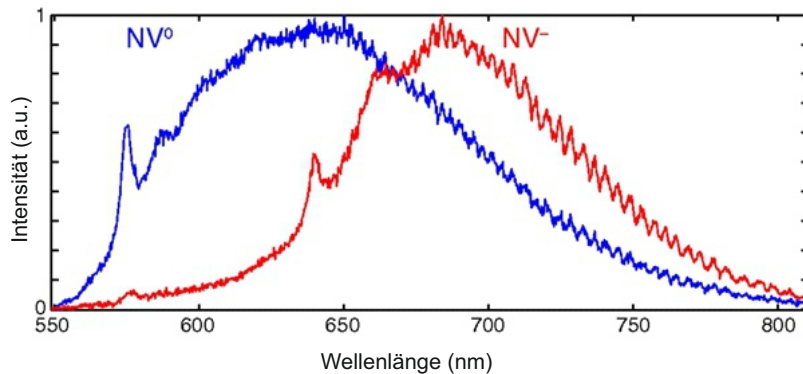


Abbildung 2.4: Die Photolumineszenz von NV-Zentren, aufgeschlüsselt nach  $NV^0$  und  $NV^-$ , entnommen aus [39]. Zu sehen sind jeweils die ZPLs der beiden Zentren (575 nm bei  $NV^0$  und 637 nm bei  $NV^-$ ) und deren Phononenseitenbande. Die Oszillationen, die ab einer Wellenlänge von etwa 660 nm zu beobachten sind, werden durch Etaloning der CCD Kamera, also Interferenzen des einfallenden Lichts mit dem rückreflektierten Licht, verursacht [39].

## 2.3 Änderung des Ladungszustandes des NV-Zentrums

Wird ein Elektron aus dem  $NV^-$ -System entfernt, entsteht ein  $NV^0$ -Zentrum. Man nennt dies Ionisation des NV-Zentrums und den gegenläufigen Vorgang Rekombination. In den meisten Anwendungen ist eine hohe Ladungszustandspolarisation gewünscht, da die nützlichen Eigenschaften des NV-Zentrums wie z.B. die hohe Spinkohärenzzeit vor allem beim  $NV^-$ -Zentrum auftreten [43]. Für dieses Ziel bietet sich eine Anregung mit einem 532 nm Laser an, welche bei Einzelzentren den Anteil an  $NV^-$ -Zentren auf ca. 75% verbessert [43]. Neben der Maximierung der  $NV^-$ -Population ist jedoch auch die gezielte Umwandlung von  $NV^-$ -Zentren zu  $NV^0$ -Zentren für viele Anwendungen von Interesse [44–46].

### Optische Ionisation und Rekombination

Eine Ladungszustandsänderung eines NV-Zentrums bzw. die damit einhergehende Änderung der Ladungszustandspolarisation des NV-Ensembles kann unter anderem von optischer Anregung durch einen Laser mit einer Wellenlänge unter 640 nm verursacht werden [47] (siehe Abbildung 2.6). Zudem wurde mehrfach festgestellt, dass es bei Anregung mit einem grünen Laser und einem zusätzlichen Laser, etwa im nahen Infrarotbereich (NIR-Laser), gegenüber der alleinigen Anregung mit dem grünen Laser zu einer reversiblen Verringerung der Photolumineszenz kommt [48, 49], was zum Beispiel bei der STED-Mikroskopie genutzt wird, um NV-Zentren auf Nanoskalen beobachten zu können [50]. Dieser Effekt ist zum Einen mit stimulierter Emission aber in einem *continuous-wave* Regime hauptsächlich mit Ionisations- und Rekombinationsprozessen des NV-Zentrums zu erklären [29].

Ein Schema der Übergänge zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$  ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Sowohl Ionisation als auch Rekombination sind 2-Photonen-Prozesse und somit proportional zum Leistungsquadrat der optischen Anregung [29]. Bei Anregung mit einem blauen

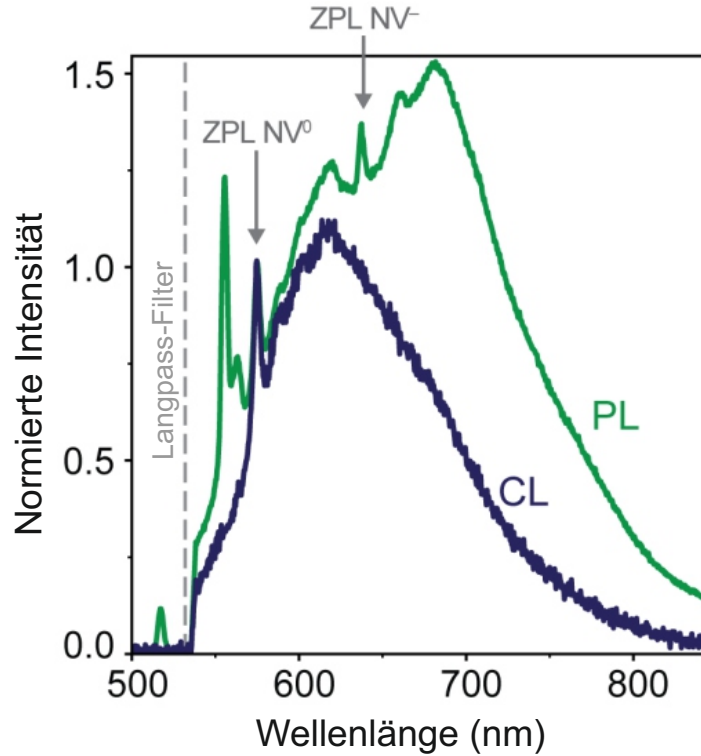


Abbildung 2.5: Normierte Photolumineszenz und Kathodolumineszenz eines NV-Ensembles aus  $NV^-$  und  $NV^0$ , entnommen aus [37]. Die Photolumineszenzkurve (grün) zeigt die beiden ZPLs der  $NV^0$ - (575 nm) und  $NV^-$ -Zentren (637 nm). Neben den ZPLs sind des Weiteren die Phononenseitenbanden zu erkennen. Die beiden Peaks bei ca. 555 nm und 563 nm werden mit anderen Defekten im Diamant assoziiert [40]. Auch bei der Kathodolumineszenzkurve (blau) ist die ZPL von  $NV^0$  zu erkennen, jedoch fehlt die von  $NV^-$ .

statt mit einem grünen Laser ist aufgrund der höheren Energie pro Photon der Übergang zu einem 1-Photon-Prozess zu beobachten [43]. Bei der Ionisation regt zuerst ein Photon das  $NV^-$ -Zentrum in den ersten angeregten Zustand  ${}^3E$  an. Ein zweites Photon hebt schließlich ein Elektron des  $NV^-$ -Zentrums in das Leitungsband (Auger Ionisation) und der resultierende Defekt ist ein  $NV^0$ -Zentrum im Grundzustand. Dieser Prozess findet nicht gleichmäßig bei  $NV^-$ -Zentren mit  $m_s = \pm 1$  oder  $m_s = 0$  statt, sondern favorisiert den  $m_s = 0$  Zustand [29]. Beim Rekombinationsprozess wird ebenfalls zunächst das  $NV^0$ -Zentrum durch ein Photon vom Grundzustand in den angeregten Zustand gehoben. Durch ein zweites Photon kann dann ein Elektron aus dem Valenzband angeregt werden. Es resultiert ein  $NV^-$ -Zentrum im Grundzustand. Auch die Rekombination bevorzugt den  $m_s = 0$  Zustand und insgesamt wird die Spinpolarisation des Ensembles durch die Ionisations- und Rekombinationsprozesse verringert [29]. Je häufiger diese Prozesse ablaufen, desto weniger Photolumineszenz wird zu verzeichnen sein, da dadurch nicht strahlende Übergänge zwischen den angeregten Zuständen und Grundzuständen entstehen. Die Ionisationsenergie des  $NV^-$ -Zentrums liegt bei 2,60 eV und die Rekombinationsenergie bei 2,94 eV [43], welche zusammen etwa der Bandlückenenergie von Diamant (5,48 eV [51]) entsprechen.

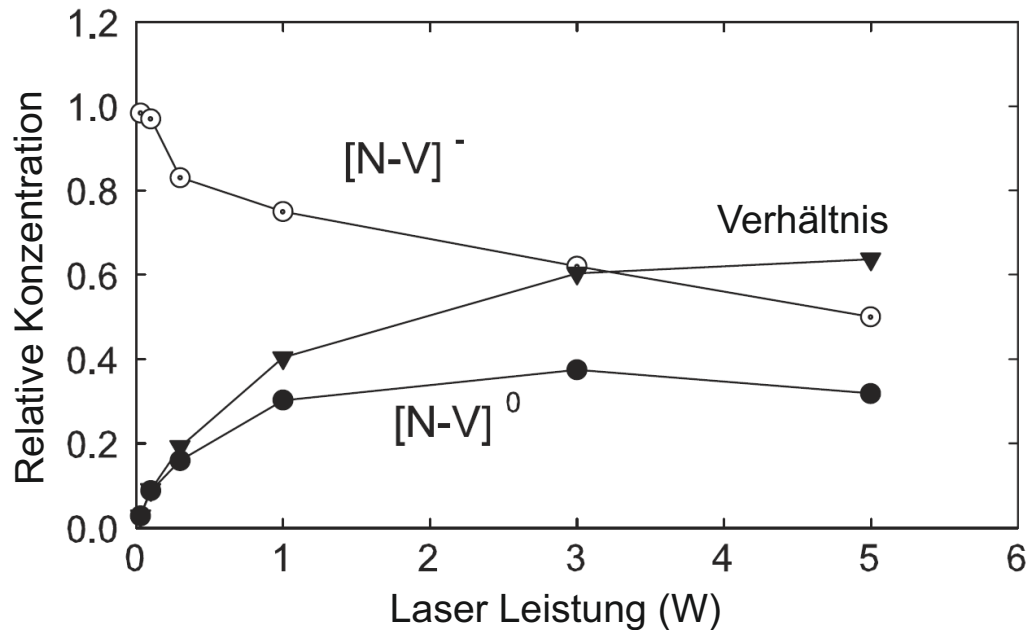


Abbildung 2.6: Relativer Anteil der verschiedenen Ladungszustände in Abhängigkeit der Intensität der optischen Anregung, entnommen aus [47]. Man sieht wie ein NV-Ensemble durch optisch (hier mit einem 532 nm Laser) induzierte Ladungszustandsänderungen mit steigender Laserleistung in den  $NV^0$ -Zustand polarisiert wird. Es ist ein Sättigungsverhalten zu verzeichnen.

### Ionisation und Rekombination durch Elektronen

Abgesehen von den optisch induzierten Ionisations- und Rekombinationsprozessen können Ladungszustandsänderungen auch über eine Verschiebung des Fermi-Niveaus (zum Beispiel chemisch [52] oder durch eine äußere Spannung [53]) oder durch eine Bestrahlung mit Elektronen herbeigeführt werden [37].

Durch Letzteres wird erklärt, wieso im Kathodolumineszenzspektrum eines NV-Ensembles kein Signal vom  $NV^-$ -Zentrum zu beobachten ist [54]. Während der Elektronenstrahl beim  $NV^-$ -Zentrum eine Ionisation hervorruft, wird das  $NV^0$ -Zentrum weiterhin vom Grund- in den angeregten Zustand gehoben und relaxiert strahlend.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Diamantprobe, so interagieren laut [37] die Elektronen inelastisch mit dem Diamantgitter. Dabei entstehen Plasmonen, bei deren Zerfall freie Ladungsträger gebildet werden. Diese können nun durch das Material diffundieren, bis sie schließlich rekombinieren und ihre Energie dabei teilweise an die NV-Zentren abgeben und diese entsprechend per Anhebung in den angeregten Zustand oder Ionisation anregen.

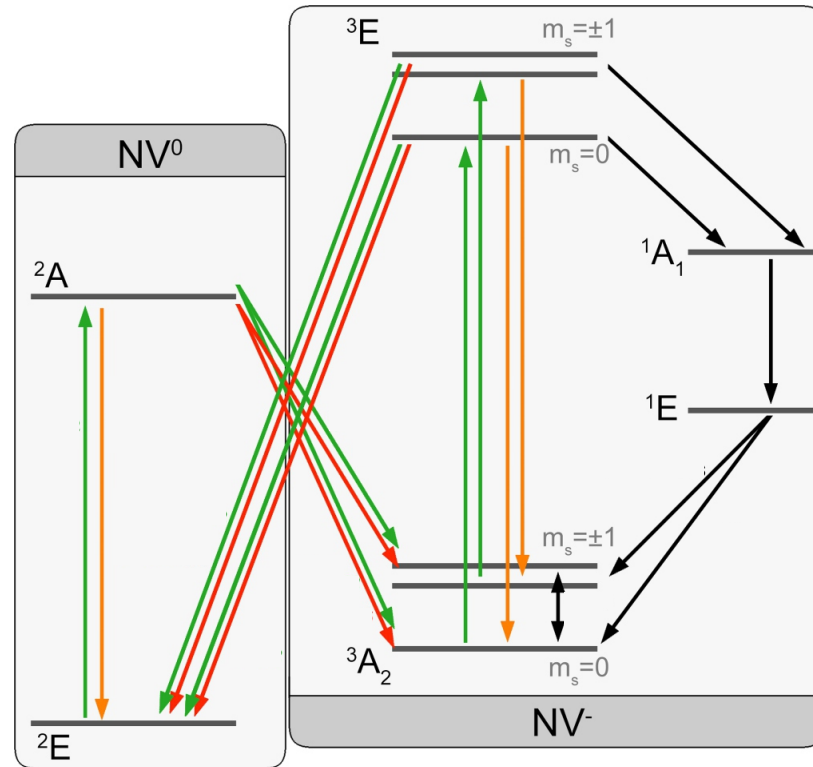


Abbildung 2.7: Energieniveauschema von  $NV^-$ - und  $NV^0$ -Zentren, entnommen aus [29]. Zu sehen sind die photolumineszierenden ZPL-Übergänge von  $NV^-$  und  $NV^0$  sowie Ionisations- und Rekombinationsübergänge zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$ .

## 2.4 Anpassung einer Fitfunktion an Lumineszenzspektren von NV-Zentren

Laut dem Franck-Codon-Prinzip finden elektronische Übergänge in einem Atom oder Molekül senkrecht im Potentialschema statt, da aufgrund der sehr kurzen Dauer des Übergangs der Kernabstand fast gleich bleibt [55]. Wie in Abbildung 2.8 rechts zu sehen ist, kann sich dabei der Schwingungszustand ändern. Es findet also gleichzeitig mit dem elektronischen Übergang ein vibronischer Übergang statt. Das Licht, welches bei solchen Übergängen ausgesendet wird, entspricht im Spektrum der Phononenseitenbande. Da die elektronischen und vibronischen Zustände diskret sind, haben die einzelnen Phononenmoden einen konstanten energetischen Abstand. Im Falle des  $NV^-$ -Zentrums beträgt dieser 63 meV [56] und beim  $NV^0$ -Zentrum 45 meV [56]. Ändert sich der Schwingungszustand bei einem elektronischen Übergang nicht, so entspricht das beim Übergang ausgesendete Licht im Spektrum der ZPL (Abbildung 2.8 links).

Im Spektrum haben ZPL und Phononenmoden jeweils die Form einer Poisson-Verteilung. Aufgrund der hohen Anzahl an NV-Zentren, die an den nachfolgenden Messungen beteiligt sind, können sie jedoch jeweils als Gaußverteilung approximiert werden. Es wird hier für das  $NV^-$ -Zentrum von 3 und für das  $NV^0$ -Zentrum von 9 im Spektrum sichtbaren Phononenmoden ausgegangen. Die Fitfunktion für ein reines  $NV^-$ -Spektrum ist also eine Summe aus 4 Gaußfunktionen (siehe Gleichung 2.1) und für ein reines  $NV^0$ -Spektrum



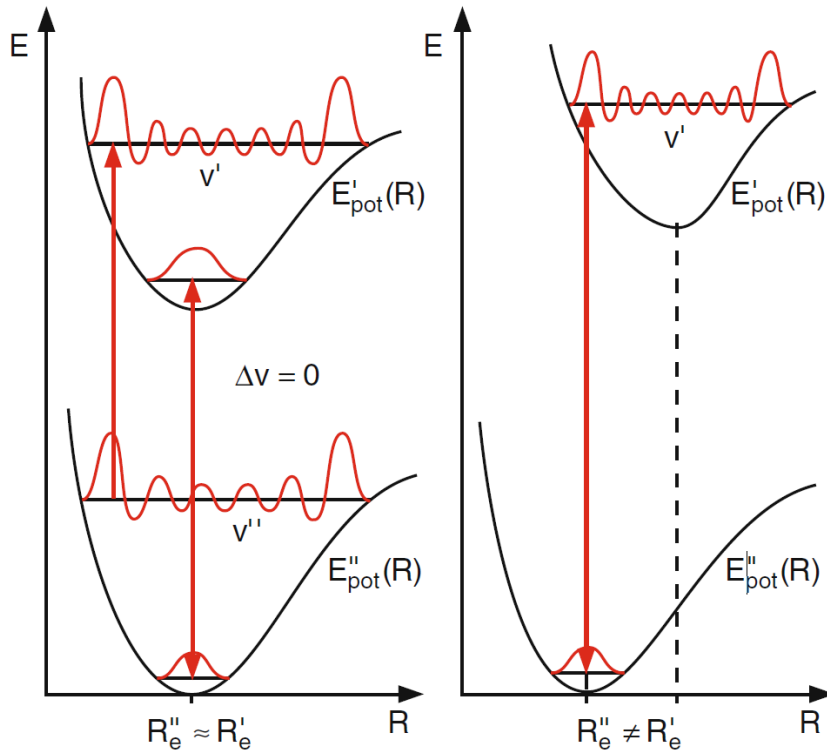


Abbildung 2.8: Potentialschema von elektronischen Übergängen ohne Schwingungszustandsänderung (links) und eines elektronisch-vibronischen Übergangs mit Schwingungszustandsänderung (rechts), entnommen aus [57]

eine Summe aus 10 Gaußfunktionen (Gleichung 2.2).

$$f_{\text{NV}^-}(\lambda) = \sum_{i=0}^3 \frac{a_i}{2\pi} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{0,i})^2}{2\omega_i^2}} \quad (2.1)$$

$$f_{\text{NV}^0}(\lambda) = \sum_{i=0}^9 \frac{A_i}{2\pi} e^{-\frac{(\lambda - \Lambda_{0,i})^2}{2\Omega_i^2}} \quad (2.2)$$

Dabei sind  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\lambda_{0,i}$  und  $\Lambda_{0,i}$  die Positionen der ZPL oder der Phononenmoden.  $\omega_i$  und  $\Omega_i$  sind deren Breite und  $a_i$  bzw.  $A_i$  deren jeweilige Amplituden.  $\lambda_{0,0}$  hat beim  $\text{NV}^-$ -Zentrum den Wert 637 nm und  $\Lambda_{0,0}$  beim  $\text{NV}^0$ -Zentrum einen Wert von 575 nm.

Die Positionen der ZPLs und der Phononenmoden werden folgendermaßen berechnet:

$$\lambda_{0,i} = \frac{c \cdot h}{\frac{c \cdot h}{637 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - i \cdot 63 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot e}$$

$$\Lambda_{0,i} = \frac{c \cdot h}{\frac{c \cdot h}{575 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - i \cdot 45 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot e}$$

Liegt kein reines  $NV^-$ - oder  $NV^0$ -Spektrum vor, so bietet es sich an zunächst über die Gleichungen 2.1 und 2.2 die Form der reinen  $NV^-$ - und  $NV^0$ -Spektren jeweils an ein Normspektrum anzupassen und anschließend die daraus gewonnenen Gleichungen mit einem Skalierungsfaktor zu versehen und die Summe aus beiden (Gleichung 2.3) als Fitfunktion für das  $NV^0$ - und  $NV^-$  Spektrum zu verwenden. Damit ist es möglich ein gemischtes Spektrum in seine  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Anteile zu zerlegen.

$$f_{\text{gesamt}}(\lambda) = \alpha f_{NV^-}(\lambda) + \beta f_{NV^0}(\lambda) \quad (2.3)$$

Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  die Skalierungsfaktoren. In Abbildung 2.9 ist beispielhaft eine solche mögliche Fitfunktion zusammen mit den reinen  $NV^-$ - bzw.  $NV^0$ -Spektren, welche sich jeweils aus den dazugehörigen ZPLs und Phononenmoden ergeben, dargestellt.

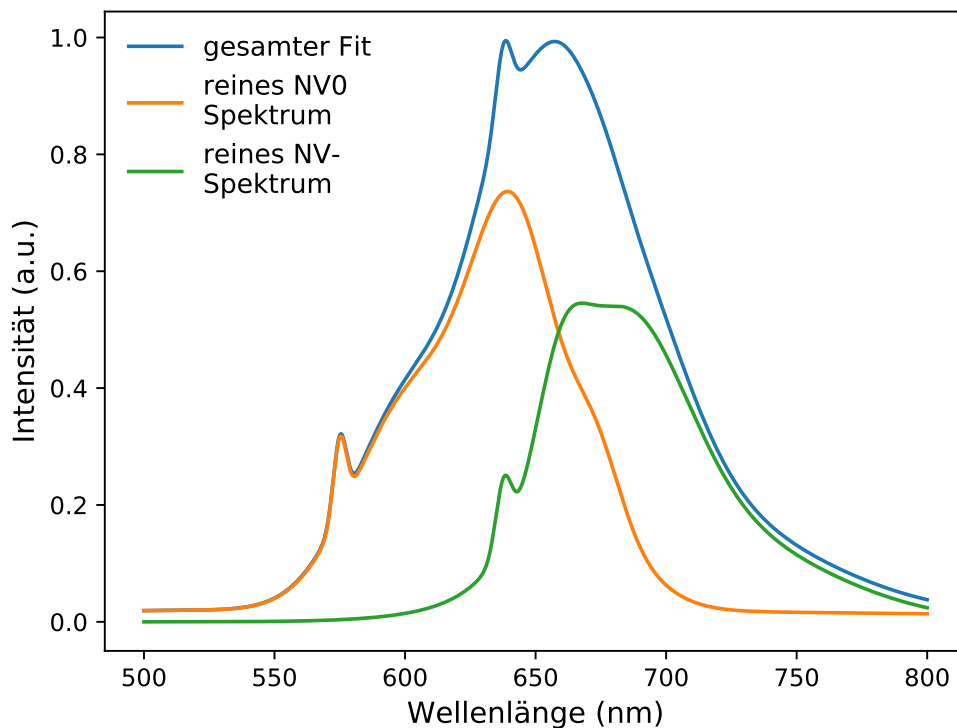


Abbildung 2.9: Beispielhafte Fitfunktion eines  $NV^-$ - und  $NV^0$ -Spektrums (blau), ein reines  $NV^-$ -Spektrum (grün) und ein reines  $NV^0$ -Spektrum (orange)

## 2.5 Tscherenkow Strahlung

Bewegt sich ein geladenes Teilchen in einem dielektrischen Material mit einer größeren Geschwindigkeit als der Lichtgeschwindigkeit (Phasengeschwindigkeit) in diesem Material, entsteht elektromagnetische, größtenteils ultraviolette Strahlung [58]. Man nennt

dieses Licht Tscherenkow Strahlung.

Die spektrale Verteilung der Strahlung ist durch die Frank-Tamm-Gleichung (Gleichung 2.4 [59]) gegeben. Durch mehrere Approximationen erhält man für den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, dass die Energie, die von einer bestimmten Wellenlänge ausgesendet wird, etwa proportional zum Quadrat der Kreisfrequenz ist.

$$\frac{d^2 E}{dx d\omega} = \frac{q^2}{4\pi} \mu(\omega) \omega \left( 1 - \frac{c^2}{v^2 n^2(\omega)} \right) \Rightarrow E \propto \omega^2 \quad (2.4)$$

Da Tscherenkow Strahlung nur entsteht, wenn das geladene Teilchen schneller ist als die Lichtgeschwindigkeit im jeweiligen Material, existiert eine material- und massenabhängige Mindestenergie, die ein Teilchen haben muss, um Tscherenkow Strahlung auszusenden. In Gleichung 2.5 wurde diese Mindestenergie für den Fall von Elektronen in Diamant berechnet ( $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg,  $n = 2,42$ ). Auch experimentell lässt sich Tscherenkow Strahlung in Diamant nachweisen, etwa bei Wellenlängen zwischen 260 nm und 450 nm bei einer Elektronenenergie von 350 keV [60].

$$E = mc^2 \left( \frac{n}{\sqrt{n^2 - 1}} - 1 \right) = 8,04 \cdot 10^{-15} \text{ J} = 50,2 \text{ keV} \quad (2.5)$$

Tscherenkow Strahlung wird nicht in jede Richtung gleichermaßen ausgesendet, sondern nur unter einem bestimmten Winkel  $\theta$ . Dieser ist sowohl von der Geschwindigkeit des Teilchens als auch von dem Brechungsindex des Materials abhängig (siehe Gleichung 2.6 [61]).

$$\cos(\theta) = \frac{1}{n\beta} = \frac{c}{nv} \quad (2.6)$$

Tscherenkow-Strahlung findet Anwendung bei der medizinischen Bildgebung [62], in der Astrophysik, um die Energie und Richtung kosmischer Strahlung zu ermitteln [63], oder bei der Detektion von Neutrinos wie zB. dem Super-Kamioka Neutrino Detektion Experiment [64].

# Kapitel 3

## Messaufbau

### 3.1 Photolumineszenzmessung

Ein schematischer Messaufbau für die hier durchgeführte Photolumineszenzmessung ist in Abbildung 3.1 zu sehen

Der für alle Messungen, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, verwendete Diamant wurde mit dem HPHT Verfahren (vom englischen *high pressure high temperature*) hergestellt und anschließend bei 900°C im Vakuum mit  $2 \cdot 10^{18}$  Elektronen pro Quadratcentimeter bestrahlt. Er enthält etwa 3 ppm NV-Zentren und 30 ppm P1-Zentren (ein Zentrum aus einem einzelnen substitutionellem Stickstoffatom), was an einem im gleichen Zuge hergestellten Stein mithilfe von Elektronenspinresonanz-Untersuchungen gemessen wurde. Beim Aufnehmen des Photolumineszenzspektrums dieser Diamantpro-

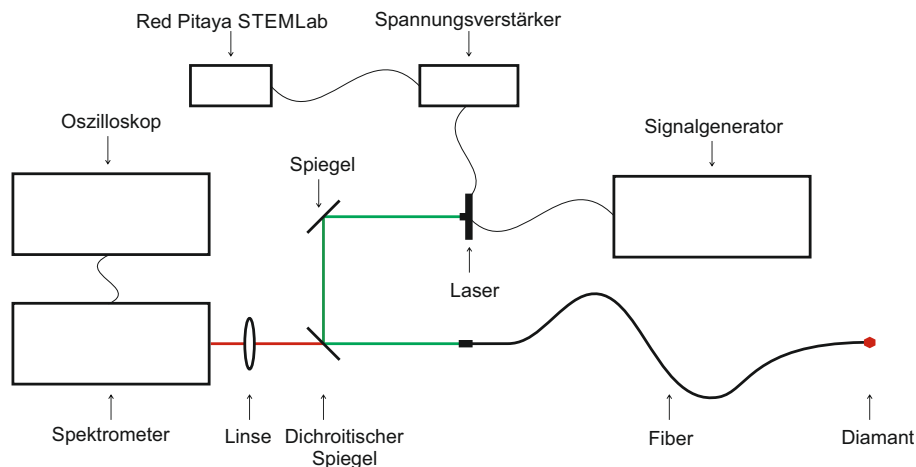


Abbildung 3.1: Schematischer Messaufbau der Photolumineszenzmessung

be, wird sie durch eine grüne 520 nm Laserdiode mit ca. 80 mW optisch angeregt. Der Laserstrahl wird von einem Spiegel und einem dichroitischen Spiegel, der Wellenlängen unter ca. 530 nm reflektiert und Wellenlängen, die darüber liegen, durchlässt, in eine 20 m lange Multimode-Fiber von Thorlabs (FP400URT) mit 400 µm Kerndurchmesser und einer numerischen Apertur von 0.5 gelenkt, an deren Ende der Diamant mit

Epoxidharz (F120 von Thorlabs) angeklebt wurde. Das vom Diamanten ausgesendete Photolumineszenzsignal wird wiederum über die Fiber zum dichroitischen Spiegel gelenkt, welcher die Wellenlängen über 530 nm zu einer Linse durchlässt, welche das Licht in den Monochromator SpectraPro<sup>I</sup> -500 von der Firma Acton Research Corporation führt. Das wellenlängenaufgelöste Lichtsignal kommt schlussendlich zu einem Photomultiplier (R928 von Hamamatsu), dessen elektrisches Signal daraufhin von einem Oszilloskop verarbeitet wird.

Die Laserdiode wird von einem Signalgenerator (33500B von Keysight) gepulst und von einem Red Pitaya STEMLab 125-14 und einem zwischengeschalteten Spannungsverstärker mit Spannung versorgt.

Der Red Pitaya STEMLab 125-14 ist ein für Steuer- und Messanwendungen gedachter Einplatinencomputer und kann damit eine kostengünstige Alternative zu zahlreichen Geräten wie einem Oszilloskop oder einem Signalgenerator darstellen. Er ist mit jeweils 2 HF-Eingängen und Ausgängen mit einer Abtastrate von  $125 \frac{MS}{s}$  ausgestattet. Die Eingänge decken einen Bereich von  $-20 \text{ V}$  bis  $+20 \text{ V}$  ab, während die Ausgänge  $-1 \text{ V}$  bis  $+1 \text{ V}$  ausgeben können. Es sind jeweils SMA-Stecker verbaut.

Wie in allen spektralen Messungen in dieser Arbeit wurden bei den aufgenommenen Spektren jeweils die Effizienzkurven des Photomultipliers und des Gitters des Monochromators kompensiert. Auch wurde die Wellenlängenskala anhand der ZPLs der NV-Zentren korrigiert.

## 3.2 Kathodolumineszenzmessung

In Abbildung 3.2 ist der schematische Messaufbau der Kathodolumineszenzmessung zu sehen.

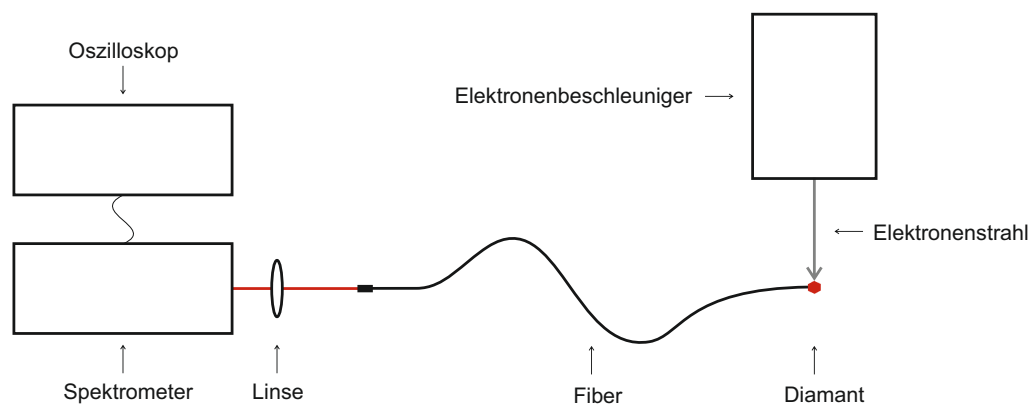


Abbildung 3.2: Schematischer Messaufbau der Kathodolumineszenzmessung

Der von einem Elektronenbeschleuniger produzierte Elektronenstrahl trifft auf den Diamanten, welcher daraufhin das Lumineszenzsignal aussendet, welches über die Fiber und durch eine Linse zum Monochromator und schließlich zum Photomultiplier transportiert wird. Der Monochromator, der Photomultiplier und das Oszilloskop sind dabei die gleich-

chen wie schon bei der Photolumineszenzmessung. Auch die Fiber ist bei jeder Messung dieselbe.

Der verwendete Elektronenbeschleuniger ist ein 10 MeV Linearbeschleuniger (ELEKTRONIKA U-003 von der Firma Toriy Company). Sein schematischer Aufbau wird in Abbildung 3.3 gezeigt.

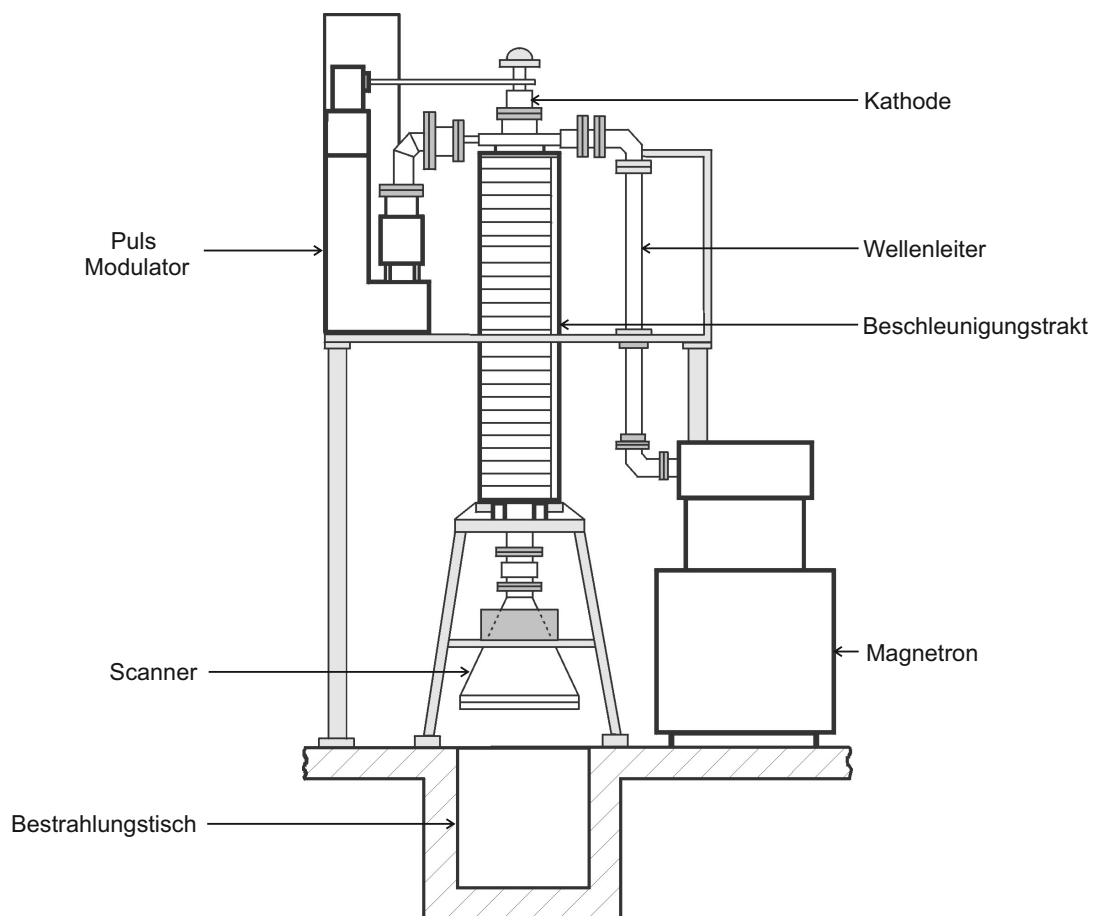


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des ELEKTRONIKA Elektronenbeschleunigers, Abbildung erstellt von Dr. Wolfgang Knolle

Der Elektronenbeschleuniger beruht auf dem Wanderwellenprinzip. Das heißt, dass die hochfrequente elektromagnetische Welle am Ende der Beschleunigungseinheit zerstört und nicht wie beim Stehwellenprinzip reflektiert wird. Die Elektronen werden hier von der elektromagnetischen Welle bzw. der elektrischen Feldkomponente, die parallel zur Ausbreitungsrichtung steht, mitgetragen und somit beschleunigt.

Da der Beschleuniger bei 10 MeV betrieben wurde, reicht die Energie aus, um Tscherenkow-Strahlung in Diamant zu verursachen (siehe Abschnitt 2.5). Um also die Halbwertsbrei-

### 3.3. KATHODOLUMINESZENZMESSUNG MITHILFE EINES RED PITAYA STEMLABS17

ten der 3 in dieser Arbeit verwendeten unterschiedlich langen Elektronenpulse zu ermitteln, wurde von jedem Puls jeweils der zeitliche Verlauf des optischen Signals bei 500 nm unter Elektronenbestrahlung gemessen, da bei dieser Wellenlänge ein Signal der Tscherenkow-Strahlung zu beobachten war, aber die NV-Zentren des Diamants noch keine Lumineszenz abstrahlen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

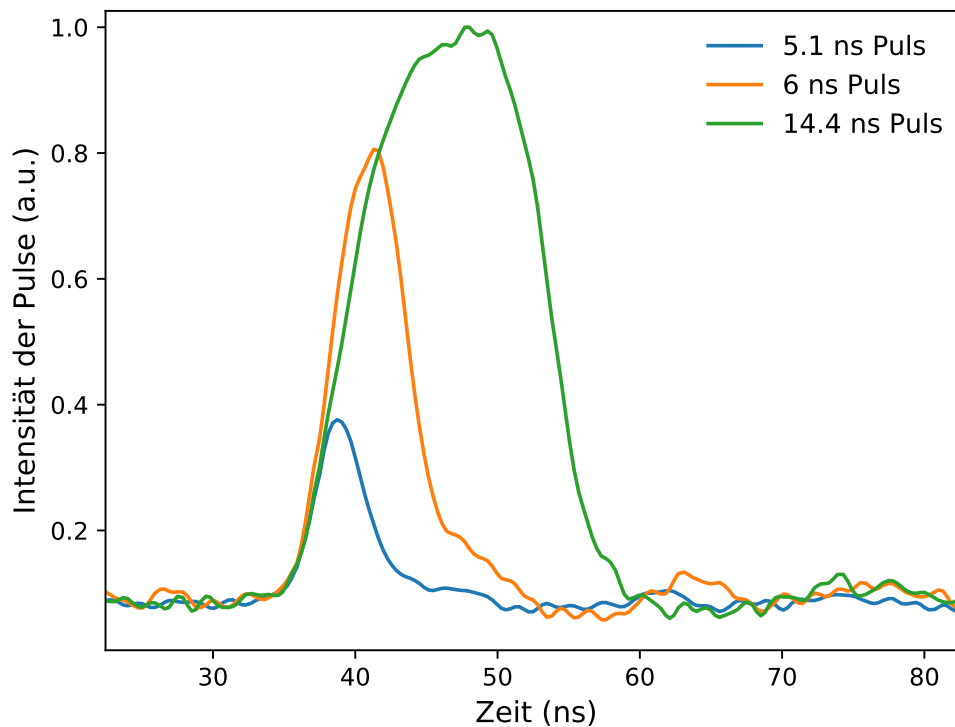


Abbildung 3.4: Elektronenpulse aufgenommen bei 500 nm. 5,1 ns Puls aufgenommen bei 18,5 Gy, 6 ns Puls bei 44,8 Gy und 14,4 ns Puls bei 81,7 Gy.

Die anhand dieser Zeitverläufe abgeschätzten Halbwertsbreiten der Elektronenpulse betragen 5,1 ns für den kürzesten Puls, 6 ns für den mittellangen Puls und 14,4 ns für den längsten Puls.

### 3.3 Kathodolumineszenzmessung mithilfe eines Red Pitaya STEMLabs

Um zu testen, ob es eine Möglichkeit gibt, mit einfachen Mitteln anhand der Lumineszenz von NV-Zentren die Dosis eines Elektronenstrahls abschätzen zu können, wurde in diesem Teil der Messungen die Gesamtintensität des wie schon in 3.2 produzierten Lumineszenzsignals über eine Linse und einen ND-Filter in einer Photodiode aufgenommen und anschließend mithilfe des Red Pitaya STEMLab ausgelesen. Der verwendete ND-Filter ist von der Firma Thorlabs (NDUV202B) und hat eine Neutradichte von 0,2. Die hier eingesetzte Photodiode ist vom Typ FND-100Q Diode und ebenfalls von Thorlabs.

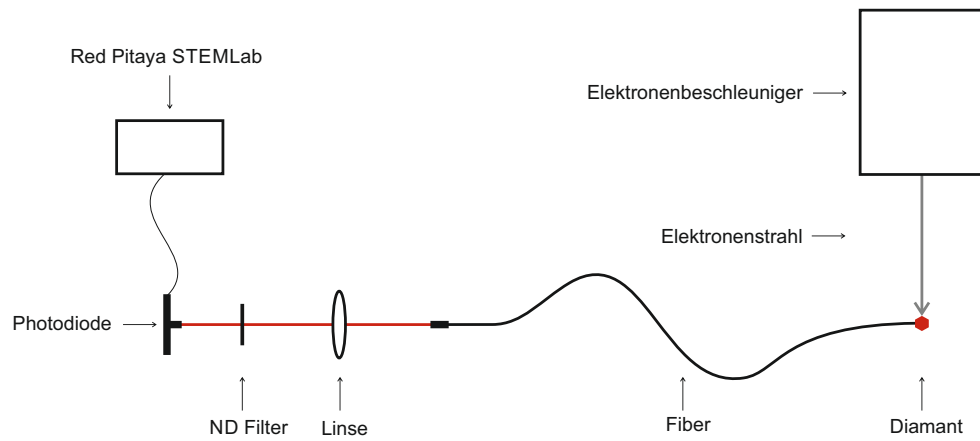


Abbildung 3.5: Schematischer Messaufbau der Lumineszenzmessung mithilfe des Red Pitaya STEMLabs

Der entsprechende Versuchsaufbau für diese Messung ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt.



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Photolumineszenzmessung

Das wie in 3.1 beschrieben gemessene Photolumineszenzspektrum ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Bei 637 nm gibt es einen Peak, welcher der ZPL des  $NV^-$ -Zentrums entspricht.

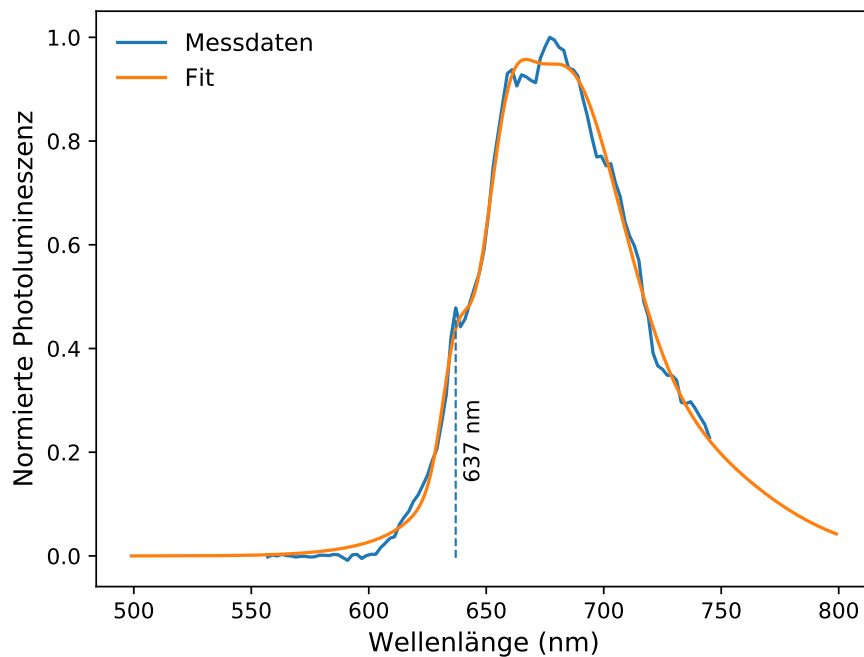


Abbildung 4.1: Photolumineszenzspektrum der Diamantprobe mit der angepassten Fitfunktion bestehend aus 4 Gaußfunktionen für eine ZPL und 3 Phononenseitenbande. Zu sehen sind die ZPL des  $NV^-$ -Zentrums und dessen Phononenseitenbande, aber keine ZPL des  $NV^0$ -Zentrums.

Auch die Phononenseitenbande mit einem Maximum bei ca. 678 nm ist vorhanden. Eine ZPL des  $NV^0$ -Zentrums bei 575 nm ist jedoch nicht zu verzeichnen. Das Photolumineszenzspektrum ist also ein reines  $NV^-$ -Spektrum.

Außerdem in Abbildung 4.1 dargestellt, ist die wie in Abschnitt 2.4 beschrieben an die

Messdaten angepasste reine  $NV^-$  Fitfunktion (Gleichung 2.1).

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese angefitzte Funktion als Normspektrum für die Form des reinen  $NV^-$ -Spektrums verwendet.

## 4.2 Kathodolumineszenzmessung

### 4.2.1 Dosisabhängigkeit der Kathodolumineszenz

Die in diesem Abschnitt gezeigten Spektren wurden alle zu dem Zeitpunkt aufgenommen, an dem das Spektrum am intensivsten war.

Sowohl mit dem 6 ns als auch mit dem 14,4 ns Puls wurden für verschiedene Dosen des Elektronenstahls Kathodolumineszenzspektren aufgenommen, welche in Abbildung 4.2 zu sehen sind.

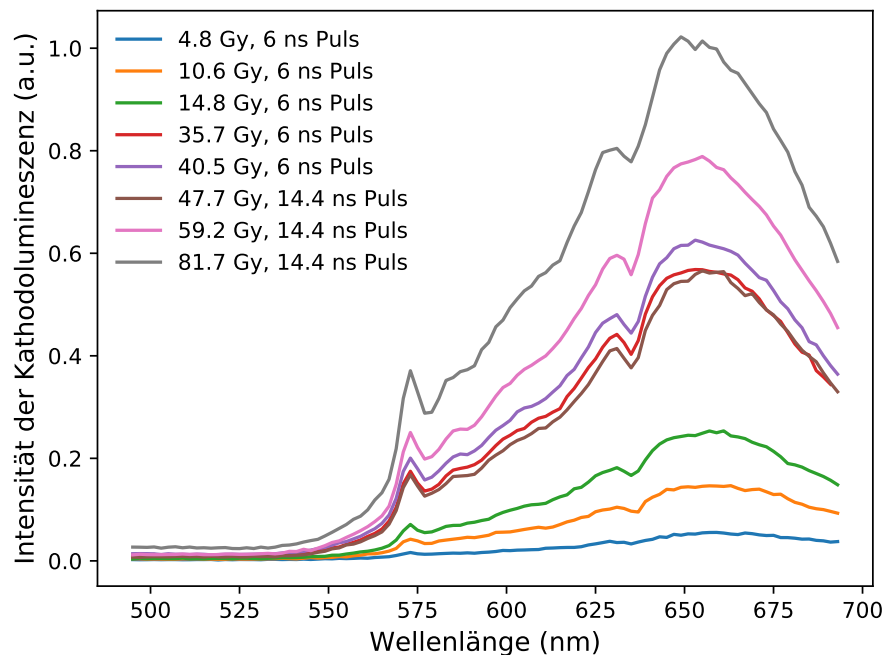


Abbildung 4.2: Kathodolumineszenzspektren bei verschiedenen Elektronenpulsen

Die Dosis beeinflusst dabei hauptsächlich die Intensität und weniger die Form des Spektrums, wie sich in Abbildung 4.3 erkennen lässt, in der alle Spektren jeweils auf deren Maximum normiert wurden. Dabei lassen sich kaum Unterschiede in der Form des Spektrums in Abhängigkeit der Dosis erkennen. Lediglich die Kurve, die bei der geringsten Dosis (4,5 Gy) aufgenommen wurde, weicht auffällig von den anderen ab, was daran liegen kann, dass bei diesem Spektrum das Verhältnis zwischen Signal und Rauschen am geringsten ist.

Der direkte Vergleich von Kathodolumineszenz (6 ns Puls, 40,4 Gy) und Photolumineszenz (Abbildung 4.4) zeigt, dass, anders als bei der Photolumineszenz, beim Kathodolumineszenzspektrum die ZPL bei 575 nm und die Phonenseitenbande des  $NV^0$ -Zentrums

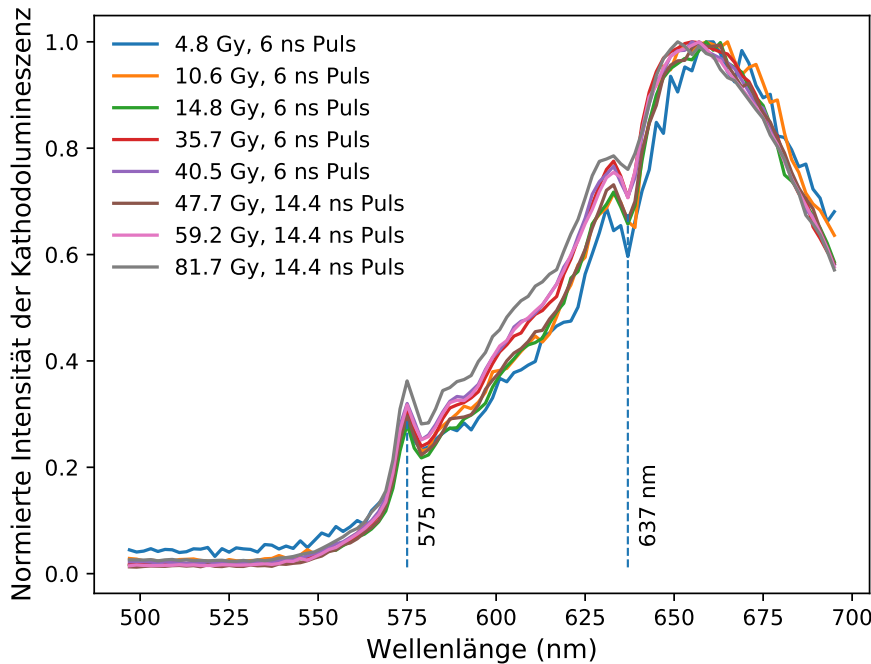


Abbildung 4.3: Kathodolumineszenzspektren bei verschiedenen Elektronenpulsen, normiert auf das Maximum des jeweiligen Spektrums

vorhanden sind, was abermals die Veröffentlichung von Solà-Garcia et al. [37] unterstützt, in welcher herausgefunden wurde, dass  $NV^-$ -Zentren durch Einstrahlung von Elektronen durch Ionisation in  $NV^0$ -Zentren umgewandelt werden. Des Weiteren ist erkennbar, dass bei 637 nm kein Peak der ZPL des  $NV^-$ -Zentrums zu sehen ist, sondern vielmehr ein Minimum, welches auf der Phononeseitenbande liegt. Bis auf die Besonderheit der negativen ZPL scheint im Messsignal jedoch das Spektrum bzw. die Phononeseitenbande des  $NV^-$ -Zentrums vorhanden zu sein, da das Maximum des Spektrums bei zu großen Wellenlängen liegt, um ein reines  $NV^0$ -Spektrum zu sein (Vergleich Abbildungen 4.4 und 2.4). In einem Kathodolumineszenzspektrum sollte jedoch kein  $NV^-$ -Signal zu finden sein. Da Kathodolumineszenzmessungen an  $NV$ -Zentren in Diamant bisher maximal mit einer Elektronenenergie von 300 keV durchgeführt wurden [13, 65], ist dieses abweichende Verhalten höchstwahrscheinlich auf die hier mehr als 30 mal höhere Elektronenenergie von 10 MeV zurückzuführen. Beispielsweise könnten vom Elektronenstrahl nicht ionisierte  $NV^-$ -Zentren durch von den Elektronen verursachte Phononen angeregt werden.

Bei dem Minimum bei 637 nm handelt es sich nicht um eine fehlende sondern um eine invertierte ZPL, was auf ein Absorptionsverhalten hindeutet. Es wird vermutet, dass die  $NV^-$ -Zentren, ähnlich wie in [66] beobachtet, die von den  $NV^0$ -Zentren ausgesandte Lumineszenz wieder absorbieren, da sich das Kathodolumineszenzspektrum des  $NV^0$ -Zentrums mit der ZPL des  $NV^-$ -Zentrums und teilweise mit dem  $NV^-$ -Absorptionsband überlagert.

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, ist es über 2 Normspektren möglich eine Fitfunktion (Gleichung 2.3) an ein gemischtes  $NV$ -Spektrum anzupassen. Für das  $NV^-$ -

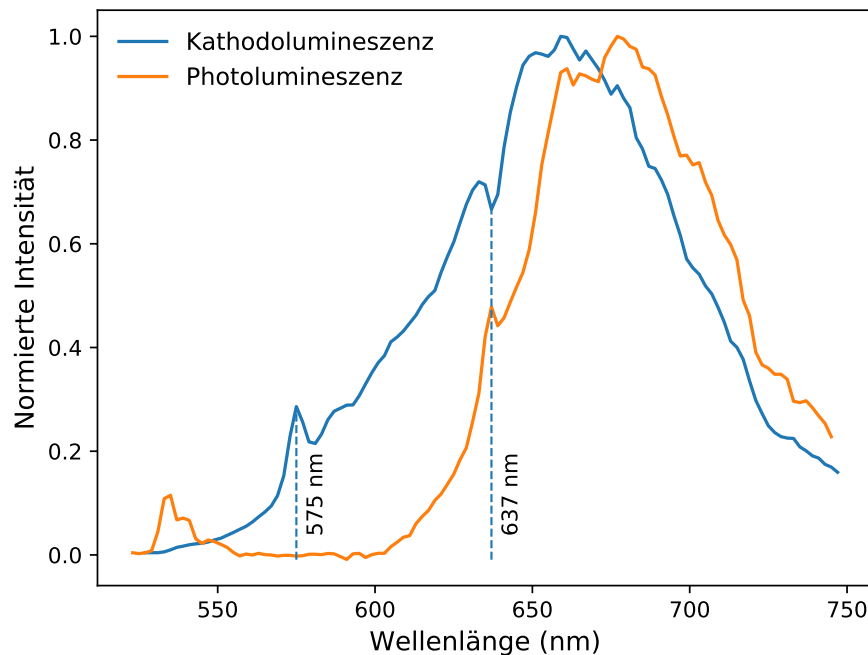


Abbildung 4.4: Vergleich der Photolumineszenz- mit der Kathodolumineszenzmessung mit dem 6 ns Puls bei 40,4 Gy. Die beiden Kurven wurden jeweils auf das Maximum des Kathodolumineszenzspektrums normiert.

Zentrum kann das in Abschnitt 4.1 erhaltene Photolumineszenzspektrum als Normspektrum verwendet werden, wobei aufgrund der Besonderheit der inversen  $NV^-$ -ZPL zusätzlich zum Skalierungsfaktor auch die Höhe und Breite der ZPL als freie Fitparameter verwendet werden. Anhand eines Kathodolumineszenzspektrums wurde die Form des  $NV^0$ -Normspektrums ermittelt, indem eine Summe aus Gleichung 2.2 (reines  $NV^0$ -Spektrum) und dem  $NV^-$ -Normspektrum mit Skalierungsfaktor an das Beispielspektrum angepasst wurde. Das Ergebnis dieses Fits ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die grüne und die rote Kurve stellen dabei jedoch nicht die  $NV^0$  und  $NV^-$  Normspektren dar, sondern die effektiv vom  $NV^-$ - bzw. vom  $NV^0$ -Zentrum ausgesendete Lumineszenz. Da  $NV^0$ -Lumineszenz bei 637 nm von  $NV^-$ -Zentren absorbiert wird, ist der Absorptions-Dip in dieser Darstellung bei der  $NV^0$ -Lumineszenz zu sehen, während für das  $NV^-$ -Zentrum eine mit dem Skalierungsfaktor multiplizierte und nicht invertierte ZPL wie in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die Summe der beiden einzelnen Lumineszenzen entspricht der Gesamtlumineszenz. Dabei wurde angenommen, dass die gesamte  $NV^0$ -Lumineszenz, welche von den  $NV^-$ -Zentren absorbiert wird, wieder von den  $NV^-$ -Zentren als Lumineszenz ausgesendet wird.

Anhand der beiden wie beschrieben ermittelten Normspektren kann man nun jeweils den  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Anteil voneinander trennen. Um das Verhältnis der Anteile von  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Zentren anhand der Kathodolumineszenz bestimmen zu können, wurden von jedem Spektrum das skalierte  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Normspektrum integriert und das Verhältnis aus den beiden in Abbildung 4.6 dargestellt.

Mit steigender Dosis ist tendenziell auch ein Anstieg des Verhältnisses von  $NV^0$  zu

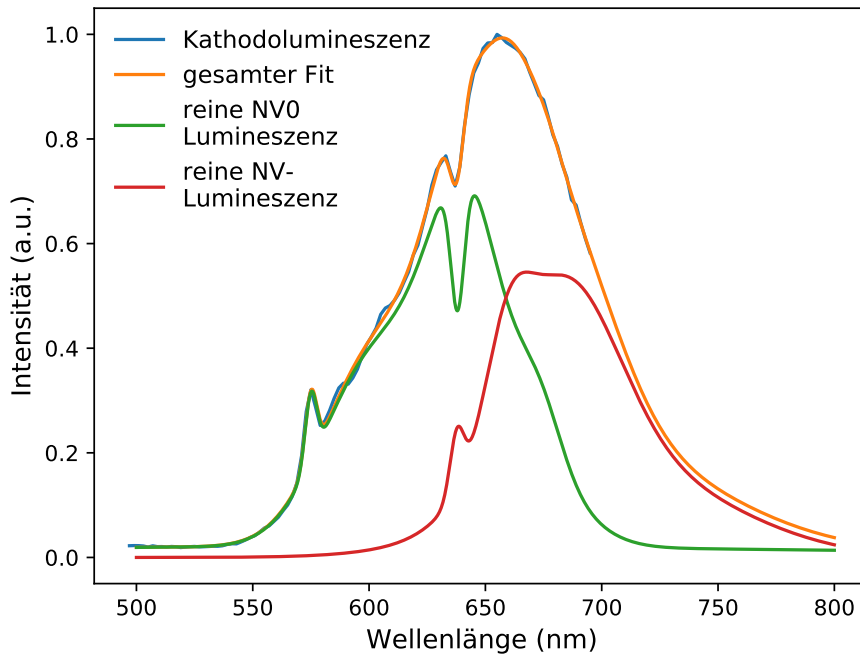


Abbildung 4.5: Lumineszenzspektrum (6 ns Puls, 14,8 Gy) mit angepasster Fitfunktion (Gleichung 2.3)

NV<sup>-</sup> zu beobachten. Die Art der Abhängigkeit könnte zum Beispiel linear oder ein Sättigungsverhalten sein. Die steigende Tendenz des NV<sup>0</sup> zu NV<sup>-</sup> Verhältnisses könnte durch eine zunehmende Ionisierung von NV<sup>-</sup>-Zentren durch den Elektronenstrahl erklärt werden und bestätigt die Tendenz, die bereits in der Veröffentlichung von Solà-Garcia et al. [37] gefunden wurde, in welcher festgestellt wurde, dass die NV<sup>0</sup> Population eines NV-Ensembles mit der Anzahl der eingestrahlten Elektronen zunimmt. Bei jeder gemessenen Dosis ist der Anteil der NV<sup>0</sup>-Zentren an der Kathodolumineszenz größer als der Anteil der NV<sup>-</sup>-Zentren. Es ist hier allerdings zu beachten, dass die ermittelten Verhältnisse stark von den eigentlich vorhandenen Verhältnissen abweichen können, da für das NV<sup>0</sup>-Normspektrum ein Fit mit 23 freien Parametern durchgeführt wurde. Bei einer solch hohen Anzahl an freien Parametern kann es auch möglich sein mit unterschiedlichen Kombinationen der Parameter einen passenden Fit zu erhalten, wobei dabei die Form der Normspektren und damit das Verhältnis aus NV<sup>0</sup> und NV<sup>-</sup> beeinflusst werden kann. Mögliche Erklärungen für den Sprung zwischen den Datenpunkten, die mit dem 6 ns Elektronenpuls aufgenommen wurden, und denen, die mit dem 14,4 ns Puls aufgenommen wurden, könnten die unterschiedlichen Pulsdauern sein, oder dass die beiden Datenreihen jeweils bei unterschiedlichen Zeiten gemessen wurden, nämlich während des Maximums der Kathodolumineszenz.

Um das Verhalten der Kathodolumineszenz an den ZPLs zu untersuchen, wurde jeweils die aus den Fits ermittelte Intensität der NV<sup>0</sup> ZPL (Abbildung 4.8) und der Betrag der Intensität der NV<sup>-</sup> ZPL (Abbildung 4.7) dargestellt.

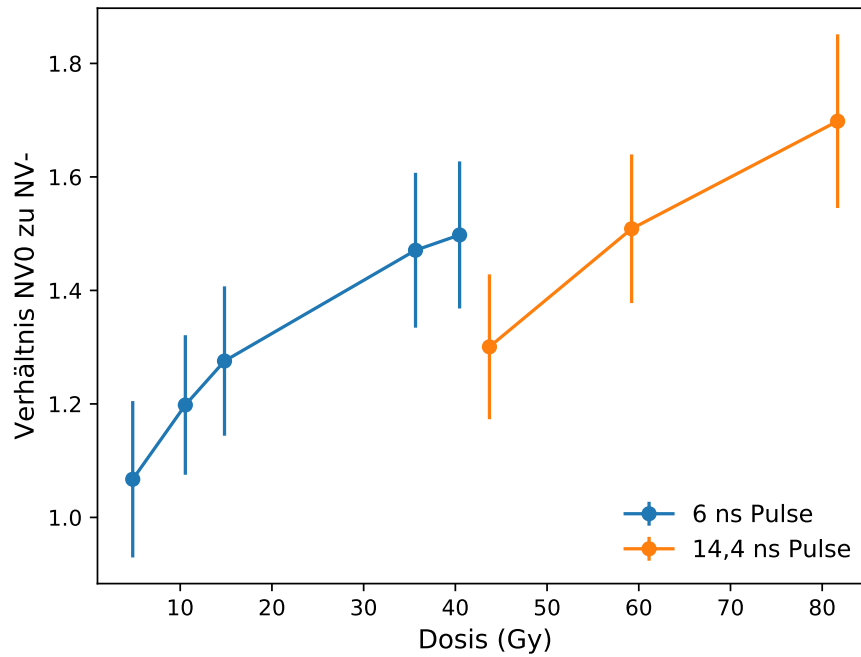


Abbildung 4.6: Verhältnis der NV-Anteile in Abhängigkeit der Dosis des Elektronenstrahls

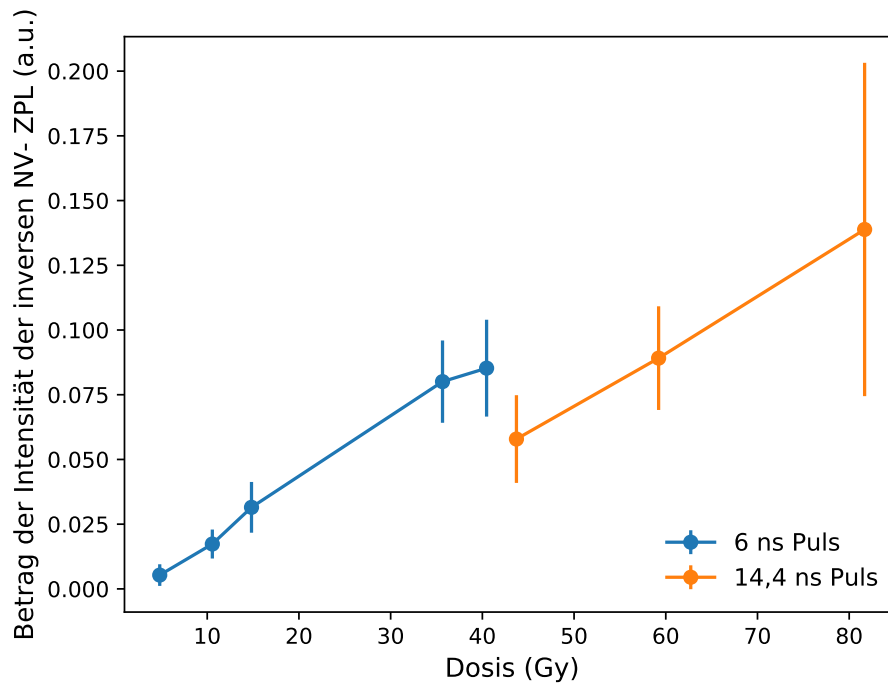


Abbildung 4.7: Betrag der durch die Fits ermittelten Intensität der NV<sup>-</sup> ZPL in Abhängigkeit der Dosis des Elektronenstrahls

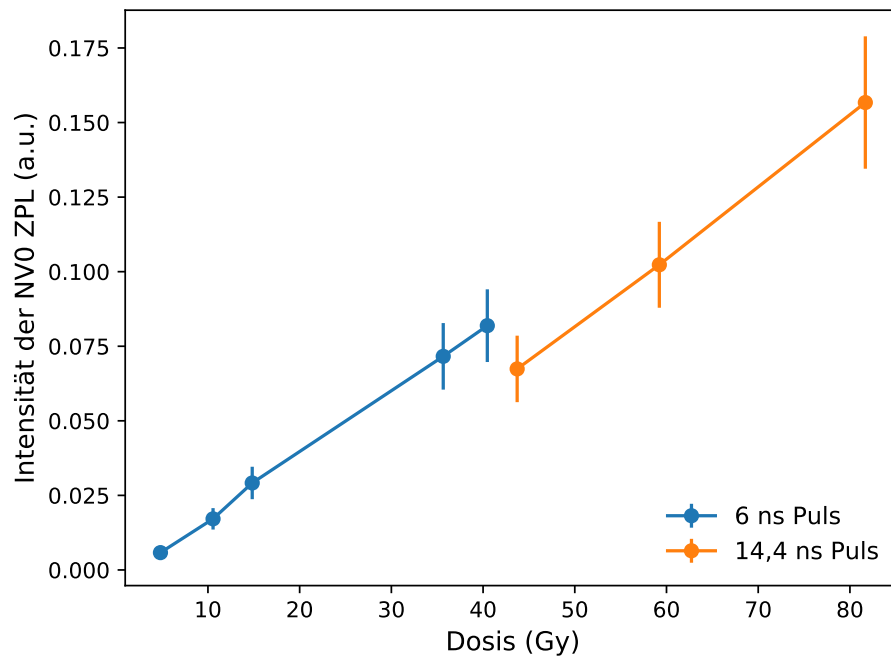


Abbildung 4.8: Durch die Fits ermittelte Intensität der  $NV^0$  ZPL in Abhängigkeit der Dosis des Elektronenstrahls

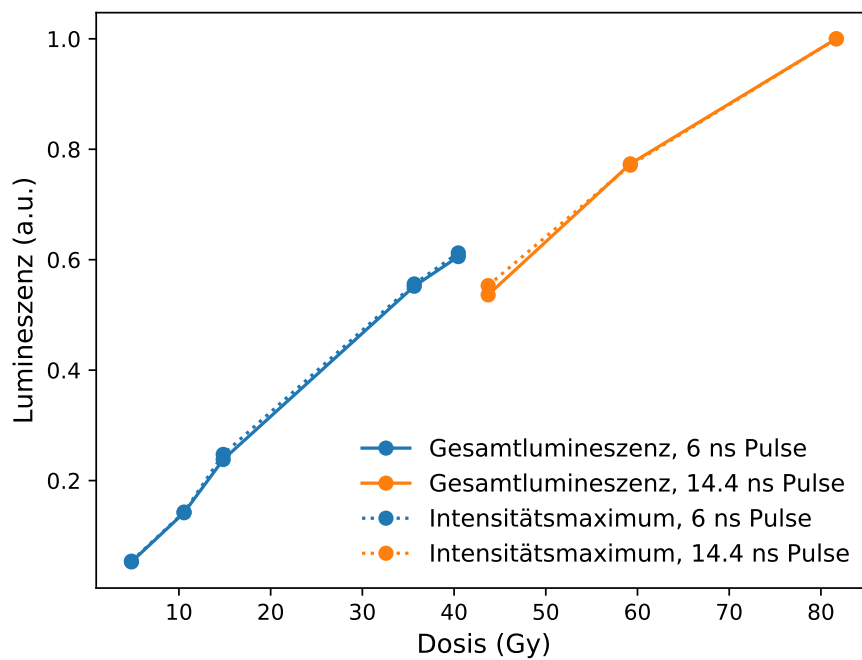


Abbildung 4.9: Die integrierte Gesamtlumineszenz und die Intensitätsmaxima der Kathodolumineszenzspektren in Abhängigkeit der Elektronenstrahldosis

Beide Intensitäten steigen mit höherer Dosis an. Die Art des Anstieges ist dabei sehr ähnlich und besonders bei der  $NV^0$  ZPL linear. In beiden Fällen ist jedoch ein Sprung zwischen den Messwerten, die mithilfe des 6 ns Puls aufgenommen wurden, und denjenigen, die mit dem 14,4 ns Puls aufgenommen wurden, zu verzeichnen. Dieser Effekt könnte auf eine zusätzliche Abhängigkeit der Kathodolumineszenz von der Länge des Elektronenpulses hindeuten oder wird lediglich von der Ungenauigkeit der Dosiswerte oder von einer eventuellen Änderung der Elektronenpulsform in Abhängigkeit der Dosis verursacht. Die Kathodolumineszenzspektren wurden des Weiteren jeweils integriert und in Abbildung 4.9 in Abhängigkeit von der Dosis dargestellt. Außerdem sind die dosisabhängigen Maxima der Spektren in Abbildung 4.9 zu sehen.

Die Verläufe der Datenpunkte sind weitestgehend identisch und wie schon bei den Intensitäten der ZPLs ist eine Zunahme der Gesamtintensität bzw. des Intensitätsmaximums mit steigender Dosis zu verzeichnen. Der Sprung zwischen den Daten der beiden unterschiedlich langen Pulse ist ebenfalls zu beobachten. Anders als bei den Intensitäten in den Abbildungen 4.7 und 4.8 könnte man in Abbildung 4.9 jedoch auch ein Sättigungsverhalten oder zumindest ein nicht lineares Verhalten der dargestellten Größen in Abhängigkeit der Dosis des Elektronenstrahls vermuten.

#### 4.2.2 Zeitverhalten der Kathodolumineszenz

Um das zeitliche Verhalten der Kathodolumineszenz besser charakterisieren zu können, wurden in Abbildung 4.10 (links) die mithilfe des 6 ns Pulses bei 40,5 Gy aufgenommenen Spektren zu verschiedenen Zeiten abgebildet. Der Zeitpunkt  $t = 0$  entspricht dabei einem Zeitpunkt in der Nähe des Intensitätsmaximums des Signals.

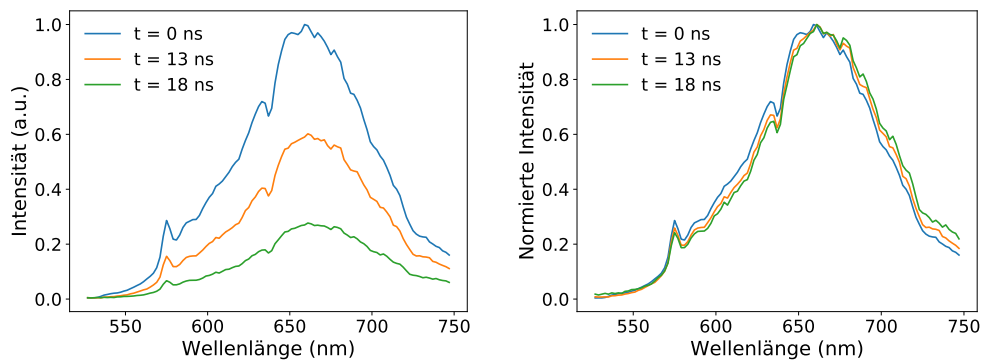


Abbildung 4.10: Kathodolumineszenzspektren aufgenommen mit dem 6 ns Puls und 40,4 Gy zu 3 verschiedenen Zeiten. Die Linke Abbildung zeigt die unnormierten und die rechte Abbildung die jeweils auf das Maximum der intensivsten Kurve normierten Spektren.  $t = 0$  wurde dabei ungefähr auf das Intensitätsmaximum des Spektrums gelegt.

Wie schon die Dosis des Elektronenpulses (siehe Abbildung 4.2) scheint der Zeitpunkt der Aufnahme hauptsächlich auf die Intensität und weniger auf die Form des Spektrums einen Einfluss zu haben. Bei genauerer Betrachtung, beispielsweise durch Normierung der Spektren auf dessen jeweiliges Maximum wie in Abbildung 4.10 (rechts), zeigt sich, dass sich zu späteren Zeitpunkten das Spektrum leicht zu höheren Wellenlängen hin verschiebt, was auf einen größeren Anteil von  $NV^-$  Lumineszenz an der Gesamtlumineszenz zu späteren Zeitpunkten hindeutet. Passt man jeweils eine Fitfunktion (Gleichung 2.3) an die 3 Spektren an und ermittelt darüber das Verhältnis der  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Anteile



an der Kathodolumineszenz, so erhält man für das Spektrum bei  $t = 0$  ein Verhältnis von  $1,17 \pm 0,01$ , bei  $t = 13$  ns  $0,97 \pm 0,01$  und bei  $t = 18$  ns  $0,86 \pm 0,01$ . Innerhalb von 18 ns hat sich laut dieser Rechnung das  $NV^0$ - zu  $NV^-$ -Verhältnis also um ca. 27% verringert.

Da die Lebensdauer des  $NV^0$ -Zentrums mit etwa 19 ns bis 30 ns [67–69] größer ist als die des  $NV^-$ -Zentrums (etwa 8 ns [70] bis 11 ns [71]), ist es unwahrscheinlich, dass hier  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Zentren lediglich zur gleichen Zeit durch die Elektronen angeregt werden und daraufhin strahlend relaxieren, da in diesem Fall der  $NV^0$  Anteil an der Kathodolumineszenz zu späteren Zeitpunkten größer sein sollte als bei  $t = 0$ . Denkbar wäre hingegen, dass eine eventuelle Anregung der  $NV^-$ -Zentren durch die Phononen, die durch die Elektronenbestrahlung des Diamanten entstehen könnten, die Lumineszenz der  $NV^-$ -Zentren zeitlich verlängert.

Der zeitliche Verlauf der Intensität der Lumineszenz ist in Abbildung 4.11 exemplarisch für 4 Wellenlängen auf ihr jeweiliges Maximum normiert dargestellt. Die Kurven wurden jeweils mithilfe des 5,1 ns Puls bei einer Dosis von 18,5 Gy aufgenommen und die Datenpunkte 64 mal gemittelt, um ein niedriges Verhältnis zwischen Rauschen und Signal zu erhalten. Die Wellenlänge 500 nm wurde hier ausgewählt, da dort noch keine Lumineszenz der NV-Zentren zu verzeichnen ist, sondern erwartet wird, dass das gemessene Signal vom Elektronenstrahl im Diamant ausgelöste Tscherenkow-Strahlung ist. Die übrigen 3 Wellenlängen, für die der zeitliche Intensitätsverlauf in Abbildung 4.11 dargestellt ist, entsprechen den ZPLs der beiden NV-Zentren und einer weiteren Stelle auf den Phononenseitenbanden von  $NV^0$  und  $NV^-$ .

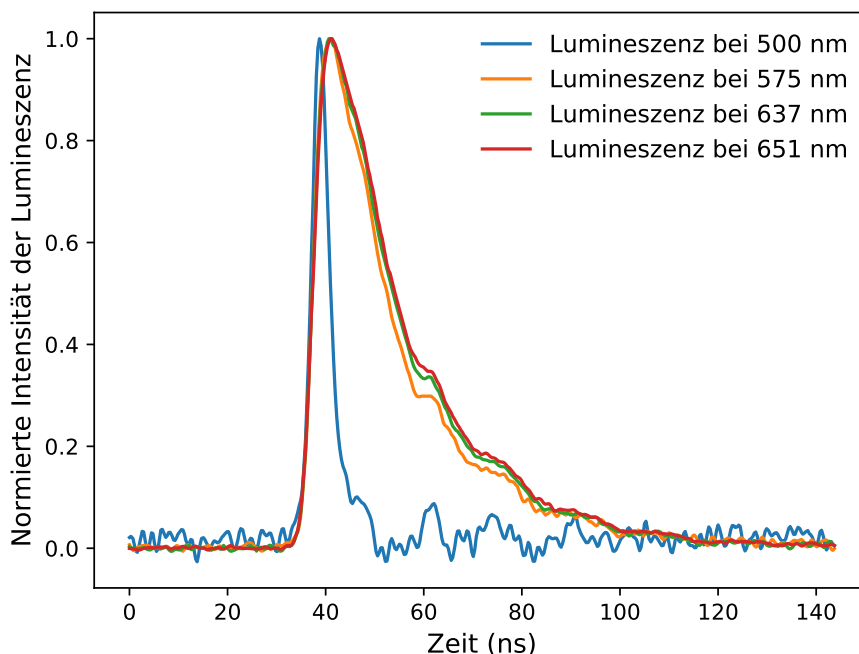


Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der normierten Lumineszenzintensität an verschiedenen Stellen im Spektrum, gemessen mit dem 5,1 ns Puls bei 18,5 Gy

Die Messung an der Wellenlänge 500 nm weicht am stärksten von den restlichen Kurven

ab. Die Halbwertsbreite des Lumineszenzpulses ist mit etwa 5,1 ns für die 500 nm Kurve deutlich geringer als die Halbwertsbreiten der anderen 3 Kurven, die ca. 16 ns bis 17 ns betragen. Der Wert von 5,1 ns ist zu erwarten, da die Halbwertsbreite der 3 verschiedenen langen Elektronenpulse durch die Tscherenkow-Strahlung bei dieser Wellenlänge abgeschätzt wurde und somit der hier angegebenen Elektronenpulslänge entsprechen muss.

Um die Zeitkonstanten der Lumineszenz zu ermitteln wurden die Zeitkurven in Abbildung 4.12 logarithmisch dargestellt und jeweils ein linearer Fit durchgeführt. Die Anstiege der angefitteten linearen Funktion, also die inversen Zeitkonstanten, sind bei den 575 nm, 637 nm und 651 nm Kurven fast identisch, der Anstieg der 500 nm Kurve weicht jedoch, wie zu erwarten war, stark von den anderen Werten ab. Die Zeitkonstanten der 575 nm, 637 nm und 651 nm Kurven befinden sich jeweils in der Größenordnung der aus der Literatur bekannten NV-Lebensdauern. Da die Zeitkonstante des Elektronenpulses deutlich geringer ist als die der anderen 3 Kurven, wurde die Anregungsdauer des Elektronenpulses bei der Ermittlung der Zeitkonstanten bei 575 nm, 637 nm und 651 nm vernachlässigt. Die durch die Fits ermittelten Werte sind in Tabelle 4.1 zu sehen.

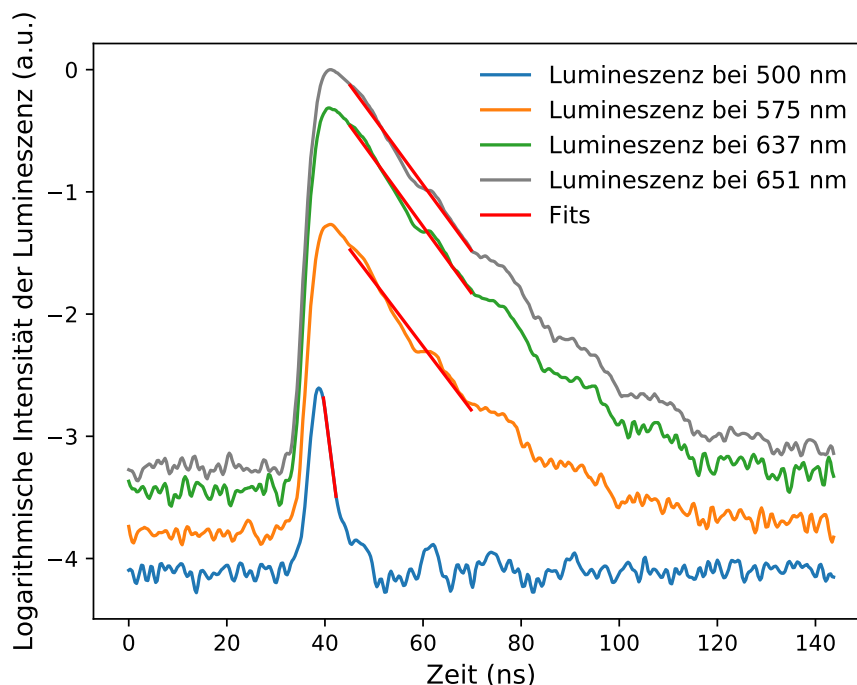


Abbildung 4.12: Logarithmische Darstellung der zeitlichen Intensitätsverläufe aus Abbildung 4.11 mit linearen Fits jeweils an die Anstiege und an den abfallenden Teil der Kurven

| Wellenlänge | Zeitkonstanten        |
|-------------|-----------------------|
| 500 nm      | 3,18 ns $\pm$ 0,01 ns |
| 575 nm      | 18,8 ns $\pm$ 0,02 ns |
| 637 nm      | 18,1 ns $\pm$ 0,01 ns |
| 651 nm      | 18,3 ns $\pm$ 0,01 ns |

Tabelle 4.1: Zeitkonstanten der Zeitkurven aus Abbildung 4.12

Da wie in 3.2 beschrieben die Elektronen hier genügend Energie haben, um Tscherenkow-Strahlung im Diamant zu verursachen, wurden verschieden dicke Aluminiumplatten zwischen Diamantprobe und Elektronenstrahl platziert, um eine Abschwächung der Energie der Elektronen herbeizuführen und damit eine eventuelle Veränderung im vorderen Teil des aufgenommenen Lumineszenzspektrum beobachten zu können, da der größte Teil der Tscherenkow-Strahlung wie in Abschnitt 2.5 beschrieben im ultravioletten Bereich beobachtbar ist. Die Messungen mit 0,5 mm, 10 mm und 15 mm dicken Aluminiumplatten sind in Abbildung 4.13 (links) zu sehen. Sie wurden mit dem 6 ns Puls bei 40,5 Gy aufgenommen.

Zu erkennen ist einerseits, dass die Gesamtintensität der Kathodolumineszenz mit steigender Dicke der Aluminiumplatte abnimmt, was auch daran liegt, dass die Aluminiumplatte nicht nur die Energie der Elektronen mindert, sondern auch die Dosis verringert. Andererseits ist im vorderen Teil des Spektrums, also dort, wo man Tscherenkow-Strahlung vermuten würde, eine relative Steigerung des optischen Signals zu verzeichnen. Deutlicher ist dies in Abbildung 4.13 (rechts) zu sehen, in der die Spektren jeweils auf ihr Maximum normiert wurden.

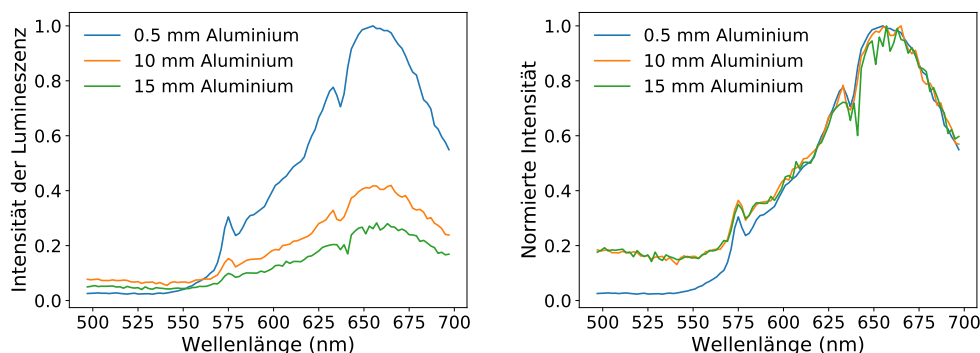


Abbildung 4.13: Unnormierte (links) und normierte (rechts) Messung der Kathodolumineszenzspektren mit verschieden dicken Aluminiumplatten zwischen Elektronenstrahl und Diamantprobe, aufgenommen mit dem 6 ns Puls bei 40,5 Gy

Die beiden Kurven, die mit der 10 mm und der 15 mm Aluminiumplatte aufgenommen wurden, zeigen bis zu Wellenlängen von ca. 590 nm im Vergleich zu der Messung mit einer 0,5 mm dicken Aluminiumplatte ein stärkeres optisches Signal, was auf eine höhere Tscherenkow-Strahlung hindeutet. Die Steigerung der Tscherenkow-Strahlung bei niedrigerer Elektronenenergie, könnte durch die Energieabhängigkeit des Winkels der Tscherenkow-Strahlung erklärt werden. Bei höherer Energie sollte die Tscherenkow-Strahlung zwar intensiver werden, jedoch kann es passieren, dass der Winkel der Strahlung so verändert wird, dass weniger Signal der Strahlung in die Fiber aufgenommen

und somit gemessen werden kann. Der restliche Teil des Spektrums behält unter dieser Änderung der Energie weitestgehend seine Form bei.

Stellt man das durchschnittliche optische Signal im vorderen Bereich (530 nm bis 540 nm), in dem noch keine NV-Lumineszenz zu erwarten ist, eines aufgenommenen Spektrums in Abhängigkeit der Elektronenstrahldosis dar wie in Abbildung 4.14, könnte man einen konkaven Zusammenhang zwischen der Intensität des optisches Signals (also der Tscherenkow Strahlung) und der Dosis des Elektronenstrahls vermuten.

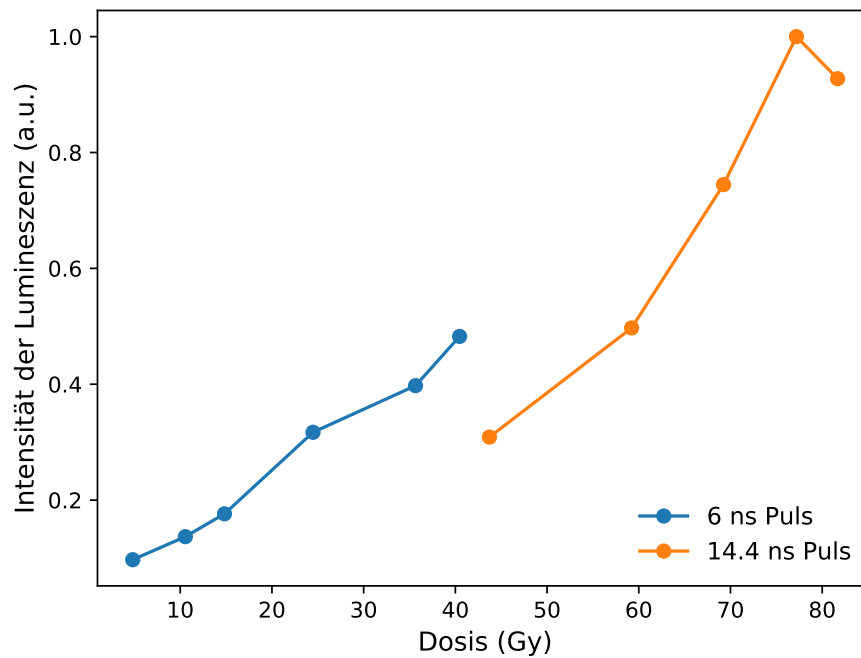


Abbildung 4.14: Durchschnittliches optisches Signal im Bereich von 530 nm bis 540 nm in Abhängigkeit von der Dosis des Elektronenstrahls, gemessen mit der 0,5 mm dicken Aluminiumplatte

Mit größeren Dosen des Elektronenstrahls wird auch die Tscherenkow Strahlung intensiver, was aufgrund der damit einhergehenden größeren Anzahl an Elektronen im Diamant plausibel erscheint. Auch hier ist ein Sprung zwischen den Datenpunkten, die mit dem 6 ns Puls aufgenommen wurden, und denen, die mit dem 14,4 ns Puls aufgenommen wurden, zu erkennen. Die Datenpunkte wurden mit der 0,5 mm dicken Aluminiumplatte aufgenommen.

### 4.3 Kathodolumineszenzmessung mithilfe eines Red Pitaya STEMLabs

Mit dem in 3.3 beschriebenen Messaufbau wurden mithilfe des 6 ns und des 14,4 ns Pulses bei verschiedenen Dosen des Elektronenstrahls und verschiedenen Anzahlen von Mittlungen der Messdaten (1 mal, 10 mal und 100 mal) der zeitliche Verlauf der Kathodolumineszenz aufgenommen. Die Ergebnisse der Messung für 100 Mittlungen sind in Abbildung 4.15 zu sehen. Der Übersicht halber wurden hier die Messungen mit dem 6 ns Puls rechts und die mit dem 14,4 ns Puls links dargestellt. Abgesehen davon, dass die Kurven, die bei niedrigeren Dosen aufgenommen wurden, wie zu erwarten weniger intensiv sind, lässt sich eine leichte zeitliche Verschiebung der Kurven, die mithilfe des 6 ns Elektronenstrahls aufgenommen wurden, gegenüber der anderen Kurven feststellen. Dies kann damit erklärt werden, dass die zwei verschieden langen Elektronenpulse zeitlich um ca. 10 ns zueinander verschoben sind (siehe Abbildung 3.4).

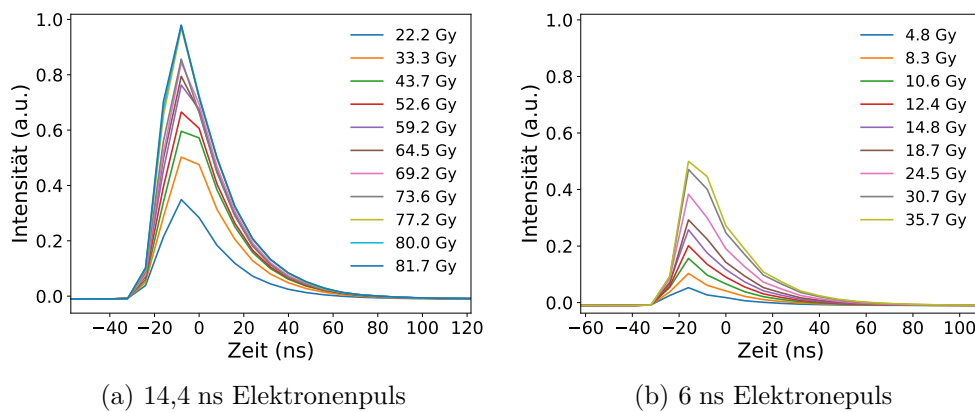


Abbildung 4.15: Kathodolumineszenzpulse bei verschiedenen Elektronendosen, aufgenommen mit dem in 3.3 beschriebenen Aufbau, aufgrund der Übersicht aufgeteilt in Kathodolumineszenz gemessen mit dem 6 ns Elektronenpuls (rechts) und mit dem 14,4 ns Elektronenpuls (links)

Für die in Abbildung 4.15 dargestellten Pulse wurden analog zu Abbildung 4.12 die Zeitkonstanten bestimmt und in Abhängigkeit der Elektronenpulsdosis in Abbildung 4.16 dargestellt.

Eine klare Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Dosis des Elektronenstrahls ist dabei nicht zu erkennen. Bis auf den Datenpunkt, der zu der geringsten Dosis gehört, liegen alle Zeitkonstanten zwischen 15,5 ns und 19 ns und befinden sich damit wie schon in Abschnitt 4.2.2 in der Größenordnung der Lebensdauern von NV-Zentren.

Bei der Dosis, bei welcher die Zeitkurven im Abschnitt 4.2.2 aufgenommen wurden, ergibt sich mit der hier durchgeführten Messung mithilfe des Red Pitayas (Abbildung 4.16) eine Zeitkonstante der NV-Zentren von ca.  $18,5 \text{ ns} \pm 0,02 \text{ ns}$ , was gut mit den in Abschnitt 4.2.2 ermittelten Zeitkonstanten von  $18,1 \text{ ns} \pm 0,01 \text{ ns}$  bis  $18,8 \text{ ns} \pm 0,02 \text{ ns}$  übereinstimmt.

Bei dieser Darstellung ist des Weiteren zu beachten, dass die Zeitkonstante des Elektronenpulses mit der Dosis variieren könnte, was die berechneten Zeitkonstanten dementsprechend beeinflussen würde.

Um eine klare Abhängigkeit einer Messgröße von der Dosis des Elektronenstrahls zu

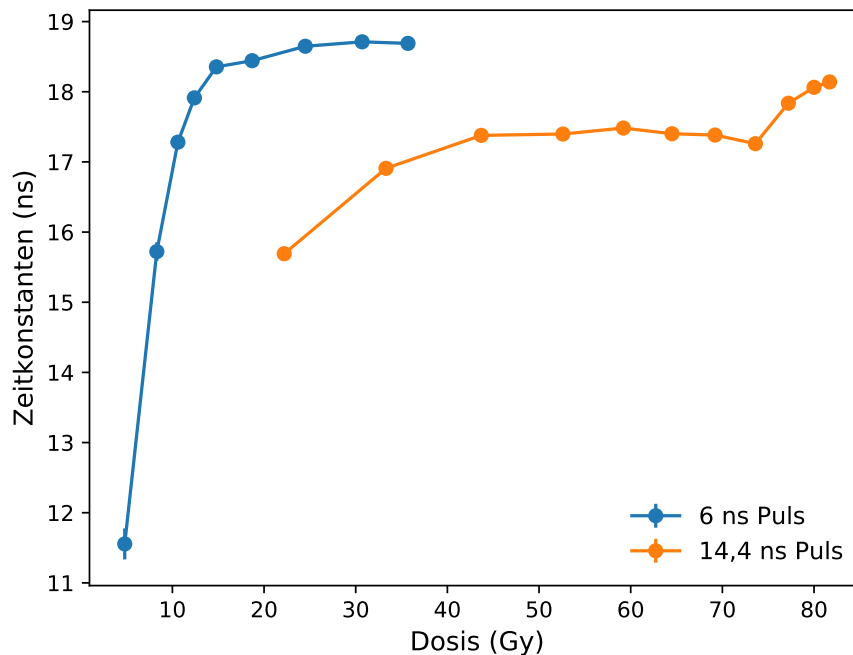


Abbildung 4.16: Zeitkonstanten der Pulse aus Abbildung 4.15 in Abhängigkeit von der Dosis des Elektronenstrahls

erhalten, wurden in Abbildung 4.17 die Gesamtlumineszenzen zusammen mit den jeweiligen zeitlichen Kathodolumineszenzmaxima der 100 mal gemittelten Kurven aus Abbildung 4.15 in Abhängigkeit der Dosis dargestellt.

Die Tendenz, dass die Gesamtlumineszenz mit der Dosis des Elektronenstrahls steigt, ist deutlich erkennbar. Man könnte einen linearen Zusammenhang zwischen Gesamtlumineszenz und Elektronenstrahldosis oder ein Sättigungsverhalten vermuten. Es macht sich, wie schon in Abschnitt 4.2.1 zu beobachten, ein Sprung zwischen den Gesamtlumineszenzen der Kurven, die mit unterschiedlich langen Elektronenpulsen aufgenommen wurden, bemerkbar.

Auch bei den Intensitätsmaxima zeigt sich eine deutliche steigende Tendenz mit steigender Dosis des Elektronenstrahls und man kann abermals einen linearen Zusammenhang oder ein Sättigungsverhalten vermuten. Der Verlauf der beiden Kurven ist dabei fast identisch.

Die Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen den Verlauf der Gesamtlumineszenzen und der Intensitätsmaxima bei weniger Mittlungen.

Während die Tendenz der höheren Intensitätsmaxima bei höherer Dosis bestehen bleibt, sind die Datenpunkte bei 10 Mittlungen und bei nur einer Mittlung leicht verrauschter als bei 100 Mittlungen.

Bei den Kurven der Gesamtlumineszenz in Abhängigkeit der Dosis ist hingegen auch bei nur 10 Mittlungen oder einer Mittlung keine größere Ungenauigkeit der Datenpunkte zu erkennen, was daran liegt, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Integration groß genug ist, dass der Unterschied in einer linearen Darstellung nicht erkennbar ist.

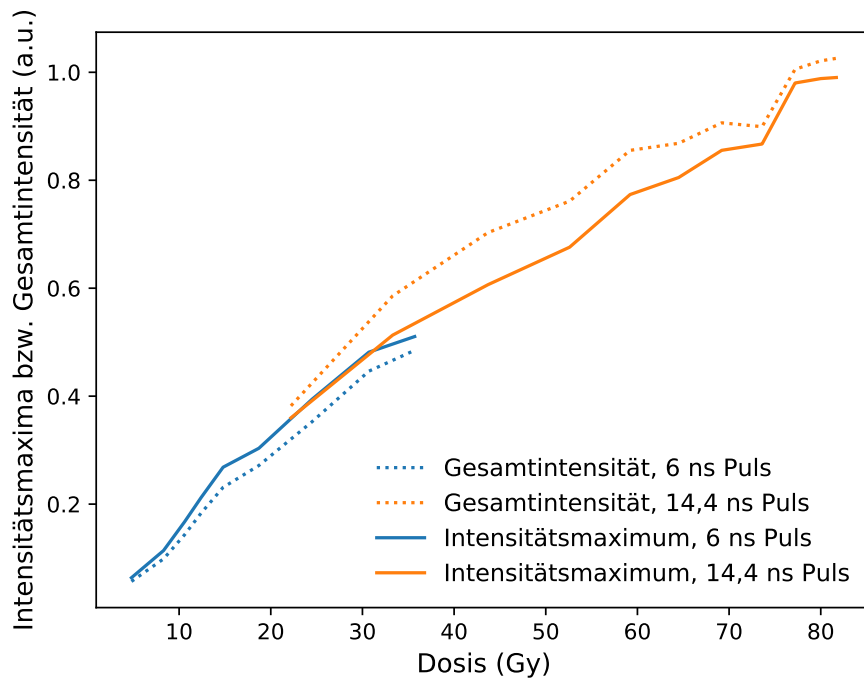


Abbildung 4.17: Gesamte integrierte Lumineszenz und Kathodolumineszenzmaximum der Pulse aus Abbildung 4.15 in Abhängigkeit von der Dosis des Elektronenstrahls, 100 Mittelungen

Weiterhin bei den Gesamtintensitäten bei jeder Anzahl an Mittelungen zu erkennen, ist der Sprung zwischen den Datenpunkten, die mit dem 6 ns Puls aufgenommen wurden, gegenüber denjenigen, die mit dem 14,4 ns Puls gemessen wurden.

In diesem Fall reicht das Signal-Rausch-Verhältnis also schon bei wenigen Mittelungen aus, um sowohl anhand der Intensitätsmaxima als auch anhand der Gesamtintensitäten auf die Elektronenstrahldosis zu schließen. Für andere Anwendungen, wie etwa für radiologische Dosimetrie, erscheint jedoch der Rückschluss auf die Elektronenstrahldosis anhand der aufintegrierten Lumineszenz der NV-Zentren als sinnvoller, da dies unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Elektronenstrahlintensität, also der Dosisleistung, geschehen kann.

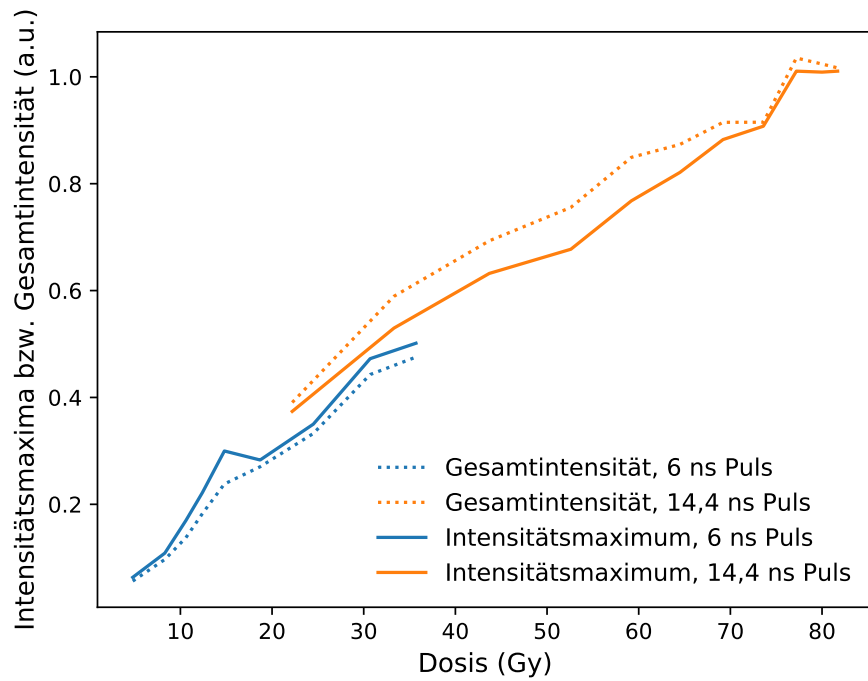


Abbildung 4.18: Gesamte integrierte Lumineszenz und Kathodolumineszenzmaximum der Pulse aus Abbildung 4.15 in Abhängigkeit von der Dosis des Elektronenstrahls, 1 Mittlung



#### 4.3. KATHODOLUMINESZENZMESSUNG MIT HILFE EINES RED PITAYA STEMLABS35

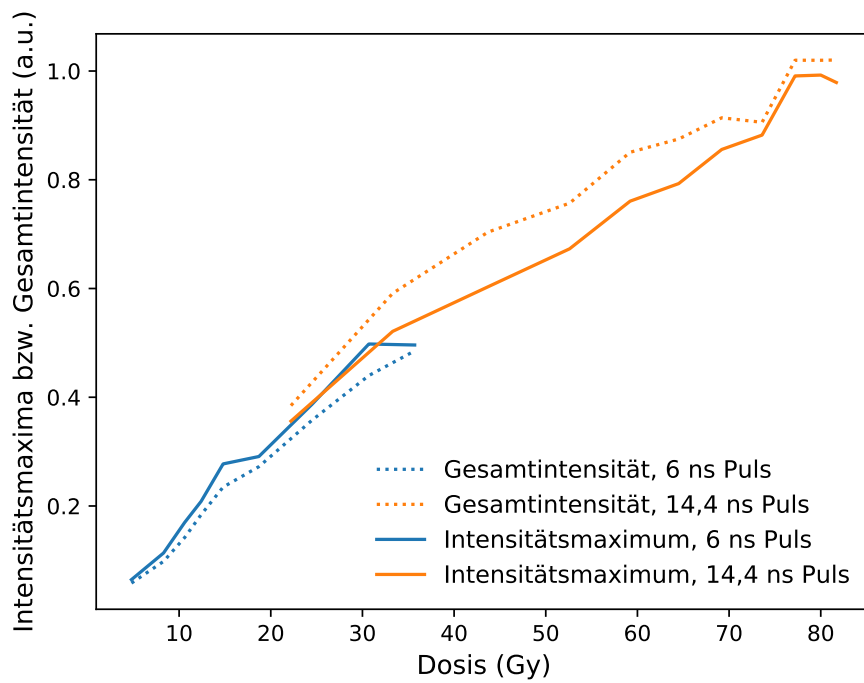


Abbildung 4.19: Gesamte integrierte Lumineszenz und Kathodolumineszenzmaximum der Pulse aus Abbildung 4.15 in Abhängigkeit von der Dosis des Elektronenstrahls, 10 Mittlungen

# Kapitel 5

## Fazit

Im Zuge dieser Arbeit wurden NV-Zentren auf ihr Lumineszenzverhalten unter Elektrodeneinstrahlung untersucht und ein Zusammenhang zwischen Intensität der Kathodolumineszenz und der eingestrahlten Dosis des Elektronenstrahls festgestellt. Es konnte somit gezeigt werden, dass prinzipiell schon mit einfachen Mitteln die Möglichkeit besteht von der NV-Lumineszenz auf die Dosis der ionisierenden Strahlung zu schließen. Um diese Methode der Dosimetrie jedoch praktisch anwendbar werden zu lassen, müssen noch zahlreiche weitere Arbeiten folgen wie beispielsweise die Untersuchung der Abhängigkeit der Kathodolumineszenz von der Elektronenenergie oder die Messung innerhalb eines größeren Dosis Bereichs, um eventuelle Grenzen des Messbereichs feststellen zu können. Des Weiteren sollte die Genauigkeit, mit der man auf den Wert der Dosis schließen kann, verbessert werden, in etwa durch Kalibrierung an einem Elektronenstrahl, dessen Dosis man kleinteilig und mit hoher Genauigkeit variieren kann. Auch könnten Testmessungen der Dosis mit Nanodiamanten durchgeführt werden, um zu erfahren bis zu welcher Diamantgröße die Messung der Dosis in dieser Art durchführbar ist. Bei den Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften wurden außerdem wahrscheinlich von den hohen Elektronenenergien bedingte Besonderheiten, wie das  $NV^-$ -Signal im Kathodolumineszenzspektrum und dessen negative ZPL, festgestellt. Für diese Besonderheiten wurden mögliche Erklärungen genannt, jedoch würden sich auch hier fortführende Arbeiten, wie die Untersuchung der Energieabhängigkeit des Spektrums oder weitere zeitaufgelöste Messungen, lohnen.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Dynes, H. Takesue, Z. L. Yuan, A. W. Sharpe, K. Harada, T. Honjo, H. Kamada, O. Tadanaga, Y. Nishida, M. Asobe, and A. J. Shields, “Efficient entanglement distribution over 200 kilometers,” *Optics Express*, vol. 17, p. 11440, jun 2009. 1
- [2] L. P. McGuinness, Y. Yan, A. Stacey, D. A. Simpson, L. T. Hall, D. Maclaurin, S. Praver, P. Mulvaney, J. Wrachtrup, F. Caruso, R. E. Scholten, and L. C. L. Hollenberg, “Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 358–363, may 2011. 1
- [3] M. Atatüre, D. Englund, N. Vamivakas, S.-Y. Lee, and J. Wrachtrup, “Material platforms for spin-based photonic quantum technologies,” *Nature Reviews Materials*, vol. 3, pp. 38–51, apr 2018. 1
- [4] M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, “Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond,” *Science*, vol. 316, pp. 1312–1316, jun 2007.
- [5] A. P. Nizovtsev, “A quantum computer based on NV centers in diamond: Optically detected nutations of single electron and nuclear spins,” *Optics and Spectroscopy*, vol. 99, no. 2, p. 233, 2005. 1
- [6] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques, “Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 77, p. 056503, may 2014. 1
- [7] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Electric-field sensing using single diamond spins,” *Nature Physics*, vol. 7, pp. 459–463, apr 2011. 1
- [8] P. Ouartchaiyapong, K. W. Lee, B. A. Myers, and A. C. B. Jayich, “Dynamic strain-mediated coupling of a single diamond spin to a mechanical resonator,” *Nature Communications*, vol. 5, jul 2014. 1
- [9] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, “Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond,” *Physical Review Letters*, vol. 104, feb 2010. 1
- [10] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, and M. D. Lukin, “Nanometre-scale thermometry in a living cell,” *Nature*, vol. 500, pp. 54–58, jul 2013. 1

- [11] B. Plansky, "Evaluation of diamond radiation dosimeters," *Physics in Medicine and Biology*, vol. 25, pp. 519–532, may 1980. 1
- [12] M. Bruzzi, M. Bucciolini, G. Cirrone, G. Cuttone, S. Mazzocchi, S. Pirollo, and S. Sciortino, "Characterisation of CVD diamond dosimeters in on-line configuration," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 454, pp. 142–146, nov 2000. 1
- [13] H. Zhang, D. R. Glenn, R. Schalek, J. W. Lichtman, and R. L. Walsworth, "Efficiency of cathodoluminescence emission by nitrogen-vacancy color centers in nanodiamonds," *Small*, vol. 13, p. 1700543, apr 2017. 1, 4.2.1
- [14] C. R. Edwards and P. J. Mountford, "Characteristics of in vivo radiotherapy dosimetry," *The British Journal of Radiology*, vol. 82, pp. 881–883, nov 2009. 1
- [15] R. L. Dixon and K. Ekstrand, "Silicon diode dosimetry," *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, vol. 33, pp. 1171–1176, nov 1982. 1
- [16] B. Mijnheer, S. Beddar, J. Izewska, and C. Reft, "In vivo dosimetry in external beam radiotherapy," *Medical Physics*, vol. 40, p. 070903, jun 2013. 1
- [17] R. J. Tapper, "Diamond detectors in particle physics," *Reports on Progress in Physics*, vol. 63, pp. 1273–1316, jul 2000. 1
- [18] 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. 1
- [19] H. Kagan, "Recent advances in diamond detector development," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 541, pp. 221–227, apr 2005. 1
- [20] H. Krieger, *Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz*. Vieweg Teubner Verlag, 1997. 1
- [21] R. Staacke, "Magnetometrie nicht klassischer Leitungsmechanismen in amorphen Halbleitern mit Hilfe einzelner NV-Zentren," Master's thesis, Universität Leipzig, 2015. 2.1
- [22] A. V. Tsukanov, "NV-centers in diamond. part i. general information, fabrication technology, and the structure of the spectrum," *Russian Microelectronics*, vol. 41, pp. 91–106, mar 2012. 2.1
- [23] S. B. van Dam, M. Walsh, M. J. Degen, E. Bersin, S. L. Mouradian, A. Galiullin, M. Ruf, M. IJspeert, T. H. Taminiou, R. Hanson, and D. R. Englund, "Optical coherence of diamond nitrogen-vacancy centers formed by ion implantation and annealing," *Physical Review B*, vol. 99, apr 2019. 2.1
- [24] H. Ozawa, H. Ishiwata, M. Hatano, and T. Iwasaki, "Thermal stability of perfectly aligned nitrogen-vacancy centers for high sensitive magnetometers," *physica status solidi (a)*, vol. 215, p. 1800342, sep 2018. 2.1

- [25] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, "Generation of single color centers by focused nitrogen implantation," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 261909, dec 2005. 2.1
- [26] B. Naydenov, V. Richter, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, G. Balasubramanian, J. Achard, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and R. Kalish, "Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 163108, apr 2010. 2.1
- [27] Y. Chu, N. de Leon, B. Shields, B. Hausmann, R. Evans, E. Togan, M. J. Burek, M. Markham, A. Stacey, A. Zibrov, A. Yacoby, D. Twitchen, M. Loncar, H. Park, P. Maletinsky, and M. Lukin, "Coherent optical transitions in implanted nitrogen vacancy centers," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 1982–1986, mar 2014. 2.1
- [28] S. Pezzagna, D. Wildanger, P. Mazarov, A. D. Wieck, Y. Sarov, I. Rangelow, B. Naydenov, F. Jelezko, S. W. Hell, and J. Meijer, "Nanoscale engineering and optical addressing of single spins in diamond," *Small*, vol. 6, pp. 2117–2121, sep 2010. 2.1
- [29] R. P. Roberts, M. L. Juan, and G. Molina-Terriza, "Spin-dependent charge state interconversion of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds," *Physical Review B*, vol. 99, may 2019. 2.2, 2.3, 2.3, 2.7
- [30] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. Hollenberg, "The nitrogen-vacancy colour centre in diamond," *Physics Reports*, vol. 528, pp. 1–45, jul 2013. 2.2, 2.3
- [31] C. Schreyvogel, V. Polyakov, R. Wunderlich, J. Meijer, and C. E. Nebel, "Active charge state control of single NV centres in diamond by in-plane al-schottky junctions," *Scientific Reports*, vol. 5, jul 2015. 2.2
- [32] V. Ivády, T. Simon, J. R. Maze, I. A. Abrikosov, and A. Gali, "Pressure and temperature dependence of the zero-field splitting in the ground state of NV centers in diamond: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. 90, dec 2014. 2.2
- [33] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, R. Hanson, A. Batra, C. D. Weis, T. Schenkel, and D. D. Awschalom, "Excited-state spectroscopy using single spin manipulation in diamond," *Physical Review Letters*, vol. 101, sep 2008. 2.2
- [34] M. F. H. G. Davies, "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
- [35] T. Plakhotnik and R. Chapman, "Nitrogen-vacancy centers in nano-diamond reversibly decrease the luminescence quantum yield under strong pulsed-laser irradiation," *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 045001, apr 2011. 2.2
- [36] 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

- [37] M. Solà-Garcia, S. Meuret, T. Coenen, and A. Polman, “Electron-induced state conversion in diamond NV centers measured with pump–probe cathodoluminescence spectroscopy,” *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 232–240, dec 2019. 2.2, 2.5, 2.3, 4.2.1, 4.2.1
- [38] H. Morishita, S. Kobayashi, M. Fujiwara, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, and N. Mizuochi, “Room temperature electrically detected nuclear spin coherence of NV centres in diamond,” *Scientific Reports*, vol. 10, jan 2020. 2.2
- [39] S. Karaveli, O. Gaathon, A. Wolcott, R. Sakakibara, O. A. Shemesh, D. S. Peterka, E. S. Boyden, J. S. Owen, R. Yuste, and D. Englund, “Modulation of nitrogen vacancy charge state and fluorescence in nanodiamonds using electrochemical potential,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, pp. 3938–3943, mar 2016. 2.4
- [40] E. Fritsch and K. V. G. Scarratt, “Optical properties of some natural diamonds with high hydrogen content,” in *Diamond Optics II* (A. Feldman and S. Holly, eds.), SPIE, jan 1990. 2.5
- [41] M. Pfender, N. Aslam, P. Simon, D. Antonov, G. Thiering, S. Burk, F. F. de Oliveira, A. Denisenko, H. Fedder, J. Meijer, J. A. Garrido, A. Gali, T. Teraji, J. Isoya, M. W. Doherty, A. Alkauskas, A. Gallo, A. Grüneis, P. Neumann, and J. Wrachtrup, “Protecting a diamond quantum memory by charge state control,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 5931–5937, sep 2017. 2.2
- [42] C. J. Meara, M. J. Rayson, P. R. Briddon, and J. P. Goss, “Density functional theory study on magnetically detecting positively charged nitrogen-vacancy center in diamond,” *Physical Review B*, vol. 100, sep 2019. 2.2
- [43] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection,” *New Journal of Physics*, vol. 15, p. 013064, jan 2013. 2.3, 2.3
- [44] K. Y. Han, S. K. Kim, C. Eggeling, and S. W. Hell, “Metastable dark states enable ground state depletion microscopy of nitrogen vacancy centers in diamond with diffraction-unlimited resolution,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 3199–3203, aug 2010. 2.3
- [45] S. Dhomkar, J. Henshaw, H. Jayakumar, and C. A. Meriles, “Long-term data storage in diamond,” *Science Advances*, vol. 2, p. e1600911, oct 2016.
- [46] F. M. Hrubesch, G. Braunbeck, M. Stutzmann, F. Reinhard, and M. S. Brandt, “Efficient electrical spin readout of NV-centers in diamond,” *Physical Review Letters*, vol. 118, jan 2017. 2.3
- [47] N. Manson and J. Harrison, “Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 1705–1710, oct 2005. 2.3, 2.6
- [48] N. D. Lai, O. Faklaris, D. Zheng, V. Jacques, H.-C. Chang, J.-F. Roch, and F. Treussart, “Quenching nitrogen–vacancy center photoluminescence with an infrared pulsed laser,” *New Journal of Physics*, vol. 15, p. 033030, mar 2013. 2.3

- [49] M. Geiselmann, R. Marty, F. J. G. de Abajo, and R. Quidant, “Fast optical modulation of the fluorescence from a single nitrogen–vacancy centre,” *Nature Physics*, vol. 9, pp. 785–789, oct 2013. 2.3
- [50] E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, and S. W. Hell, “STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution,” *Nature Photonics*, vol. 3, pp. 144–147, feb 2009. 2.3
- [51] C. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris, “Intrinsic edge absorption in diamond,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 277, pp. 312–329, feb 1964. 2.3
- [52] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido, “Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Physical Review B*, vol. 83, feb 2011. 2.3
- [53] B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido, “Charge state manipulation of qubits in diamond,” *Nature Communications*, vol. 3, jan 2012. 2.3
- [54] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, and M. Nesladek, “Photochromism of vacancy-related centres in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, pp. 189–199, dec 1999. 2.3
- [55] D. Meschede, ed., *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, 2006. 2.4
- [56] Z. Su, Z. Ren, Y. Bao, X. Lao, J. Zhang, J. Zhang, D. Zhu, Y. Lu, Y. Hao, and S. Xu, “Luminescence landscapes of nitrogen-vacancy centers in diamond: quasi-localized vibrational resonances and selective coupling,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, no. 26, pp. 8086–8091, 2019. 2.4
- [57] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag GmbH, 2016. 2.8
- [58] P. A. Tscherenkow, “Strahlung von Teilchen, die sich mit Überlichtgeschwindigkeit bewegen, und einige ihrer Anwendungsmöglichkeiten in der Experimentalphysik: Nobelvortrag 1958,” *Physik Journal*, vol. 15, pp. 385–397, sep 1959. 2.5
- [59] I. Frank and I. Tamm, “Coherent visible radiation of fast electrons passing through matter,” in *Selected Papers*, pp. 29–35, Springer Berlin Heidelberg, 1991. 2.5
- [60] V. F. Tarasenko, E. K. Baksht, D. V. Beloplotov, A. G. Burachenko, and M. I. Lomaev, “Cherenkov radiation and cathodoluminescence in sapphire, quartz, and diamond under the excitation of an electron beam,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 59, p. SHHD01, mar 2020. 2.5
- [61] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*. Gruyter, Walter de GmbH, 2013. 2.5
- [62] J. Zhong, C. Qin, X. Yang, S. Zhu, X. Zhang, and J. Tian, “Cerenkov luminescence tomography for In Vivo Radiopharmaceutical imaging,” *International Journal of Biomedical Imaging*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011. 2.5

- [63] F. Krennrich, I. Bond, P. Boyle, S. Bradbury, and et. al, “VERITAS: the very energetic radiation imaging telescope array system,” *New Astronomy Reviews*, vol. 48, pp. 345–349, apr 2004. 2.5
- [64] S. Fukuda, Y. Fukuda, T. Hayakawa, and et. al, “The Super-Kamiokande detector,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 501, pp. 418–462, apr 2003. 2.5
- [65] H. Watanabe, T. Kitamura, S. Nakashima, and S. Shikata, “Cathodoluminescence characterization of a nitrogen-doped homoepitaxial diamond thin film,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 093529, may 2009. 4.2.1
- [66] A. K. Vershovskii and A. K. Dmitriev, “Peculiarities of absorption and luminescence spectra of nitrogen-vacancy color centers in diamond crystals,” *Optics and Spectroscopy*, vol. 116, pp. 384–386, mar 2014. 4.2.1
- [67] G. Liaugaudas, G. Davies, K. Suhling, R. U. A. Khan, and D. J. F. Evans, “Luminescence lifetimes of neutral nitrogen-vacancy centres in synthetic diamond containing nitrogen,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 435503, oct 2012. 4.2.2
- [68] M. W. H. Garming, I. G. C. Weppelman, P. de Boer, F. P. Martínez, R. Schirhagl, J. P. Hoogenboom, and R. J. Moerland, “Nanoparticle discrimination based on wavelength and lifetime-multiplexed cathodoluminescence microscopy,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 34, pp. 12727–12734, 2017.
- [69] S. Meuret, L. Tizei, T. Cazimajou, R. Bourrellier, H. Chang, F. Treussart, and M. Kociak, “Photon bunching in cathodoluminescence,” *Physical Review Letters*, vol. 114, may 2015. 4.2.2
- [70] H. Hanzawa, Y. Nisida, and T. Kato, “Measurement of decay time for the NV centre in Ib diamond with a picosecond laser pulse,” *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 1595–1598, oct 1997. 4.2.2
- [71] A. T. Collins, M. F. Thomaz, and M. I. B. Jorge, “Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, pp. 2177–2181, apr 1983. 4.2.2



# Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Bachelorarbeit mit dem Thema

**Charakterisierung von Elektronenstrahlen durch Lumineszenzeigenschaften von NV-Zentren in Diamant**

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

Nina Erdmann

# Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Jan Meijer für die Möglichkeit meine Bachelorarbeit an der Abteilung für angewandte Quantensysteme der Universität Leipzig schreiben zu können. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Robert Staacke für unzählige Hilfestellungen beim Einarbeiten in die Grundlagen, der experimentellen Realisation dieser Arbeit und schließlich der Auswertung der gewonnenen Ergebnisse.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Hr. Dr. Wolfgang Knolle für die Nutzung des Elektronenbeschleunigers und seiner Unterstützung bei den Messungen an diesem bedanken.

Abschließend spreche ich meinen Freunden und meiner Familie meinen Dank für deren Unterstützung während der Zeit meines Studiums aus.