

# Bachelorarbeit

## Erzeugung von Einkristall Diamantmembranen mit NV-Zentren



21. Juli 2021

**Universität Leipzig**

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

Abteilung Angewandte Quantensysteme

Eingereicht von:

**Manuel Kuhrke**

3717354

Betreuer:

Clemens Scheuner

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	Allotrope des Kohlenstoffs . . . . .	3
2.2	Defekte im Diamanten . . . . .	7
2.3	Wechselwirkung von Ionenstrahlen mit Festkörpern . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Methoden und Geräte</b>	<b>15</b>
3.1	100-kV Beschleuniger . . . . .	15
3.2	Hochtemperatur-Vakuumofen . . . . .	17
3.3	Konfokales Laserscanningmikroskop . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>20</b>
4.1	Simulationen . . . . .	20
4.2	Sauerstoffätzen . . . . .	23
4.3	Säureätzen . . . . .	26
4.4	Optimierung und Untersuchung . . . . .	31
4.5	Amorphisierungseffekte . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>39</b>
	<b>Anhang</b>	<b>45</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>47</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>48</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften bilden Diamanten (gr. *adamas* = unzerstörbar) die Grundlage einer großen Vielfalt an technischen Anwendungen [25]. Die fortschreitende Entwicklungen von Verfahren zur präzisen Manipulation dieser Eigenschaften und der Form resultieren in einer zunehmenden Bedeutung für die Nanotechnologie [9].

Besonders NV-Zentren (engl. Nitrogen Vacancy Center) in Diamanten stehen im Fokus der aktuellen Quantentechnologieforschung, da sie eine Reihe besonderer Eigenschaften aufweisen. Diese eignen sich vor allem für die Quanten-Sensorik [37] und als Qubits für Quantencomputer [32]. Für präzise Anwendung dieser Art werden Diamantmembrane benötigt, da diese transparent sind, weniger Störwirkungen besitzen und ihre Fluoreszenz durch optische Kavitäten verstärkt werden können [11]. Diese verstärken die Fluoreszenz bestimmter Wellenlängen und können auf einzelne Farbzentren abgestimmt werden [35]. Die Transparenz von Diamantmembranen erlaubt eine flächendeckende Messung von Magnetfeldern und Mikrowellen mit Hilfe von NV-Zentren. Aus der Projektion des Magnetfeldes auf die jeweiligen Orientierungen der NV-Zentren folgt eine charakteristische Zeeman-Aufspaltung der Zustände, die durch resonante Anregung mit Mikrowellen zu einer Verringerung der Fluoreszenz führen. Somit ermöglicht der Zusammenhang zwischen der magnetischen Flussdichte und der Mikrowellenfrequenz die Berechnung eines Parameters durch die Variation des anderen. [40]

Ziel dieser Arbeit ist die Erzeugung einer Diamantmembran mit NV-Zentren zur möglichen Anwendung als Detektionsvolumen für ein Breitband-Mikrowellenmessgerät in einer optischen 2D-Kavität [5].

Selektive Amorphisierung mit anschließender thermischer Ausheilung des Diamanten führt zur Bildung einer Graphitschicht, die wiederum durch selektives Ätzen beseitigt werden kann. Die resultierende freistehende Diamantmembran wird herausgebrochen und auf ihre Photolumineszenz untersucht. Hierbei liegt der Fokus auf die Optimierung des Verfahrens und die Wiederherstellung der NV-Fluoreszenz.

Zum Verständnis folgt zunächst eine Erläuterung der physikalischen Theorie, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt. Im Anschluss befindet sich die Übersicht der verwendeten Geräte und Messverfahren. Der Hauptteil dieser Arbeit setzt sich aus Simulation, Auswertung und Diskussion der Messergebnisse zusammen. Abschließend erfolgt eine Zu-

sammenfassung mit Ausblick auf die weitere Entwicklung und potentielle Anwendungen der Membrane.

# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

### 2.1 Allotrope des Kohlenstoffs

Als Element der vierten Hauptgruppe besitzt Kohlenstoff die Elektronenkonfiguration C:  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$  und somit vier Valenzelektronen. Seine zentrale Rolle für chemische Bindungen ergibt sich insbesondere aus der Vielzahl an realisierbaren Bindungen mit weiteren Kohlenstoffatomen. [18]

Bereits in der Reinform existieren daher mehrere Möglichkeiten zur strukturellen Anordnung, die anhand ihrer  $sp^n$ -Hybridisierung unterschieden werden. Hierbei überlagert sich das 2s-Orbital mit  $n$  weiteren 2p-Orbitalen zu  $(n+1)$  äquivalenten Hybridorbitalen. Die Kompensation der relativ kleinen Energiedifferenz zwischen den 2s- und 2p-Orbitalen erfolgt über die weitaus höhere chemische Bindungsenergie. [15, 18]

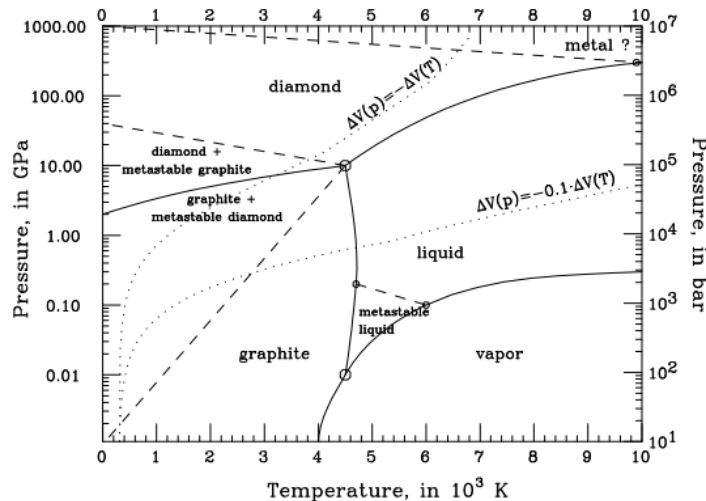


Abbildung 2.1: p-T-Phasendiagramm des Kohlenstoffs ohne Berücksichtigung der nicht genannten Allotrope [44].

Abhängig von der Hybridisierung weisen die resultierenden Allotrope des Kohlenstoffs sehr unterschiedliche, bis hin zu komplementäre physikalische und chemische Eigenschaften auf. Zunächst erfolgt eine nähere Betrachtung der Phasen Diamant ( $sp^3$ ), Graphit ( $sp^2$ ) und amorphem Kohlenstoff. Im Phasendiagramm 2.1 zeigt sich bereits, dass Graphit unter Normbedingungen als stabile und Diamant als metastabile Phase vorliegt. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften dieser Phasen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Physikalische Eigenschaften	Diamant	Graphit	
		xy-Ebene	z-Achse
Dichte [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	3,567		2,26
Gitterkonstante [nm]	0,356	0,246	6,708
Bindungslänge [nm]	0,152	0,142	3,35
Bandlücke [eV]	5,47		-0,4
Elektronenbeweglichkeit [ $\frac{cm^2}{Vs}$ ]	1800	20000	100
Brechungsindex	2,43	2,15	2,43
Wärmeleitfähigkeit [ $\frac{W}{cmK}$ ]	25	30	0,6
Schmelztemperatur [K]	4500		4200
Elastizitätsmodul [GPa]	1140	1060	63,5
Mohs-Härte	10	1	4,5
Raman Frequenz [ $\frac{1}{cm}$ ]	1332		1582
Farbe	farblos	schwarz mit metallischem Glanz	

Tabelle 2.1: Für die Arbeit relevante Physikalische Eigenschaften von Graphit und Diamant [7, 18].

### 2.1.1 Graphit

Die Linearkombination des 2s-Orbitals mit den  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitalen erzeugt drei gleichwertige  $sp$ -Hybridorbitale, die sich planar (Bindungswinkel  $\alpha = 120^\circ$ ) an benachbarte Kohlenstoffatome binden [15]. Das resultierende Gitter setzt sich dann aus zwei äquivalenten Untergittern zusammen, die um die Bindungslänge  $a_B = 1,42\text{\AA}$  verschoben sind und eine Graphenebene aus hexagonalen Bindungen bilden. Die einzelnen Graphenschichten werden dann durch schwache, delokalisierte  $\pi$ -Bindungen ( $E_B = 0,07\text{eV}$ ) des  $p_z$ -Elektrons zu Graphit zusammengefügt (siehe Abb. 2.2) [15]. Aus diesen schwachen  $\pi$ -Bindungen zwischen den Graphenschichten und den engen  $\sigma$ -Bindungen innerhalb der Graphenebene resultieren die signifikanten Unterschiede der physikalischen Eigenschaften orthogonal zur Ebene (Tab. 2.1). [18]

Der Wärmetransport in Nichtmetallen erfolgt über Gitterschwingungen, die wiederum von engen Bindungen im Gitter profitieren. Im Vergleich zu Diamanten ist daher die höhere Wärmeleitfähigkeit in der Graphenebene auf die bedeutend kürzeren Bindungslängen zurückzuführen. Hingegen sorgen die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen für eine

hohe elektrische Leitfähigkeit parallel zur Graphenebene. Die elektrisch isolierenden Eigenschaften in z-Richtung sind mit dem bedingten Wechsel der zugehörigen Graphenschicht zu erklären. [15, 18]

Einfallendes Licht wird innerhalb der Nanoporen in Graphit bei mehrfachen Reflexionen schrittweise absorbiert, was Ursache für die schwarze Erscheinung ist [18]. Dennoch kann es durch die charakteristische Raman-Linie bei  $1575\text{cm}^{-1}$  identifiziert werden [7].

Die geringe Bindungsenergie zwischen den Graphenschichten ermöglicht chemische Reaktionen mit Säuren bereits bei geringeren Temperaturen, bis hin zur Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre bei  $600^\circ\text{C}$  [18].

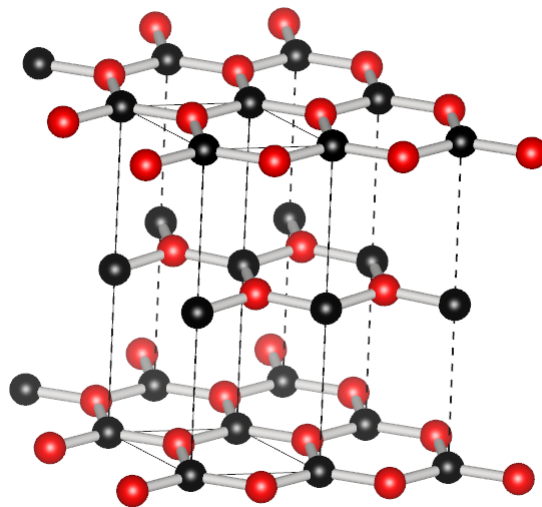


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Graphit. Kohlenstoffatome in schwarz und rot,  $\sigma$ -Bindungen in grau,  $\pi$ -Bindungen gestrichelt und Einheitszelle in durchgezogenen Linien dargestellt. Erstellt mit [28].

### 2.1.2 Diamant

Die zusätzliche Hybridisierung des  $p_z$ -Orbitals erzeugt insgesamt vier  $sp$ -Hybridorbitale, die sich tetraedrisch (Bindungswinkel  $\alpha = 109,47^\circ$ ) an die benachbarten Kohlenstoffatomen binden. Hieraus resultiert die Geometrie eines fcc Gitters mit zweiatomiger Basis bei  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , der sogenannten Diamantstruktur (Abb. 2.3). [15]

Die Beteiligung aller vier Valenzelektronen an engen, kovalenten Bindungen (Bindungsenergie  $E_B = 7,36\text{eV}$ ) ist Grund für die indirekte Bandlücke von  $E_g = 5,47\text{eV}$  [15]. Im ultravioletten bis infraroten Spektralbereich ist Diamant daher ein transparenter Isolator mit einem Brechungsindex von  $n_D = 2,41$  bei  $644\text{nm}$  bis  $2,7$  bei  $230\text{nm}$  [7].

Ein weiteres Resultat dieser engen Bindungen ist die höchste bekannte Wärmeleitfähigkeit und Härte für natürlich vorkommende Materialien und die chemische Trägheit bis  $700^\circ\text{C}$



(Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre bei 750°C) [18]. Diamanten weisen insbesondere mit Defekten ein sehr ausgeprägtes Fluoreszenzverhalten auf und können durch die Anregung der Raman-Linie bei  $1331\text{cm}^{-1}$  identifiziert werden [15].

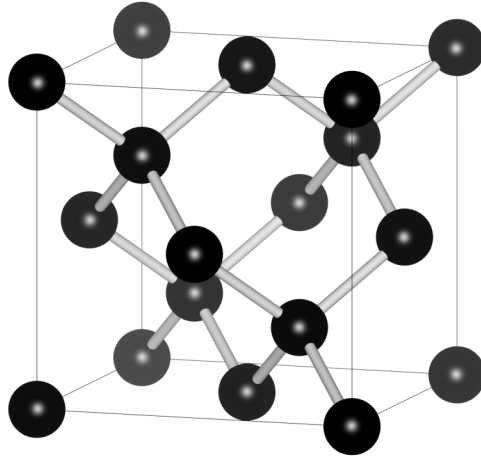


Abbildung 2.3: Kristallstruktur von Diamant. Erzeugt mit [28].

### 2.1.3 Amorpher Kohlenstoff

Im amorphen Zustand liegt Kohlenstoff als Kombination von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungen vor, deren Eigenschaften eine Abhängigkeit zur Ausheiltemperatur aufweisen [36]. Hierbei bilden die  $sp^2$ -Bindungen Graphitcluster, die wiederum durch  $sp^3$ -Bindungen miteinander verbunden sind.

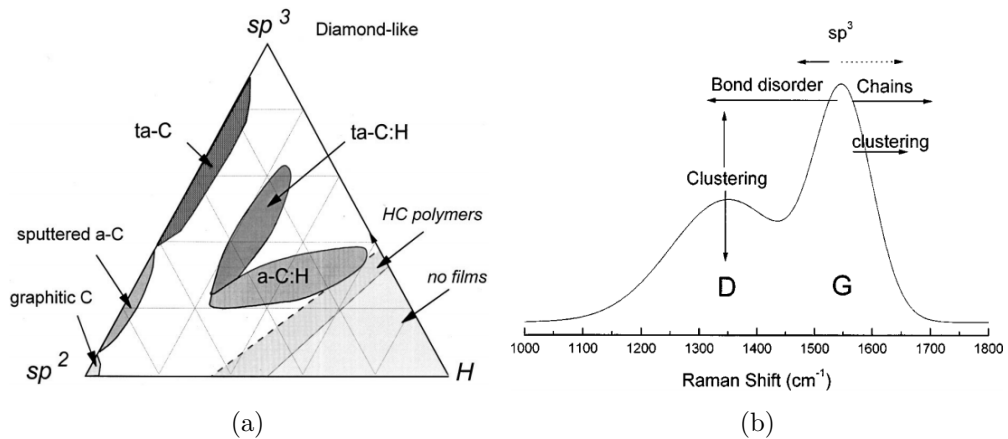


Abbildung 2.4: a) Phasendiagramm des Kohlenstoffs in Abhängigkeit zur Hybridisierung b) Schematische Darstellung des Raman Spektrums von amorphem Kohlenstoff und die Einflüsse der  $sp^3$ -Hybridisierung [12]

Die Häufigkeit und Größe der Graphitcluster steigt mit zunehmendem  $sp^2$ -Anteil, was zu einem kontinuierlichen Übergang von diamantähnlichen zu graphitähnlichen Eigenschaften führt (Abb.2.4a) [12]. Diese Zusammensetzung kann durch die Verbreiterung der Graphit-Peaks im Raman-Spektrum nachgewiesen und näher untersucht werden (siehe Abb. 2.4b).

## 2.2 Defekte im Diamanten

Im Allgemeinen sind Defekte in Diamanten anhand ihrer Ausdehnung (Dimension) und Art (intrinsisch, extrinsisch) zu unterscheiden. Intrinsische Defekte sind Leerstellen (Vakanzen) und Zwischengitteratome, die zur Minimierung der freien Energie im thermodynamischen Gleichgewicht des Kristallgitters entstehen. Hingegen ist die Bildungsenergie von extrinsischen Defekten so hoch, dass diese ausschließlich von externen Einflüssen verursacht werden. [15, 27]

Die Unterscheidung der Punktdefekte wird zwischen Leerstellen und Zwischengitteratomen vorgenommen, wobei die isolierte Leerstelle als Schottsky-Defekt (Abb. 2.5a) bezeichnet wird. Ist dieser Leerstelle ein Zwischengitteratom zuzuordnen, so wird sie stattdessen als Fränkel-Defekt (Abb. 2.5b) bezeichnet. Weiterhin besteht die Möglichkeit zur extrinsischen Erzeugung von chemischen Fehlern z.B. durch Verunreinigung in der Wachstumsphase und Ionen-Implantationen. Hierbei ersetzen substitutionelle Fremdatome bereits vorhandene Gitteratome oder nehmen einen Zwischengitterplatz als interstitielle Fremdatome ein [15]. Diese können je nach Elektronenkonfiguration Donator oder Akzeptorniveaus in der Bandstruktur des Diamantgitters erzeugen [27]. In Abb. 2.7 sind diese Punktdefekte ohne die zugehörigen Gitterverzerrungen durch Coulomb-Wechselwirkungen dargestellt.

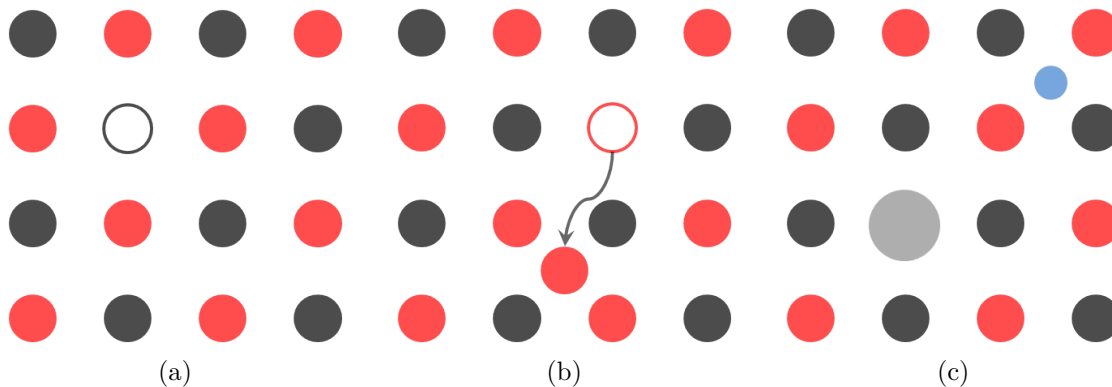


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Punktdefekten im idealen Kristallgitter (schwarz/rot): a) Schottsky-Defekt b) Fränkel-Defekt c) substitutionelle (grau) und interstitielle (blau) Fremdatome.

Es existieren auch ausgedehnte chemische Fehlern in Form von Ausscheidungen und Fremdphasen. Eine typische Fremdphase in Diamanten wurde bereits in Kapitel

2.1.3 behandelt. Durch die Abweichungen der Kristalldichte werden Spannungen an den Grenzschichten verursacht, sodass sich dort Defekte niedriger Dimensionen bilden. Diese Grenzschichten werden als Flächendefekte bezeichnet und können als Kristallkeim dienen. [14]

Durch gezielte Defektbildung ist es möglich die optischen [43] und elektrischen [8] Eigenschaften von Diamanten oder dessen Phase zu verändern [10].

Einige dieser Defekte oder deren Kombinationen weisen ein charakteristisches Fluoreszenzverhalten auf und sind daher als Farbzentren einzuordnen [15]. Im Weiteren beschränkt sich die nähere Erläuterung auf zwei bzw. vier von den über 100 bekannten Farbzentren in Diamanten, da diese zum Verständnis des Fluoreszenz- bzw. Graphitisierungsverhaltens der Diamantmembrane notwendig sind [17]. Eine Übersicht der zugehörigen Null-Phononen-Linien (ZPL) dieser Farbzentren ist in der Tabelle 2.2 zu finden:

Bezeichnung	Defekt	ZPL (77K)	
GR1	Neutrale Vakanz ( $V^0$ )	741,1 nm	1,673 eV
ND1 (R10)	Negative Vakanz ( $V^-$ )	393,6 nm	3,150 eV
NV	Negative Stickstoffvakanz ( $NV^-$ )	637,3 nm	1,945 eV
	Neutrale Stickstoffvakanz ( $NV^0$ )	575nm	2,156 eV

Tabelle 2.2: Übersicht der für die Arbeit relevanten Leuchtzentren in Diamanten [27].

### 2.2.1 Stickstoff-Vakanz-Zentren

Substitutionelle Stickstoff-Defekte sind eine der häufigsten und effizientesten Verunreinigungen in Diamanten und sorgen daher bereits bei kleineren Anteilen (1-10 ppm) für eine Gelbfärbung [43]. Sie bilden die Grundlage für eine Reihe von Stickstoff-basierten Leuchtzentren, darunter auch das Stickstoff-Vakanz-Zentrum (NV-Zentrum). Durch das Ausheilen von Stickstoff-haltigen Diamanten können sich jeweils einzelne Stickstoffdefekte an eine Vakanz binden und so NV-Zentren erzeugen (Abb. 2.6a).

Das neutral geladene  $NV^0$  kann dann durch Aufnahme eines Elektrons umliegender Defekte zum negativen  $NV^-$  umgewandelt werden, welches durch seine einzigartigen Eigenschaften von besonderer Bedeutung für die Quantentechnologie und anderen Forschungsfeldern ist [27]. Daher kann die Ladungsverteilung durch Implantation von Donatoren wie Schwefel und Stickstoff zum negativen oder durch Akzeptoren wie Bor zum neutralen Ladungszustand verschoben werden [21].

Durch die Vakanz bleiben umliegende Elektronen des Stickstoffs und der Kohlenstoffatome ungebunden, sodass insgesamt sechs Elektronen zum Energieniveauschema des  $NV^-$ -Zentrums beitragen (Abb. 2.6). Aus dem optischen Übergang von 1,945eV zwischen dem Grundzustand  $^3A$  und dem angeregten Zustand  $^3E$  ergibt sich dann die Null-Phononenlinie bei 637nm [43].

Die Unterniveaus dieser Zustände weisen eine Nullfeldaufspaltung von 2,88GHz ( $^3A$ ) zwischen den Zuständen  $m_s = 0$  und  $m_s = \pm 1$ . Weiterhin besteht die Möglichkeit eines

nicht-strahlenden Übergang über den metastabilen Singlet-Zustand  $^1A_1$ . [27]  
 Zur Maximierung der NV-Ausbeute (Erzeugte NV-Zentren je implantiertes N-Ion) sollten möglichst hohe Implantationsenergien verwendet werden (Abb. 2.7a). Aus dem Vergleich der Abbildungen 2.7b und 2.7c zeigt sich, dass Ausheiltemperaturen von über  $1300^\circ\text{C}$  zum Zerfall von NV-Zentren mit zunehmender Ausheilzeit führen. [22]

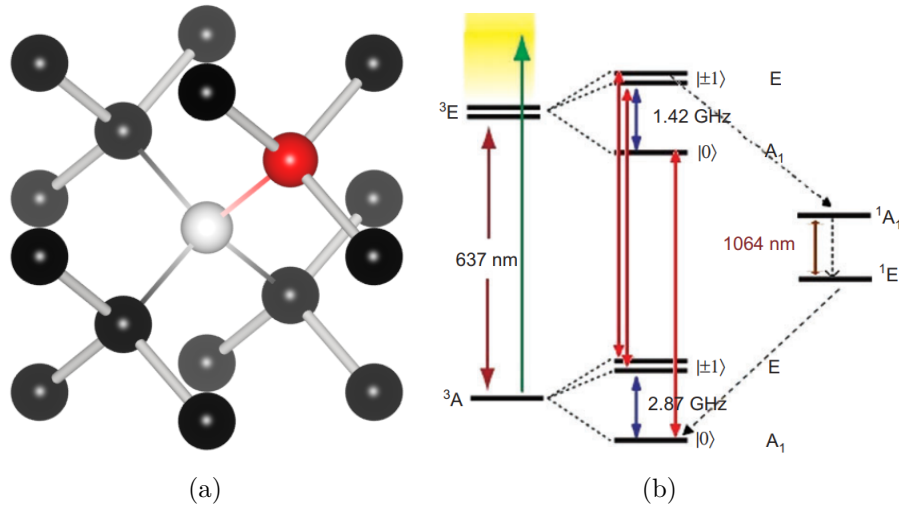


Abbildung 2.6: a) Kristallographische Darstellung von NV-Zentren im Diamantgitter (nach Abb. 2.3) mit Stickstoff (rot) und einer benachbarten Vakanz (weiß). Erstellt mit [28]. b) Vereinfachtes Energie-Niveau-Schema des  $\text{NV}^-$ -Zentrums bei Raumtemperatur ohne äußeres Magnetfeld. Optische Anregungen dargestellt als grüner Pfeil, strahlende Übergänge in rot und nichtstrahlende Übergänge als gestrichelte Pfeile [4].

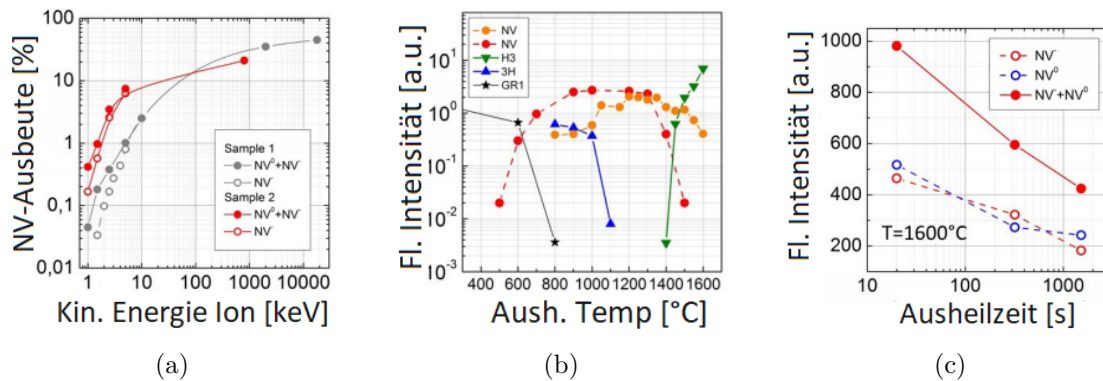


Abbildung 2.7: Übersicht: a) NV-Ausbeute von zwei verschiedenen Proben (grau und rot) in Abhängigkeit zur Implantationsenergie. b) Fluoreszenzintensität verschiedener Leuchtzentren in Abhängigkeit zur Temperatur. c) NV-Fluoreszenz in Abhängigkeit zur Ausheilzeit bei  $1600^\circ\text{C}$  im Vakuum. [22]

### 2.2.2 Neutrale und negativ geladenen Vakanzen

Die Bestrahlung und Ausheilung von Diamanten führt zur Erzeugung von Vakanzen, die abhängig vom Ladungszustand eine charakteristische Fluoreszenz aufweisen (Tab. 2.2). Hierbei fangen neutral geladene Vakanzen (GR1-Zentren<sup>1</sup>) jeweils ein nahegelegenes Donatorelektron ein und bilden ND1-Zentren. Daher sind GR1-Zentren in stickstoffhaltigen Diamanten nicht messbar, weil sie vermehrt NV-Zentren bilden oder negativ geladen sind. Somit liegt ein Großteil der Vakanzen in defektreichen Diamanten als ND1-Zentrum vor. [6, 27]

Obwohl die Anzahl der erzeugten Vakanzen je Ion mit steigender Massenzahl zunimmt, sinkt gleichzeitig die GR1-Fluoreszenz bei gleicher Fluenz ab (Abb. 2.8). Dies lässt sich mit der zunehmenden Erzeugung und Überlagerung von komplexeren Vakanzenclustern entlang der Ionenpfade und damit der lokalen Amorphisierung erklären [22]. Einen besseren Vergleich würde die Untersuchung bei angepassten Fluenzen liefern, um die Fluoreszenz bei gleicher Schadensschwelle zu erfassen.

Aus Abb. 2.7b ist zu entnehmen, dass GR1 Zentren bereits bei 800°C fast vollständig zerfallen.

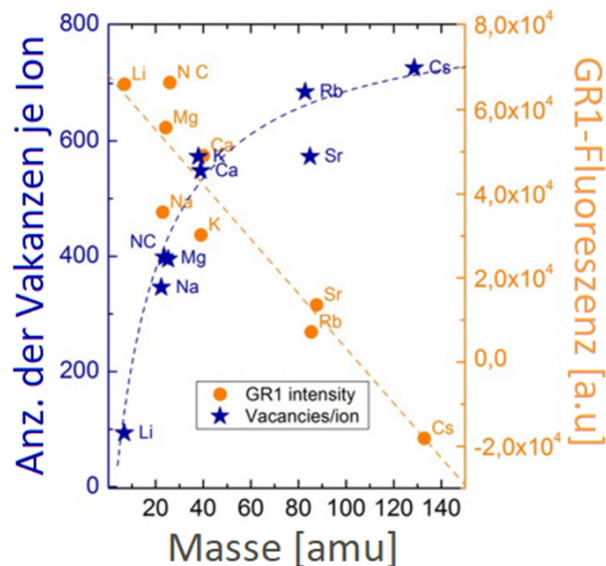


Abbildung 2.8: Vergleich zwischen SRIM-Simulation der erzeugten Vakanzen je Ion (blau) und gemessener GR1-Fluoreszenz (orange) [22].

## 2.3 Wechselwirkung von Ionenstrahlen mit Festkörpern

Die kontrollierte Erzeugung von Ionenstrahlen ermöglicht unter anderem eine präzise Manipulation und Analyse von Festkörpern. Hierbei treten unterschiedliche Wechselwir-

<sup>1</sup>engl. General Radiation

kungen zwischen den beschleunigten Ionen und dem Target auf, die in Abb. 2.9 dargestellt sind. Wegen der geringen Beschleunigungsenergien sind einige Effekte im Weiteren zu vernachlässigen.

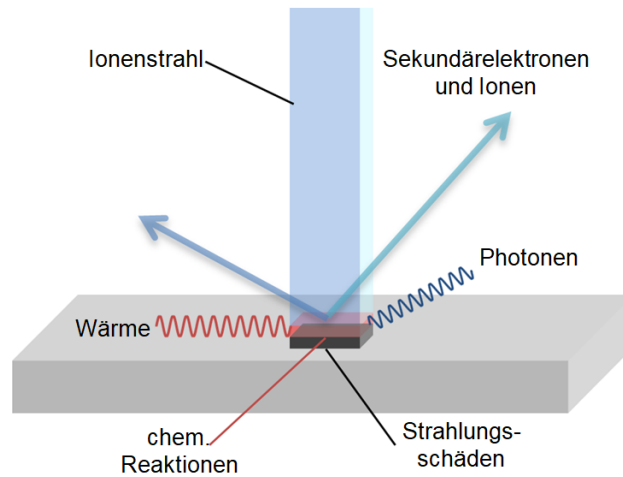


Abbildung 2.9: Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Ionenstrahlen dem Festkörper (grau). Erstellt nach [23]

Durch elastische und unelastische Stoßprozesse im Targetmaterial geben die Ionen ihre kinetische Energie ab, bis diese nicht mehr zum Aufbrechen der Verbindungen im Target ausreicht. Dies lässt sich in ein nukleares und elektronisches Bremsvermögen unterteilen und als differentieller Energieverlust je Wegelement darstellen [7]:

$$\frac{dE}{dz} = \left[ \frac{dE}{dz} \right]_e + \left[ \frac{dE}{dz} \right]_n \quad (2.1)$$

Das elektronische Bremsvermögen wird durch unelastische Stöße mit Elektronen verursacht (Anregung, Ionisation) und ist gegeben durch die Bethe-Bloch-Gleichung [39]. Für nicht-relativistische Ionen ( $v_1 c^{-1} = \beta \ll 1$ ) gilt die Vereinfachung:

$$\left[ \frac{dE}{dz} \right]_e = N Z_2 \frac{4\pi Z_1^2}{m_e v_1^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln \left( \frac{2m_e v_1^2}{I} \right) \quad (2.2)$$

$N$	...	Teilchendichte im Targetmaterial [ $\text{m}^{-3}$ ]
$v_1$	...	Geschwindigkeit des Ions [ $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ ]
$I$	...	mittleres Ionsiationspotential für Targetatome [J]
$c$	...	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [ $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ ]
$e$	...	Elementarladung [C]
$\epsilon_0$	...	elektrische Feldkonstante [ $\frac{\text{A}\cdot\text{s}}{\text{V}\cdot\text{m}}$ ]
$m_e$	...	Ruhemasse des Elektrons [kg]
$Z_1, Z_2$	...	Ladungszahl des Ions und des Targets

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die vollständige Ionisierung des Projektils, sodass die Coulomb-Wechselwirkung nicht abgeschirmt wird. Dieser Fall tritt ein, wenn die Geschwindigkeit des Projektils weitaus größer ist, als die Geschwindigkeit der Targetelektronen ( $v_1 \gg v_e$ ). Damit ergibt sich die minimale Energie von

$$E_\eta = M_1 Z_2 \left( 24,98 \frac{\text{keV}}{\text{u}} \right) \quad (2.3)$$

bei deren Unterschreitung keine vollständige Ionisation des Ions stattfindet [16]. Für diese kleineren Energien ( $v_1 \ll v_e$ ) eignet sich die Beschreibung nach Lindhard mit der Skalierung [24]:

$$\left[ \frac{dE}{dz} \right]_e \propto \sqrt{E} \quad (2.4)$$

Beim Übergang zwischen diesen Beschreibungen ergibt sich ein Maximum des elektronischen Bremsvermögens, welches als Bragg-Peak bezeichnet wird (Abb. 2.1).

Für größere Ionen und kleinere Energien nimmt das nukleare Bremsvermögen zu, welches den überwiegenden Teil des Schadens im Festkörper verursacht. Bei elastischen Streuprozessen des Ions mit den Targetatomen wird Energie abgegeben, sodass es bei Überschreitung der Versetzungsarbeit  $E_d$  auf einen Zwischengitterplatz verschoben wird und eine Vakanz entsteht. Bei höheren Energietransfers ( $E \gg E_d$ ) kann das verschobene Targetatom durch Stoßkaskaden weitere Defekte erzeugen. Abhängig von der Masse und Energie des Ions ergibt sich so ein charakteristisches Schadensprofil im Targetmaterial.

### 2.3.1 SRIM

In der Praxis findet die Monte-Carlo-Simulation SRIM<sup>2</sup> [46] Verwendung, welches auf das semi-empirische Modell nach Ziegler [45] basiert. Dieser ermöglicht die Berechnung des Bremsvermögens, der Defektdichte je Ion, der Ionenreichweite und des Stragglings abhängig von bestimmten Materialparametern. Eine Simulation des Bremsvermögens von Wasserstoffionen in Diamant ist Abb. 2.1 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass das nukleare Bremsvermögen erst bei sehr kleinen Energien überwiegt und ein Großteil der Defekte kurz vor der mittlere Reichweite der Ionen verteilt sind. Im Weiteren werden alle Implantationen im Voraus mit SRIM simuliert, um die Reichweite und den erzeugten Schaden im Tiefenprofil der Probe zu erfassen. Bei kleineren Implantationsdosen sind Amorphisierungseffekte vernachlässigbar, sodass die Ergebnisse aus diesen Simulationen linear mit der Fluenz skaliert werden können.

---

<sup>2</sup>The Stopping Range of Ions in Matter

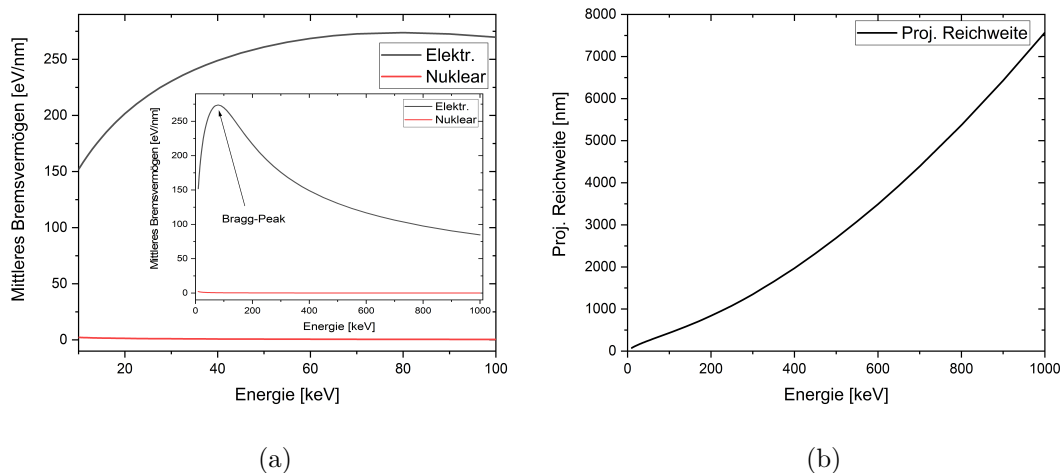


Abbildung 2.10: SRIM-Simulationen [46]: a) Bremsvermögen in Abhängigkeit zur Beschleunigungsenergie von Wasserstoff-Ionen in Diamant ( $\rho = 3,567 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ). b) Projizierte Reichweite in Abhängigkeit zur Beschleunigungsenergie in Diamant.

### 2.3.2 Phasenumwandlung von Diamant zu Graphit

Die Defektbildung durch Ionenbestrahlung im Diamanten führt mit steigender Fluenz zu einer Zunahme der Vakanzendichte und damit einer Abnahme der Kristalldichte. Bei der Unterschreitung der Dichte von  $2,95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  wird die Diamantstruktur durch zunehmende Anhäufungen von Fehlstellen amorphisiert, sodass es beim Ausheilen bei hohen Temperaturen stattdessen zum thermodynamisch stabilen Graphit umgewandelt wird [10].

Die SRIM-Simulationen erfolgen in amorphen Materialien mit den gewünschten Parametern, wobei die Berechnung der Schadensprofile einzelner Ionen unabhängig voneinander stattfindet und sich hieraus ein mittleres Schadensprofil je Ion  $\lambda(z)$  ergibt. Zur präzisen Graphitisierung sind daher kontinuierliche Amorphisierungseffekte zu berücksichtigen. Mit abnehmender Dichte nimmt auch das Bremsvermögen ab, sodass Ionen tiefer ins Target eindringen und so das Schadensprofil verbreitern. Hierbei dehnt sich die amorphisierte Region bis zum Erreichen der Dichte von amorphem Kohlenstoff ( $\rho_{aC} = 1,557 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) aus, sodass eine Schwellung<sup>3</sup> an der Oberfläche des Targets zu beobachten ist. Bei der Überschreitung der kritischen Vakanzendichte  $\alpha = 7,5 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$  tritt weiterhin eine Defektsättigung auf, sodass zusätzliche Vakanzten zunehmend mit interstitiellen Defekten rekombinieren. [3, 10]

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Reskalierung der SRIM-Simulationen im Tiefenprofil  $z$  nach [3]:

$$\rho(F, z) = \rho_D - (\rho_D - \rho_{aC}) \left( 1 - e^{-\frac{F\lambda(z)}{\alpha}} \right) \quad (2.5)$$

<sup>3</sup>engl. Surface Swelling



$\rho$  ... Vakanzendichte [ $\frac{1}{\text{cm}^3}$ ]  
 $\rho_{D/aC}$  ... atomare Dichte von Diamant (D) bzw. amorphem Kohlenstoff (aC) [ $\text{m}^{-3}$ ]  
 $F$  ... Fluenz [ $\frac{1}{\text{cm}^2}$ ]

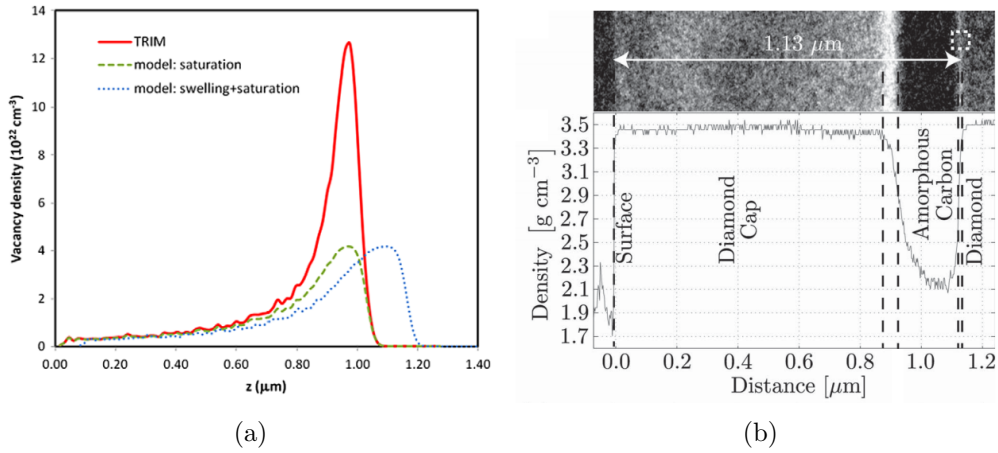


Abbildung 2.11: a) Darstellung der reskalierten Schadensprofile und Vergleich mit der linear skalierten SRIM-Simulationen für 500keV He-Implantationen [2]. b) Vergleich der Dichtemessung im Tiefenprofil zu WBDF (weak-beam dark-field) Aufnahme bei 500keV He-Implantationen ( $F = 5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2}$ ) [10].

Aus der Betrachtung von Abb. 2.11b und dem Vergleich zur Abb. 2.11a wird deutlich, dass keine vollständige Ausheilung zum Diamanten in der Übergangszone stattfindet.

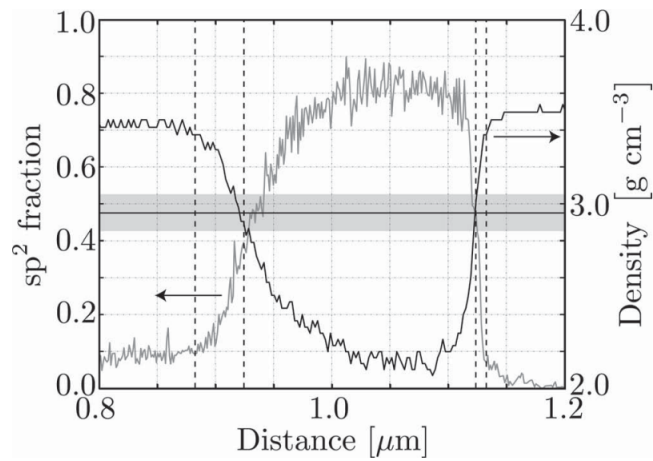


Abbildung 2.12: Anteil von sp<sup>2</sup>-Bindungen (grau) im Vergleich zur Dichte (schwarz) in Abhängigkeit zur Tiefe aus Abb. 2.11b [10].

# Kapitel 3

## Methoden und Geräte

### 3.1 100-kV Beschleuniger

Die Ionenimplantation und Graphitisierung der Diamantproben erfolgt am 100kV-Beschleuniger der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme an der Fakultät für Physik und Geowissenschaften Leipzig (Abb. 3.1).

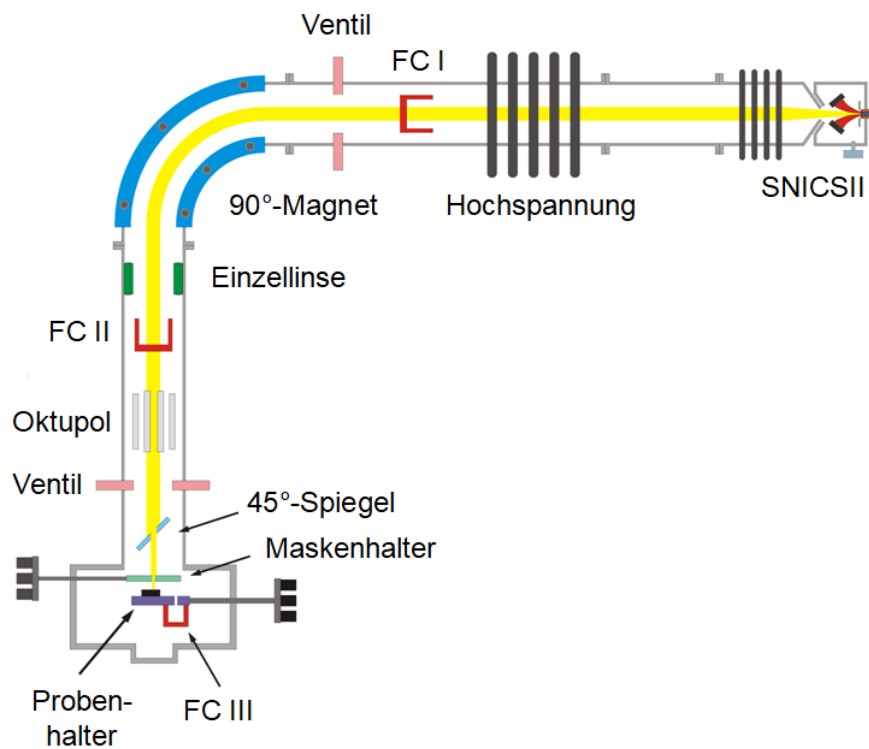


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des 100 kV-Beschleunigers. Abkürzung: FC - Faraday-Cup [1].

### 3.1.1 Ionenquelle und Vorbeschleunigung

Die SNICS II-Ionenquelle (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) der Firma NEC ermöglicht die Erzeugung einer großen Vielfalt an Ionen aus Feststoffen. Hierbei wird Cäsium im Ofen bei 130 bis 140°C verdampft und in die Quelle injiziert. Ein Teil davon kondensiert auf der gekühlten Kathode, während sich der Rest am geheizten Ionisator positiv auflädt. Durch das negative Potential  $U_{Kath}$  an der Kathode werden die positiv geladenen Cäsium-Ionen zur Kathode beschleunigt, wo sie Kathodenmaterial heraus schlagen (engl. sputter). Dieser besteht aus einem hohlen Kupferzylinder mit gepresstem Feststoffpulver der benötigten Elementen. Durch die geringe Elektronegativität des Cäsiums gibt die kondensierte Cäsiumschicht Elektronen an die herausgeschlagenen Teilchen ab, sodass negative Ionen produziert werden [29]. Das positive Potential am Extraktor  $U_{Ex}$  führt dann die negativen Ionen durch eine Einzellinse fokussiert zur Hauptbeschleunigung mit einer Vorbeschleunigung von  $U_{Vor} = U_{Ex} + U_{Kath}$ . Ionen mit einer größeren Divergenz ( $> 5,4^\circ$ ) zur optischen Achse werden an der 10mm-Blende abgefangen [33].

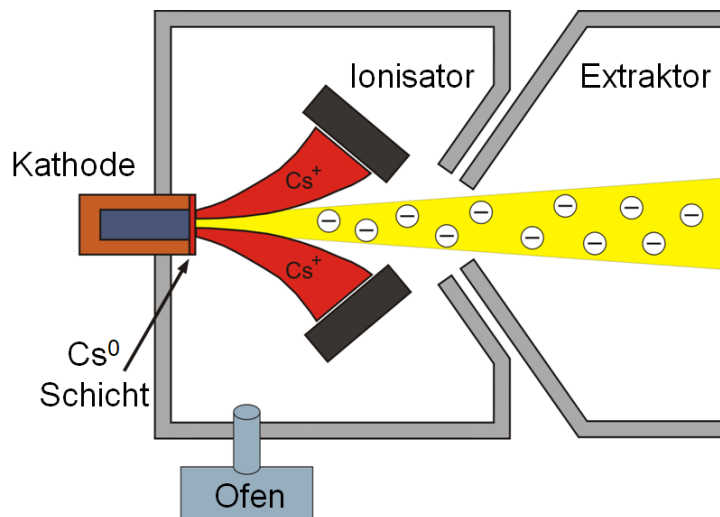


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der SNICS II-Ionenquelle [1]

### 3.1.2 Hauptbeschleunigung und Analysator

Der fokussierte Ionenstrahl wird im elektrischen Feld von 13 identischen Ringelektroden mit einer Spannung  $U$  von bis zu 100kV beschleunigt. Aus der Relation

$$E_{kin} = qU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

lässt sich die Geschwindigkeit der Ionen mit Ladung  $q$  ermitteln:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (3.2)$$

Für Wasserstoff als leichtestes Ion mit der Masse  $m = 1u$  und der maximale Beschleunigungsenergie von  $100\text{keV}$  ergibt sich eine Geschwindigkeit von  $v = 4.393 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 0,015c$ , sodass keine relativistische Korrektur notwendig ist.

Nach der Hauptbeschleunigung kann der Ionenstrom am Faraday-Cup 1 gemessen oder im  $90^\circ$ -Magnet analysiert werden. Durch das Magnetfeld  $B$  senkrecht zur Bewegungsrichtung der Teilchen zwingt die Lorentzkraft den Ionenstrahl auf eine Kreisbahn, dessen Radius sich aus dem Kräftegleichgewicht zur Radialkraft ergibt:

$$R = \frac{1}{Bq} \sqrt{2mE_{kin}} \stackrel{\text{Eq.3.2}}{=} \sqrt{\frac{2mU}{qB^2}} \quad (3.3)$$

Die Massentrennung erfolgt daher durch Variation der magnetischen Flussdichte  $B$ . Die selektierte Masse in Abhängigkeit zum Magnetstrom  $I_{mag}$  wird dann aus Gl 3.3 und der Proportionalität vom maximalen Strom  $I_{max} = 153\text{A}$  zur maximalen magnetischen Flussdichte  $B_{max} = 1,05\text{T}$  des Analysators mit Radius  $r = 0,5\text{m}$  genähert [38]:

$$m(I_{mag}) = \frac{I_{mag}^2 B_{max}^2}{I_{max}^2} \cdot \frac{r^2 q}{2U} \quad (3.4)$$

Zur genaueren Selektion wird ein Massenspektrum aufgenommen (siehe Anhang 5.1a) und mit bereits bekannten Spektren abgestimmt, um Abweichungen zu korrigieren. Beim Austritt aus dem Analysator erfolgt eine Fokussierung bzw. Kollimation der selektierten Ionen an einer weiteren Einzellinse. Der resultierende Ionenstrom kann dann am Faraday-Cup 2 gemessen oder durch einen elektrostatischen Blanker in die Probenkammer gelenkt werden.

### 3.1.3 Probenkammer

Durch ein Loch im  $45^\circ$ -Spiegel kann der Ionenstrahl zur MICA-Maske gelangen, sodass der Querschnitt des Strahls in Größe und Form angepasst werden kann. Der  $45^\circ$ -Spiegel und die durchsichtige Maske ermöglichen die Beobachtung der Probe durch ein Lichtmikroskop. Die Masken- und Probenhalter lassen sich jeweils in allen drei Achsen bewegen, sodass eine nachträgliche Neupositionierung des Ionenstrahls oder der Wechsel auf eine andere Maske möglich ist. Auf dem Probenhalter befindet sich der Faraday-Cup 3, welcher zur Strommessung und finalen Optimierung des Ionenstrahls dient. Nach der Optimierung wird ein Abbild des Strahls durch Implantation auf eine PMMA-Schicht erstellt, um die Position und Form zu bestimmen.

Bei den anschließenden Implantationen auf der Probe wird der Strom vor und nach der Implantation gemessen, um die implantierte Fluenz linear zu nähern. Die Fehlerabschätzung dieser Näherung ergibt sich aus den gemessenen Extremalwerten, sollte jedoch mindestens 10% der Fluenz betragen.

## 3.2 Hochtemperatur-Vakuumofen

Zum Ausheilen der Strahlenschäden durch die Implantationen auf der Probe wird der Hochtemperatur-Vakuumofen der AQS-Universität Leipzig verwendet. Dieser erlaubt die

präzise Kontrolle der Temperatur und Aufheiz- bzw. Abkühlschritte, sodass die Probe möglichst schonend erhitzt werden kann. Zur Prävention von chemischen Reaktionen der Probe bzw. den Bauteilen mit der Umgebungsluft wird ein Hochvakuum durch jeweils eine Vor- und Turbopumpe erzeugt. Die Graphitelemente (Probenhalter, Zylinder und Heizelement) im Aufbau dienen vor allem der Wärmestabilität und der Prävention von chemischen Verunreinigungen der Diamantproben im Ausheilvorgang. Das Heizelement wird mit elektrischem Strom betrieben und um Wärmeverluste zu minimieren, von Hitzeschilden umschlossen. Das Gehäuse wird im Betrieb mit Wasser gekühlt und zur Vermeidung von Kondensation im Innenraum vor dem Öffnen mit Argon geflutet.

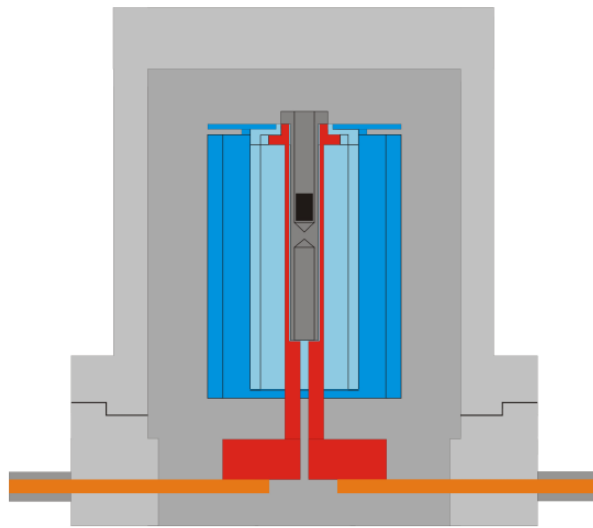


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Hochtemperatur-Vakuumofens mit Probenhalter (schwarz), Graphitzylinder (dunkelgrau), Heizelement (rot), Hitzeschilde (blau), Stromversorgung (orange) und Gehäuse (hellgrau)[1].

### 3.3 Konfokales Laserscanningmikroskop

Zur Untersuchung der Proben wird das CLSM<sup>1</sup>- und ODMR<sup>2</sup>-Setup der AQS-Universität Leipzig verwendet (siehe Abb 3.4).

Bei der konfokalen Lasermikroskopie wird monochromatisches Laserlicht durch ein Objektiv auf den gewünschten Punkt in der Probe fokussiert, um Photolumineszenz anzuregen. Das Fluoreszenzsignal der Probe tritt durch das Objektiv hindurch und wird mit einer Linse auf die Lochblende fokussiert. Daher ist das detektierte Volumen<sup>3</sup> relativ klein und sorgt für eine bessere Auflösung als bei konventioneller Lichtmikroskopie. Dies gewährt die laterale und Tiefenauflösung, da nur Licht aus der Fokusebene

<sup>1</sup>engl. confocal laser scanning microscope

<sup>2</sup>engl. optically detected magnetic resonance

<sup>3</sup>auch Konfokalvolumen genannt

hindurch zum Detektor gelangt [42]. Hier kann das Licht entweder durch einen Spiegel zum Spektrometer umgelenkt werden oder zur Messung der Lichtintensität auf die Lawinen-Photodioden (APD). Der Probenhalter lässt sich zur Erstellung von Flächen- und Tiefenaufnahmen in allen drei Achsen mit hoher Genauigkeit bewegen. Die Erfassung und Zusammensetzung der einzelnen Punktaufnahmen erfolgt über die Software zur Steuerung der Messvorrichtung. Bei den Messungen stehen drei verschiedene Laserwellenlängen zur Verfügung: 488nm, 532nm und 598nm. Zur Optimierung des Laserstrahls wird dieser vor dem Auftreffen auf die Probe mit verschiedenen Filtern (siehe Abb. 3.4) präpariert und die Leistung gemessen [38]. Durch entsprechende Kerbfilter lässt sich das Laserlicht teilweise herausfiltern und die Gesamtintensität bei Bedarf durch Graufilter reduzieren. Rückreflektionen am Schirm dienen zur Überprüfung der Fokussierung auf der Probe. Der Probenhalter ist gleichzeitig die Antenne für das Mikrowellensignal und wird für ODMR-Messungen benötigt.

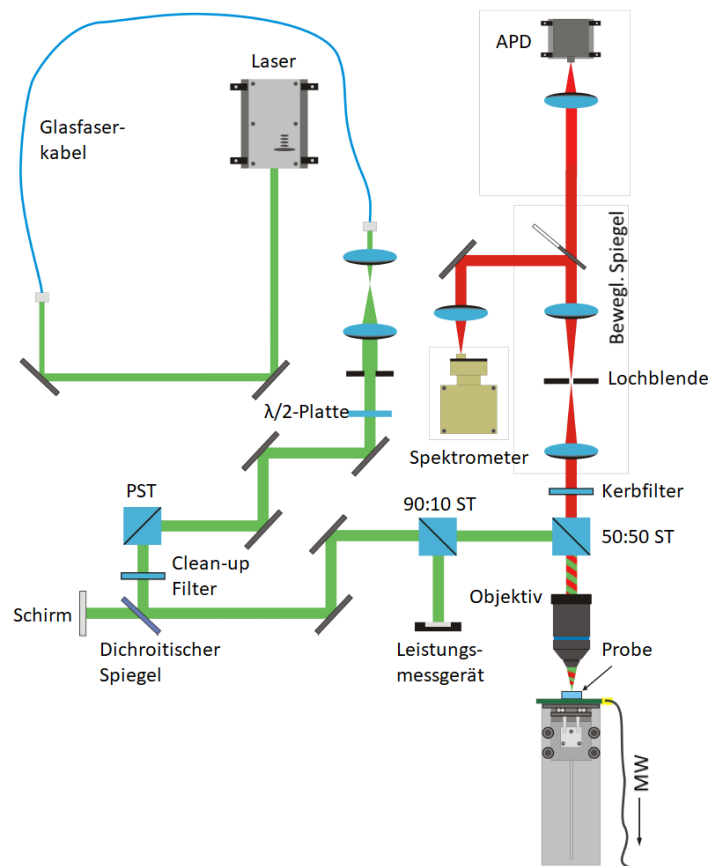


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Konfokal- und ODMR-Setups der AQS-Leipzig mit Strahlenverlauf des Laserlichts in grün und Lumineszenz der Probe in rot. Abkürzungen: PST - polarisierender Strahlenteiler, ST - Strahlenteiler, APD - Avalanche Photodiode, MW - Mikrowelle [1].

## Kapitel 4

# Ergebnisse und Auswertung

Die Erzeugung von Membranen erfolgt durch ionenstrahlinduzierte Amorphisierung in der Tiefe des Diamanten, wodurch das Ausheilen im Vakuumofen zur tiefenselektiven Umwandlung in Graphit resultiert. Diese Graphitschicht lässt sich durch selektives Ätzen beseitigen, sodass nur die freistehende Diamantmembran verbleibt. Zur Änderung der Eigenschaften dienen Implantationen von Donatoren und Akzeptoren, die vor bzw. nach der Graphitisierung erfolgen.

Die freistehenden Schichten lassen sich mit Manipulatornadeln herausbrechen und auf einen Objektträger legen, der wiederum an die CLSM-Antenne geklebt wird. Die anschließenden Messungen am CLSM beschränken sich zunächst auf die Untersuchung der einzelnen Spektren, um Raman- und NV-Fluoreszenz nachzuweisen. Zusätzliche ODMR-Messungen sind nur bei Nachweis von NV-Zentren sinnvoll. Der Einsatz verschiedener Laserwellenlängen (488nm, 532nm, 598nm) bietet dabei eine klare Unterscheidung von Raman-Linien und Leuchtzentren. Weiterhin ist zu beachten, dass nicht alle freistehenden Schichten sich herausbrechen lassen und somit keine spektrale Untersuchung möglich ist.

### 4.1 Simulationen

Aus der maximalen Beschleunigungsenergie von  $E_B = 100\text{keV}$  folgt eine Beschränkung der maximalen Membrandicke in Abhängigkeit zur Ionenmasse. Diese werden durch reskalierte SRIM-Simulationen genähert und in Abb 4.1 dargestellt.

Bereits aus dem Vergleich der Schadensprofile von Bor (Abb. 4.1c) und Wasserstoff (Abb.4.1a) zeigt sich, dass der Schaden innerhalb der Diamantmembran mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Beschleunigungsenergien über  $E_B = 95\text{keV}$  sind zu vermeiden, da sie vermehrt zu Überschlägen im Hauptbeschleunigungssegment und damit Schwankungen bei der Ionenbeschleunigung führen.

Die Membrandicke  $d_D$  in Abhängigkeit zur Energie und Fluenz ergibt sich aus der Überschreitung der kritischen Vakanzendichte  $\alpha$ . Durch Variation der Fluenz bei gleicher Energie (Abb. 4.2b) und umgekehrt (Abb.4.2a), lässt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zur Membrandicke feststellen. Diese Linearität ist mit der geringen Größe des

Parameterraums zu begründen.

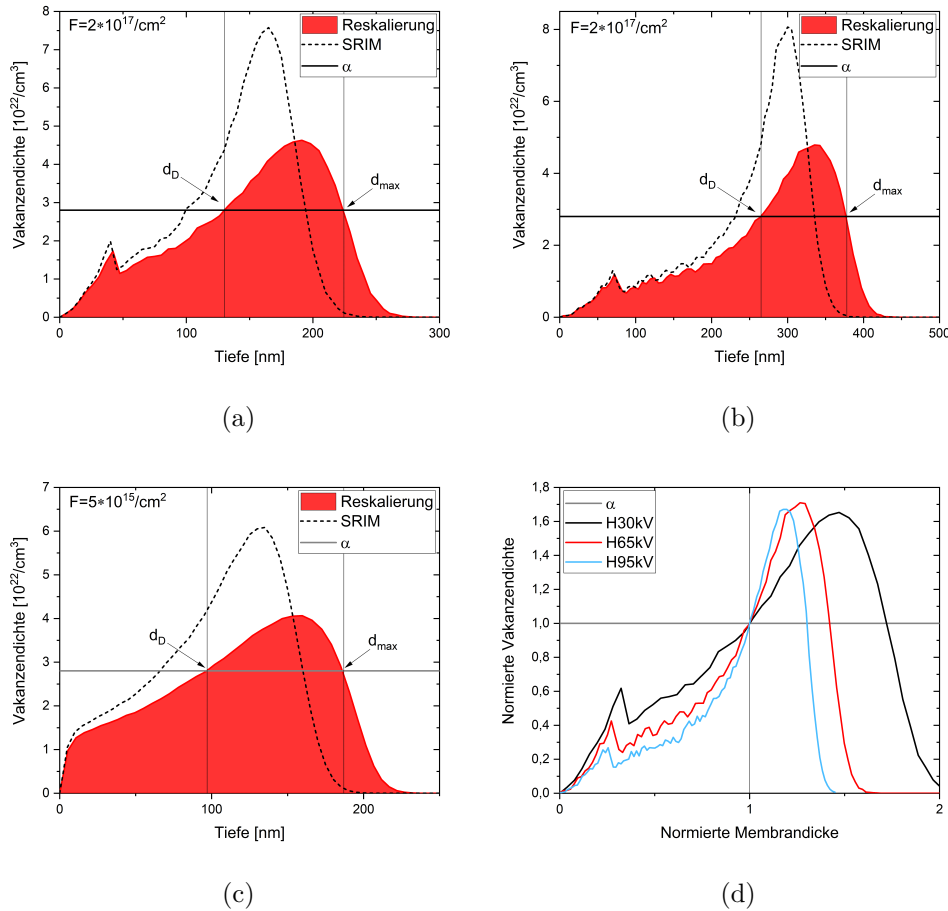


Abbildung 4.1: Reskalierte SRIM-Simulationen der Graphitisierungen im Verhältnis zur kritischen Vakanzendichte  $\alpha$ : a) H,  $E_B = 30\text{keV}$  b) H,  $E_B = 65\text{keV}$  c) B,  $E_B = 95\text{keV}$  d) Vergleich der Vakanzendichte im Tiefenprofil der Membran bei Normierung der kritischen Vakanzendichte und der jeweiligen Membrandicken.

Der relative Schaden innerhalb der Diamantmembran in Abhängigkeit zur Beschleunigungsenergie kann durch eine Normierung auf die kritischen Vakanzendichte und der jeweiligen Membrandicken verglichen werden (Abb. 4.1d). Mit steigender Energie bei gleicher Fluenz flacht das Schadensprofil in der Membran ab, sodass mehr von der Diamantstruktur zur Reorientierung beim Ausheilen bleibt. Bei gängigen Implantationen weit unter der kritischen Vakanzendichte kann die Diamantstruktur relativ einfach wiederhergestellt werden, da sich Defekte beim Ausheilen an die umliegende Diamantstruktur anlagern können. Die verwendeten Fluenzen zur Graphitisierung bewirken bereits in-



nerhalb der Membran eine zunehmende lokale Amorphisierung<sup>1</sup> und isolieren die Membran vom restlichen Diamanten durch das vollständig amorphisierte Volumen. Somit entsteht kein scharfer Übergang zwischen der Diamant- und Graphitschicht, sondern ein kontinuierlicher Übergang von überwiegend  $sp^3$ - zu überwiegend  $sp^2$ -Hybridisierungen wie in [3].

Daher ist anzunehmen, dass mit zunehmender Membrandicke auch die Qualität und somit die Fluoreszenz der Membrane wiederhergestellt werden kann. Zur Abstimmung auf die ZPL der  $NV^-$ -Zentren sind jedoch nur ganzzahlige Vielfache bestimmter Membrandicken geeignet, die sich aus der konstruktiven Interferenz ( $\Delta s = k\lambda$ ) von senkrechten Strahlen ( $\epsilon = 0^\circ$ ) an dünnen Schichten aus Diamanten ( $n_D = 2,43$ ) ergeben:

$$d_M = \frac{\lambda k}{2n_D} \approx 130\text{nm} \cdot k \quad , (k \in \mathbb{N}) \quad (4.1)$$

Selbst die kleinste Membrandicke  $d_D$  ist bei Bor-Implantationen mit 95keV nach Abb. 4.1c deutlich unterschritten. Die energetische Begrenzung des Beschleunigers und die Beschränkung der SNICS II-Quelle auf Feststoffkathoden engen die Herstellung der Membrane auf die Graphitisierung mit Wasserstoff ein, obwohl Helium chemisch betrachtet geeigneter wäre.

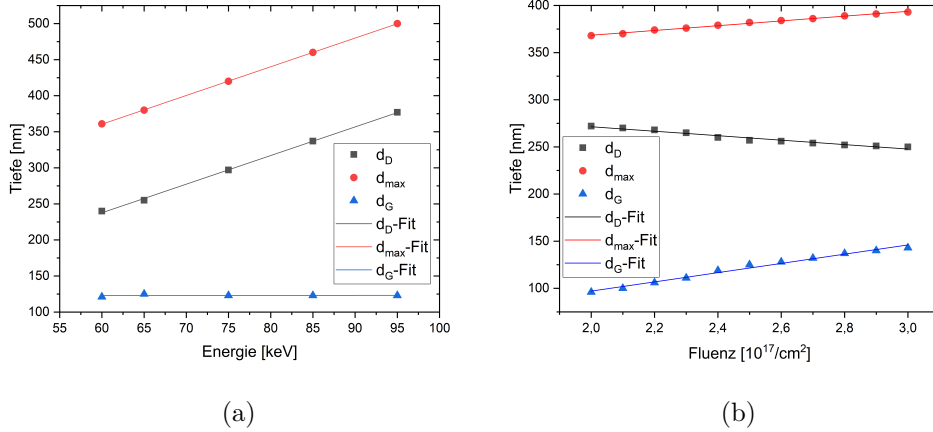


Abbildung 4.2: a) Energieabhängigkeit der Graphit- und Diamantschichtdicke bei  $F = 2,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . b) Abhängigkeit der Graphit- und Diamantschichtdicke zur Fluenz bei  $E_B = 65 \text{ keV}$ .

Aus den Abb.4.2a und 4.2b ist zu entnehmen, dass die Graphitschichtdicke  $d_G$  im untersuchten Intervall unabhängig von der Energie sein sollte und nur von der Fluenz abhängt.

<sup>1</sup>zu erkennen an der Abweichung von der SRIM-Simulation

## 4.2 Sauerstoffätzen

Die unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen von Graphit und Diamant ermöglichen eine selektive Verbrennung der Graphitschicht in Sauerstoffatmosphäre. Einschnitte in den Diamanten sind hierbei nicht notwendig, da diese Methode relativ schnell und aggressiv ist.

### 4.2.1 Sauerstoffätzen bei CVD-Diamanten

Zunächst erfolgten  $(100\mu\text{m})^2$ -Implantationen von Schwefelionen auf dem optical grade CVD-Diamanten<sup>2</sup> ID 249 bei  $E_{kin} = 95\text{keV}$  und anschließender Ausheilung bei  $1000^\circ\text{C}$  für 4h im Vakuumofen. Mit Anpassung der Fluenz und Energien (Tab. 4.1) wurden die Graphitisierungen durchgeführt und im Anschluss erneut bei  $1000^\circ\text{C}$  für 4h im Vakuumofen ausgeheilt. Zuletzt folgt die Verbrennung der Graphitschicht im Sauerstoffofen unter 1mbar Sauerstoffatmosphäre bei  $600^\circ\text{C}$ .

Ion	Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]
H	30	$2 \cdot 10^{17}$
B	65	$5 \cdot 10^{15}$
O	95	$2 \cdot 10^{15}$

Tabelle 4.1: Simulierte Parameter zur angepassten Graphitisierungen auf ID249

Ein Großteil der Implantationssspots ist hierbei bis auf den Rand verbrannt, was auf den verbliebenen Schaden innerhalb der Membran und damit der Bildung von Graphitclustern zurückzuführen ist. Die extrahierten Diamantflocken sind in Abb. 4.3a dargestellt.

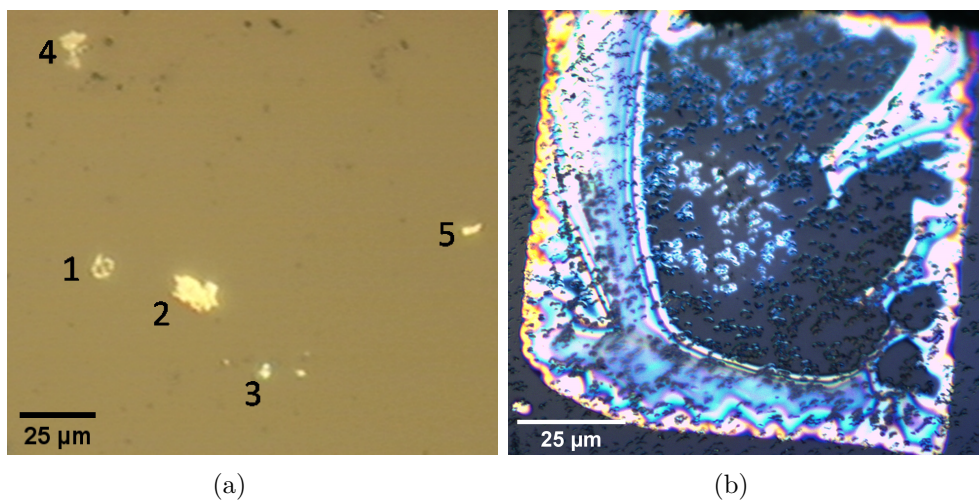


Abbildung 4.3: a) Übersicht der extrahierten Flocken aus der Probe ID249. b) Lichtmikroskopaufnahme der Diamantmembran vor der Extraktion.

<sup>2</sup>engl. chemical vapour deposition

Die jeweiligen Flocken aus Abb. 4.3a sind den folgenden Implantationen zuzuordnen und stammen im Fall der Graphitisierung mit Sauerstoff aus den Überresten der verbrannten Spots:

Nr.	Implantation [ $10^{14} \text{cm}^{-2}$ ]	Graphitisierung [ $10^{17} \text{cm}^{-2}$ ]
1	S: $1,0 \pm 0,1$	H: $2,5 \pm 0,25$
2		H: $2,0 \pm 0,2$
3	S: $1,0 \pm 0,1$	O: $5,0 \pm 0,5 \cdot [10^{-2}]$
4	S: $4,0 \pm 0,4$	H: $2,6 \pm 0,26$
5	S: $4,0 \pm 0,4$	O: $3,0 \pm 0,3 \cdot [10^{-2}]$

Die kleinsten Flocken (3 und 5) zeigten bei CLSM-Scans keine Helligkeitsunterschiede zum Untergrund, was die Aufnahme von Spektren hierzu verhindert. Somit ist der Schaden in der Membran zu hoch und weitere Versuche mit Sauerstoff versprechen kaum Erfolg. Die spektralen Messungen der sichtbaren Proben erfolgten bei Anregung mit 532nm- und 488nm-Lasern, mit anschließender Untergrundkorrektur zum Objektträger.

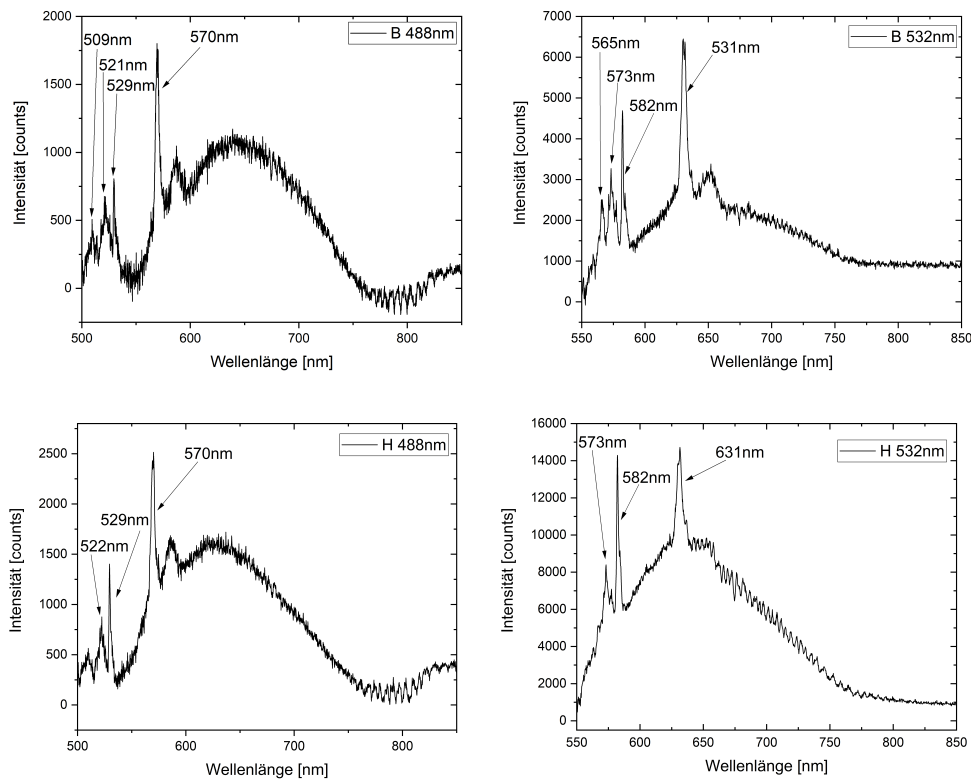


Abbildung 4.4: Fluoreszenzspektren der Diamantflocken aus ID249.

Die auftretenden Peaks sind auf Ramanlinien oder den Untergrund zurückzuführen:

Phase	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	488nm [nm]	532nm [nm]	598nm [nm]
Diamant	1332	522	573	650
Graphit	1582	529	582	660
D+G-Band	2947	570	631	725

Tabelle 4.2: Zuordnung der Raman-Peaks zu den Phasen des Kohlenstoffs in Abhängigkeit zur Anregungswellenlänge.

Die ausgeprägte Graphitlinie in Zusammenhang mit der Diamant-Ramanlinie bestärkt die Annahme, dass die Membrane zum Großteil amorph vorliegen und der Schaden nicht vollständig ausgeheilt wurde. Nach Tab. 4.2 sind die Peaks der Wellenzahl  $2947\text{cm}^{-1}$  auf die Kombination des D- und G-Bandes in Graphit zurückzuführen [34].

Eine eindeutige NV-Fluoreszenz ist nicht identifizierbar, wobei der Bereich von 550nm bis 750nm in allen vier Spektren unabhängig von der Anregungswellenlänge erscheint und so auf eine rudimentäre  $\text{NV}^0$ -Fluoreszenz deutet. Diese können in intakten Diamantclustern vorliegen und durch umliegende Fremdphasen wie Graphit entladen werden. Ramanlinien und Wechselwirkungen mit nahegelegenen Defekten würden dann zur Verbreiterung und Überstrahlung der ZPL führen.

Leider war die Oberfläche der Probe ID249 nach zwei Durchgängen so stark beschädigt, das sie selbst nach einer Reinigung in Säure keine sichtbaren Implantationen auf den CLSM-Scans zeigte. Dies ist auf Ablagerungen aus dem Sauerstoffofen und generelle Schäden durch die Erhitzung auf  $600^\circ\text{C}$  zurückzuführen.

#### 4.2.2 Sauerstoffätzen bei HPHT-Diamanten

Zeitgleich und relativ identisch zu ID249 fand die Durchführung der Versuche mit dem HPHT-Diamanten ID256 statt und erzielte sehr ähnliche Resultate.

Auch hier zeigt sich im Bereich von 550 bis 750nm ein Anstieg, der anscheinend ebenfalls unabhängig von der Anregungswellenlänge auftritt. Die erhöhte Fluoreszenz dieses Bereichs überstrahlt die Raman-Linien, welche nur noch teilweise sichtbar sind.

Bei der Graphitisierung mit Wasserstoff sind unter einer Fluenz von  $2,0 \pm 0,2 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}$  keine freistehenden Schichten entstanden, hingegen zeigten sich diese ab einer Fluenz von ca.  $2,3 \pm 0,23 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}$ . Diese Abweichung ist auf die höhere Donatorkonzentration und der daraus resultierenden Ladungsverschiebung von Vakanzen in HPHT-Diamanten zurückzuführen. Zur Graphitisierung müssen Vakanzen sich zusammenfügen, um nach dem Ausheilprozess Graphitcluster zu bilden. Sind die Vakanzen hingegen negativ aufgeladen, so stoßen sie sich durch Coulomb-Wechselwirkungen ab und die kritische Vakanzendichte steigt [22]. Diese Vermutung steht im relativen Einklang zur großen Variation der kritischen Vakanzendichte aus [10].

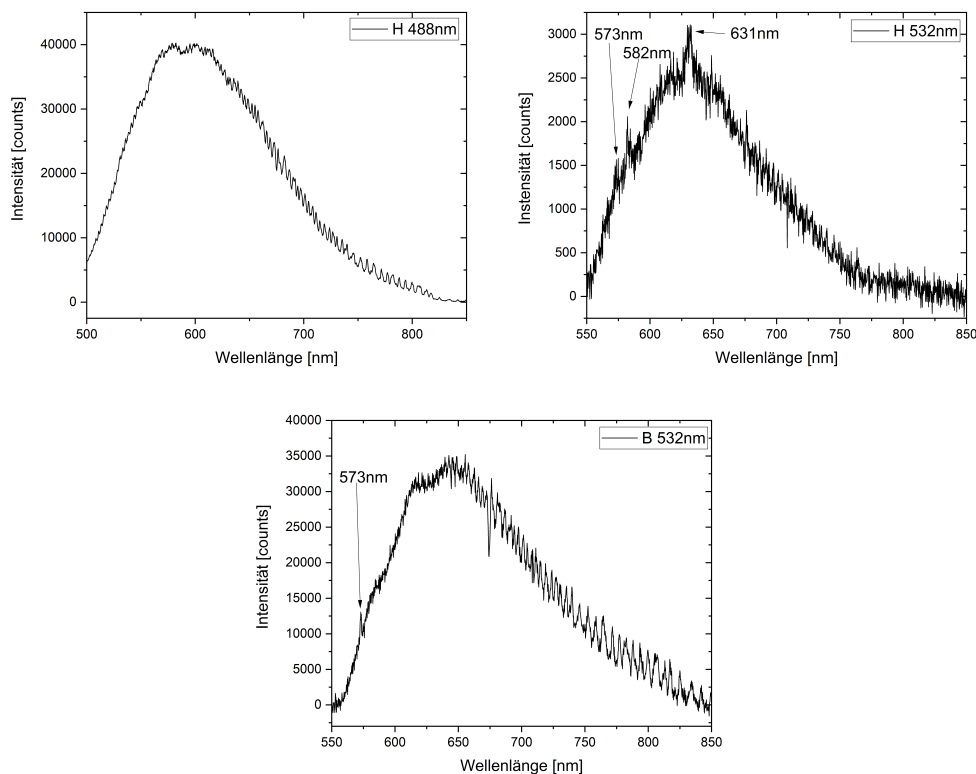


Abbildung 4.5: Fluoreszenzspektren der Diamantflocken aus ID256

Im Verlauf der Experimente zeigte sich, dass das Ätzen im Sauerstoffofen die Oberfläche der Diamanten stark beschädigt und durch Ablagerungen die Fluoreszenz abschirmt. Diese konnten durch Sauerstoffplasma oder Säure nicht beseitigt werden, sodass die Proben ID249 und ID256 für weitere Versuche unbrauchbar sind.

Wegen der geringen Ausbeute und Qualität eignet sich die Verbrennung der Graphitschicht lediglich als konzeptioneller Beweis für die verwendete Methode, jedoch nicht für die effiziente Herstellung von verwendbaren Diamantmembranen.

### 4.3 Säureätzen

Die chemische Eigenschaften von Diamant und Graphit ermöglichen das selektive Ätzen der Graphitschicht, ohne die Diamantmembran zu beschädigen. Hierbei wird die Probe in einem Säuregemisch aus Perchlorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure für 4h gekocht. Weitere Änderungen zur vorangehenden Durchführung sind die Verdoppelung der Membrandicke auf  $265\text{nm}$  und die Vergrößerung der Implantationsflächen auf  $(200\mu\text{m})^2$  bis  $(240\mu\text{m})^2$ . Die Graphitisierungen erfolgen entlang tiefer FIB<sup>3</sup>-Gräben, die im Voraus in

<sup>3</sup>engl. focussed ion beam

die Diamantoberfläche hinein gefräst wurden. So kann die Säure zur Graphitschicht und durch Kapillarkräfte fortwährend unter die Membran gelangen.

### 4.3.1 Säureätzen auf HPHT

Zunächst wurden verschiedene Implantationen auf dem HPHT Diamanten ID262 vorgenommen, 4h bei 1000°C ausgeheilt und im Anschluss graphitisiert. Erneute Versuche zur Graphitisierung mit Bor-Ionen bei  $E_B = 95\text{keV}$  und Fluenzen von 5 bis  $7 \cdot 10^{15}\text{cm}^{-2}$  führten nicht zur Erzeugung von freistehenden Membranen, obwohl eine Graphitschicht unterhalb der Implantationsfläche zu sehen ist. Während der Graphitisierung mit Bor ist der Ionenstrom gestiegen, sodass die Graphitisierungsschwelle nach Abb. 4.1c deutlich überschritten sein sollte. Entlang der FIB-Gräben dringen die Ionen tiefer in den Diamanten ein, sodass kein homogenes Schadensprofil über die gesamte Implantationsfläche gegeben ist. Die fehlende Schadensüberlagerung führt daher zur Unterschreitung der kritischen Vakanzendichte am Rand und damit zur Bildung einer sehr dünnen Diamantwand zwischen der Graphitschicht und dem Graben, der die Graphitschicht vor der Säure abschirmt. Hierfür spricht die Bildung von freistehenden Schichten an kleineren Löchern auf den Implantationssspots, die sich erst nach mehreren Wärme- und Säurebehandlungen im Laufe weiterer Versuche zeigten.

Im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen führt die Graphitisierung mit Wasserstoff zur Bildung von freistehende Schichten bei Fluenzen ab  $2,3 \pm 0,23 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}$  mit typischen Interferenzmuster an dünnen Schichten (siehe Anhang). Die herausgebrochenen Diamantsplitter sind bedeutend größer ( $> 50\mu\text{m}$  Seitenlänge) und zeigen gerade Risskanten, was bereits für eine gewisse Erhaltung der Diamantstruktur spricht.

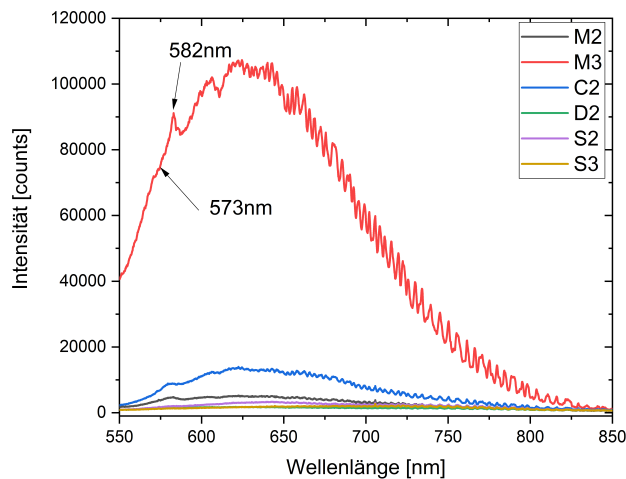


Abbildung 4.6: Übersicht der Fluoreszenzen der freistehenden Diamantmembranen aus der Probe ID262 bei gleichstarker Anregung mit einem 532nm-Laser.

Die Membranproben sind den folgenden Implantationsschritten zuzuordnen:

Nr.	Implantation [ $10^{14} \text{cm}^{-2}$ ]	Graphitisierung [ $10^{17} \text{cm}^{-2}$ ]
M2	(S,75keV): $1,0 \pm 0,1$ (B,95keV): $1,0 \pm 0,1$	(H,65keV): $2,4 \pm 0,24$
M3	(S,75keV): $5,0 \pm 0,5 \cdot [10^{-1}]$ (B,95keV): $5,0 \pm 0,5 \cdot [10^{-1}]$	(H,65keV): $2,35 \pm 0,24$
C2	-	(H,75keV): $2,4 \pm 0,24$
D2	(CN,95keV): $2,0 \pm 0,2$	(H,65keV): $2,9 \pm 0,29$
S2	(S,75keV): $5,0 \pm 0,5 \cdot [10^{-1}]$	(H,65keV): $2,9 \pm 0,29$
S3	(S,75keV): $5,0 \pm 0,5 \cdot [10^{-1}]$	(H,65keV): $3,3 \pm 0,33$

In den Spektren der untersuchten Membranen zeigen sich große Unterschiede in Fluoreszenzintensitäten bei gleicher Laserleistung (Abb. 4.6). Die mit M gekennzeichneten Proben dienen zur Nachahmung einer Diodenstruktur im Tiefenprofil, sodass die Verarmungszone dazwischen eine Ladungsverschiebung zum negativen NV-Zentrum bewirken könnte.

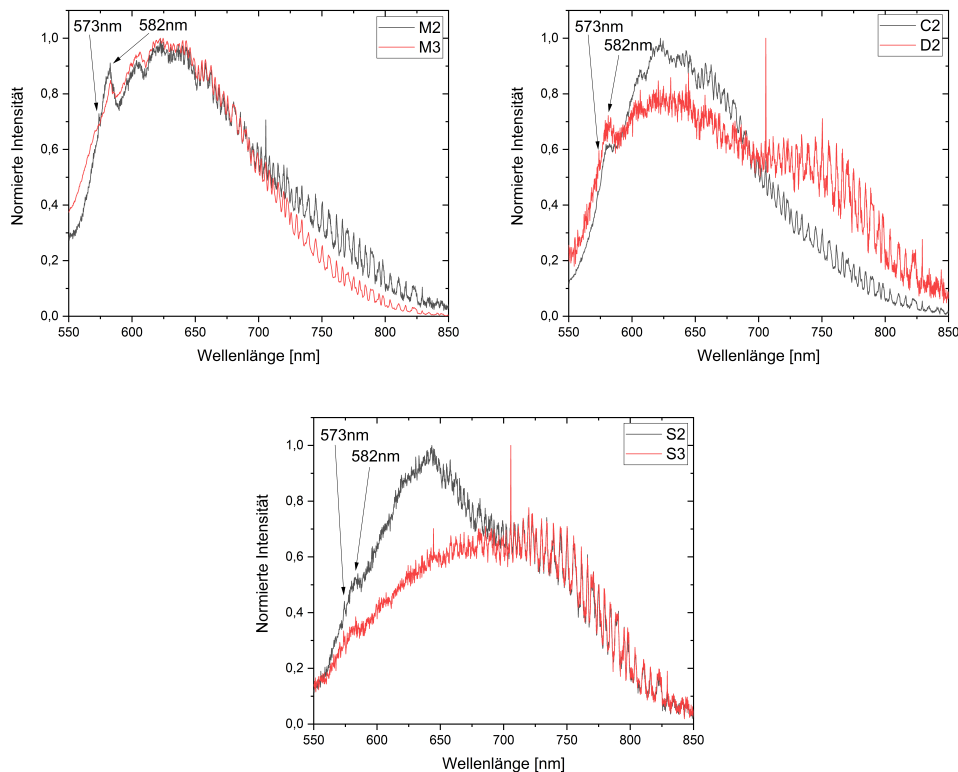


Abbildung 4.7: Normierte Fluoreszenzspektren der Membrane aus ID262 angeregt mit einem 532nm-Laser. Spektrometer-Messfehler zu sehen bei 705nm.

Im Vergleich zu den vorangegangenen Proben ist eine deutliche Verbesserung der Fluoreszenzintensität zu erkennen. Die ausgeprägte Graphit-Ramanlinie lässt auf einen hohen Anteil an Graphitclustern in der Membran schließen und überstrahlt die ZPL der  $NV^0$ -Zentren. Daher ist eine eindeutige Identifizierung auch hier nicht möglich, jedoch sind Ähnlichkeiten zu Spektren einzelner  $NV^0$ -Zentren erkennbar (Abb. 4.7).  $NV^-$ -Zentren sind in keinen der Spektren nachzuweisen.

Aus dem Vergleich der mit Stickstoff gedopten Membran mit einer ca. 35nm dickeren Membran ist lediglich eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität festzustellen (Abb. 4.7). Insgesamt ist ein systematischer Vergleich der verschiedenen Implantationen nicht sinnvoll, da die Membrane dem Anschein nach nicht vollständig ausgeheilt sind.

### 4.3.2 Zusätzliche Ausheilschritte

Zur Untersuchung der Ausheilzeit der freistehenden Schichten wurde die Probe ID262 für weitere 4h und später 12h bei 1000°C ausgeheilt und nach jedem Ausheilschritt herausgebrochene Membrane erneut am CLSM untersucht. Hier zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Fluoreszenzintensität bei gleicher Laserleistung und eine Verlagerung der Spektren zum  $NV^-$ -Zentrum. Zwar sind für beide Ladungszustände keine eindeutigen Null-Phononenlinien erkennbar, jedoch sind die Seitenbanden identisch zu bekannten NV-Spektren.

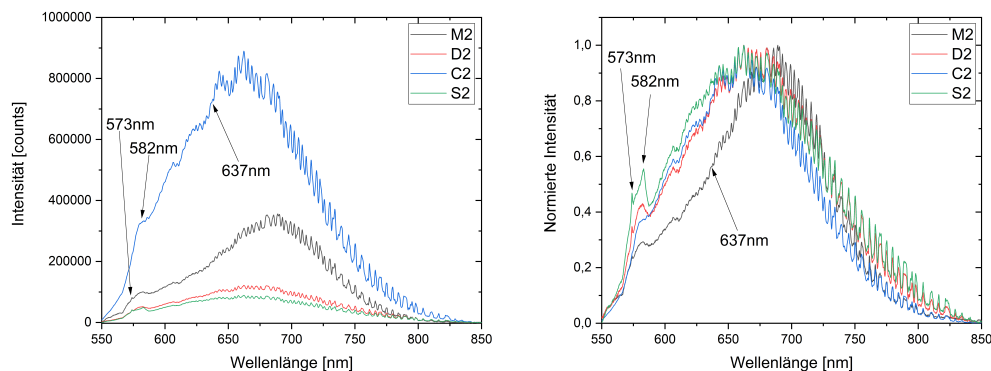


Abbildung 4.8: Vergleich aller Membranspektren nach insgesamt 16h Ausheilzeit bei gleicher Laserleistung (Links normiert, rechts nicht normiert).

Diese Verbesserung spricht für die bisherige Annahme von Graphitclustern in den freistehenden Schichten. Da die intakten Diamantstrukturen in Oberflächennähe und am Rand der Implantationsflächen aufzufinden sind, ist der Kristallkeim relativ klein. Weil sich die Atome in der amorphisierten Region an nahegelegenen Kristallkeimen reorientieren, bilden sich zunächst Graphitcluster. Mit zunehmender Ausheilzeit lagern sich immer mehr Atome an die intakte Diamantstruktur, sodass die Graphit- bzw. Vakanzencluster nach und nach abgebaut und wieder in Diamant umgewandelt werden. Dies ist auch an der Verbreiterung des Graphitpeaks zu erkennen. Der Zerfall von  $3H$ -Zentren könnte



beim Ausheilen ebenfalls Ladungsträger freigeben und zur Verschiebung beitragen [41]. Die stetige Verbesserung der Fluoreszenz mit zunehmender Ausheilzeit und die Abwesenheit von Null-Phononenlinien nach insgesamt 16h Ausheilzeit deuten auf eine zu geringe Ausheiltemperatur.

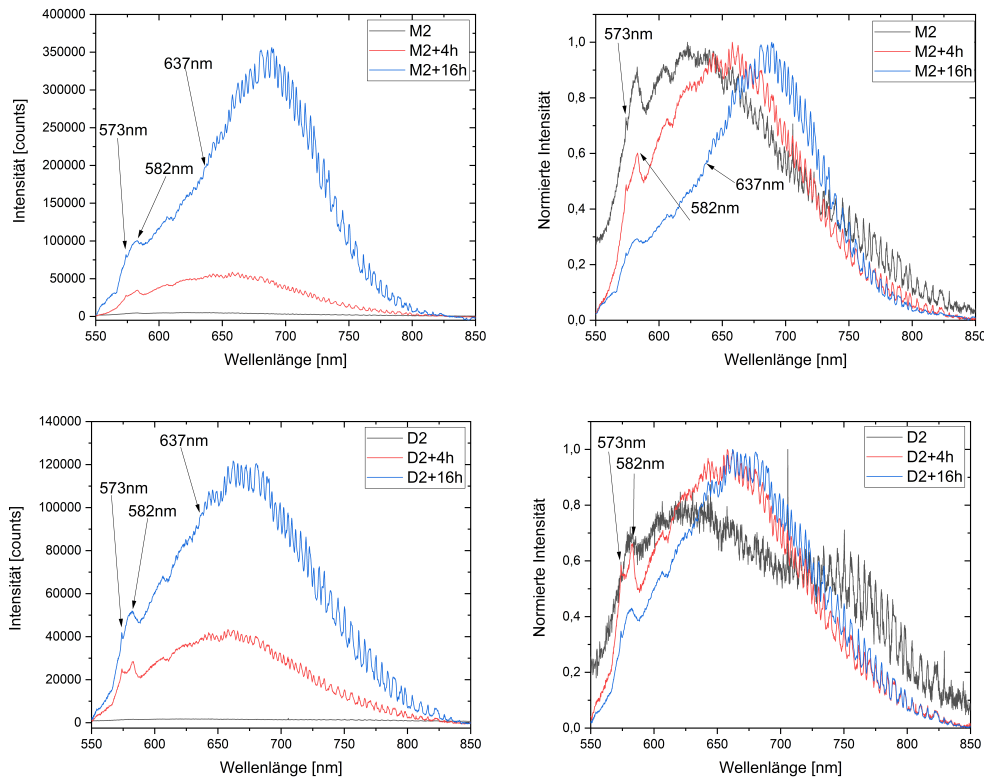


Abbildung 4.9: Vergleich der Membranspektren abhängig von der Ausheilzeit bei gleicher Laserleistung (Links normiert, rechts nicht normiert).

Insgesamt wurden die besten Ergebnisse mit den undotierten und diodenähnlichen Membranen erzielt. Aus der Abb. 4.8 ist zu entnehmen, dass eine reine Schwefelimplantation selbst bei geringen Fluenzen zu einer Abnahme der  $NV^-$ -Fluoreszenz im Vergleich zur undotierten Membran führt. Die starke Rechtsverlagerung im Spektrum der diodenähnlichen Membran M2 spricht hingegen für eine Verschiebung des Ladungszustandes durch eine Verarmungszone. Die höhere Fluoreszenz der C2-Membran ist mit der größeren Dicke im Vergleich zu den restlichen Membranen und somit dem geringeren Schaden zu erklären.

## 4.4 Optimierung und Untersuchung

Unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse erfolgt die Optimierung der Diamantmembrane. Die Graphitisierung wird vor der Implantation vorgenommen, um zusätzlichen Messungen zwischen den einzelnen Schritten zu ermöglichen. Die entstandene Graphitschicht schirmt die Membran vom restlichen Diamanten ab, sodass Messungen bereits vor dem Lift-off durchgeführt werden können. Diese Reihenfolge verhindert auch das Mixing von Dotanden bei der Graphitisierung und könnte durch zusätzliche Spannungen in der Membran die Ausheilung zum Diamanten begünstigen<sup>4</sup>. Die zusätzlichen Spannungen resultieren aus der Oberflächenspannung des Diamanten und dem Swelling der Graphitschicht. Zunächst werden identische Graphitisierungen entlang der FIB-Gräben auf der Probe ID262 vorgenommen und bei 1100°C für 12h ausgeheilt.

### 4.4.1 Dotierung

Die Graphitschicht unter den Implantationsflächen schirmt den restlichen Diamanten teilweise ab, was die Untersuchung der Membrane zwischen den Erzeugungsschritten ermöglicht. Die nachfolgenden Implantationen werden auf den Membranen vorgenommen und vor bzw. nach dem Ausheilen am CLSM untersucht.

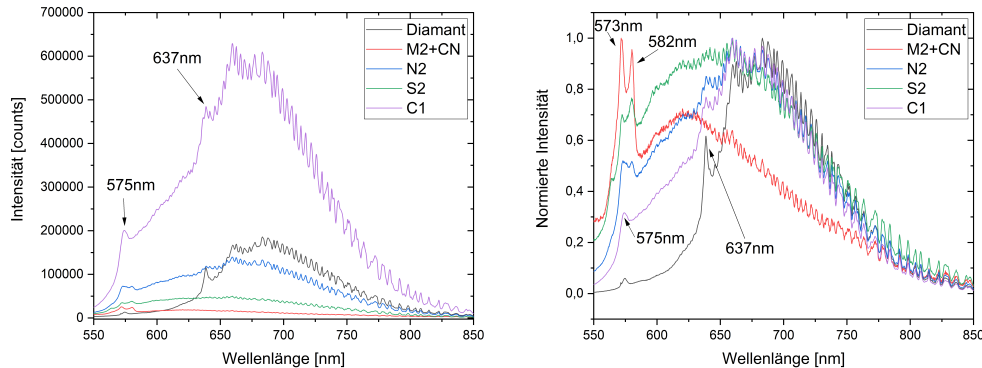


Abbildung 4.10: Fluoreszenzspektren der intakten Membrane auf ID262 nach der Implantation verschiedener Ionen und vor dem Ausheilen. Anregung mit einem 532nm-Laser.

Die dargestellten Spektren sind den folgenden Implantationen zuzuordnen:

<sup>4</sup>vgl. HPHT-Verfahren

Nr.	Implantation [ $10^{14}\text{cm}^{-2}$ ]	Graphitisierung [ $10^{17}\text{cm}^{-2}$ ]
M2+CN	(S,75keV): $1,0 \pm 0,1$ (B,95keV): $1,0 \pm 0,1$ (CN,95keV): $0,5 \pm 0,05$	(H,65keV): $2,43 \pm 0,24$
N2	(S,75keV): $1,0 \pm 0,1$ (CN,95keV): $1,0 \pm 0,1$	(H,65keV): $2,35 \pm 0,33$
S2	(S,75keV): $1,0 \pm 0,1$	(H,65keV): $2,56 \pm 0,26$
C1		(H,65keV): $2,5 \pm 0,25$

Bereits aus dem Vergleich zwischen der einfachen Membran C1 und dem Diamantspektrum von ID262 zeigt sich eine größere Verschiebung der Ladungsverteilung zum  $\text{NV}^0$ -Zentrum, dessen ZPL sich nun deutlich abzeichnet. Hingegen ist zwar eine enorme Verbesserung der  $\text{NV}^-$ -ZPL zu erkennen, jedoch sind weiterhin Amorphisierungseffekte sichtbar. Durch zusätzliche Implantationen von Schwefel, Bor oder Stickstoff nimmt die Fluoreszenz der Membran mit zunehmendem Schaden ab. Diese Abnahme ist auf die Amorphisierung der Membran zurückzuführen und zeigt sich als steigendes Plateau der Diamant- und Graphit Ramanlinien im Spektrum (Abb. 4.10).

Insgesamt zeigt die Ausheiltemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  zwar ein besseres Ausheilverhalten, reicht aber trotz der langen Ausheilzeit von 12h nicht zur deutlichen Wiederherstellung der  $\text{NV}^-$ -Nullphononenlinie.

#### 4.4.2 Ausheiltemperatur

Zur finalen Ausheilung der Implantationsschäden wird die Diamantprobe bei  $1200^\circ\text{C}$  für 12h ausgeheilt und im Anschluss für 4h in Säure geätzt. Hierbei sind keine freistehenden Schichten entstanden, da die Säure erneut nicht zur Graphitschicht durchdringen konnte. Trotz höherer Fluenzen hat der Schaden entlang der Gräben nicht ausgereicht, um die Graphitschicht freizulegen. Durch die eingeschränkte Betriebsfähigkeit der Ionenquelle wurden die Implantationszeiten der Graphitisierungen von 15 bis 25min auf 55 bis 70min verlängert. Die Genauigkeit der linearen Näherung zur Dosenkorrektur nimmt mit steigender Implantationszeit stark ab, besonders wenn der Ionenstrahl auf der Probe als Produkt einer schmalen, driftenden Poisson-Verteilung und einer Heavyside-Funktion<sup>5</sup> angenommen wird.

---

<sup>5</sup>der Blende entsprechend

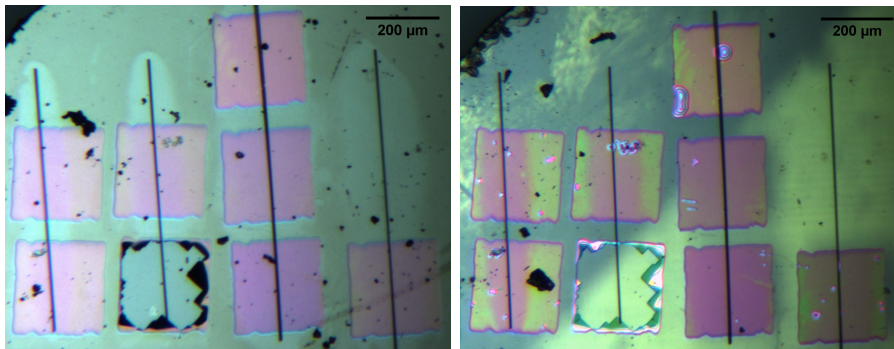


Abbildung 4.11: Implantationen auf ID262 nach dem Ausheilen (links) und nach dem Ätzen (rechts).

Die enorme Abnahme der PL-Intensität im Vergleich zu vorangehenden Experimenten ist auf die Verschiebung des Strahlengangs an der Lochblende des CLSM zurückzuführen. Die Erhöhung der Ausheiltemperatur bewirkt eine geringe Verbesserung der ZPL des  $NV^-$ -Zentrums, jedoch kann durch die geringe Intensität keine genauere Aussage getroffen werden (Abb.4.12). Das blanke Diamantspektrum der Probe ID262 weist größere Abweichungen zu bisherigen Messungen und eine erhöhte Fluoreszenz im Vergleich zu den Membranen. Somit handelt es sich um eine Aufnahme auf einer Implantationsfläche, die durch die generelle PL-Senkung nicht sichtbar war.

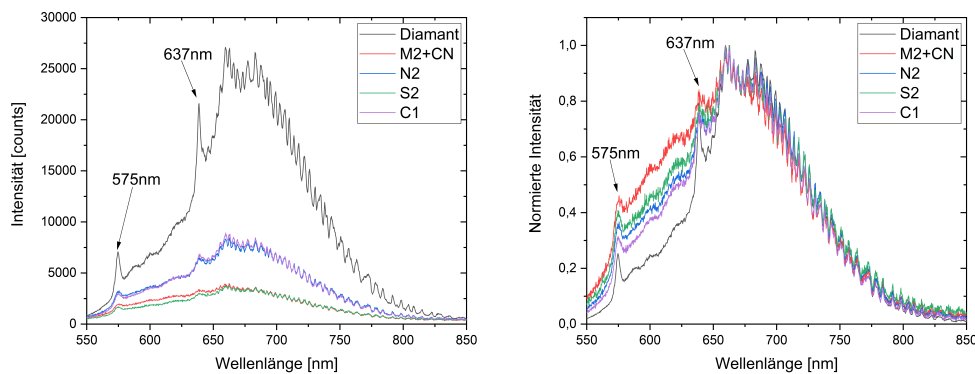


Abbildung 4.12: Spektren der Implantationsflächen auf ID262 angeregt mit einem 532nm-Laser.

### 4.4.3 Untersuchung der Membran

Zur Erzeugung der freistehenden Schichten wurden einzelne Implantationsflächen mit einem fokussierten Ionenstrahl aufgeschnitten und erneut für 4h in Säure geätzt.

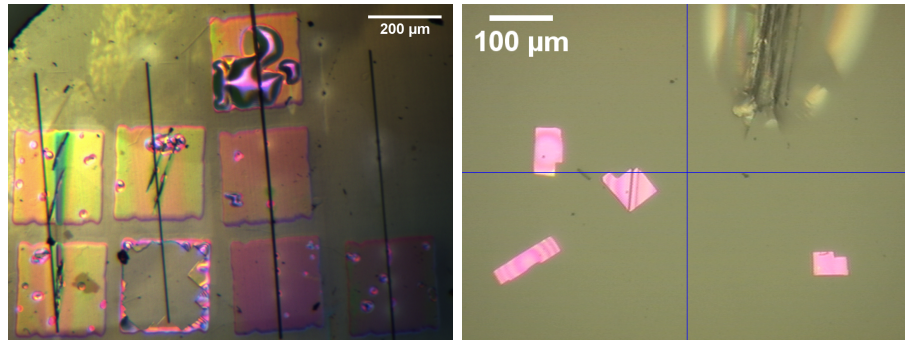


Abbildung 4.13: Übersicht der Implantationen auf ID262 nach erneuter FIB- und Säurebehandlung (links), herausgebrochene Membrane auf Objektträger (rechts).

Die geringe Erfolgsquote (siehe Abb.4.13) lässt sich mit der großen Abnahme der Graphitisierungsfluenz und teilweise mit der Größe und Tiefe der Einschnitte erklären. Entlang dieser Einschnitte treten Farbänderungen auf, die auf eine Änderung des Brechungsindex durch Strahlenschäden weisen [30]. Im Anschluss werden die freistehenden Schichten herausgebrochen und auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

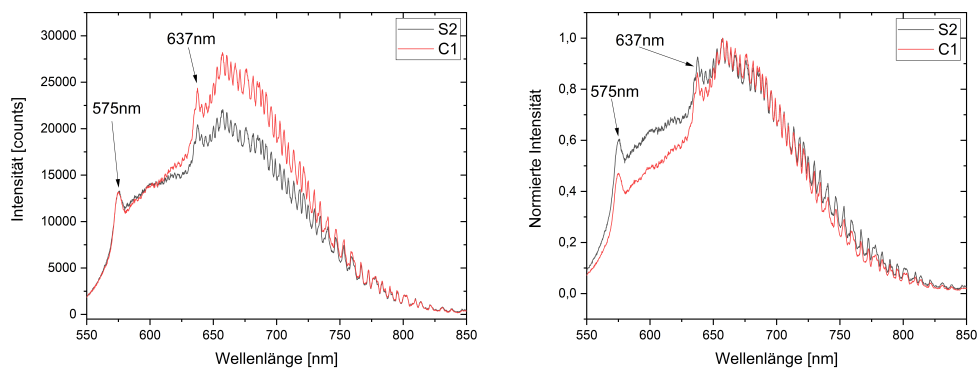


Abbildung 4.14: CLSM-Spektren der herausgebrochenen Membranproben angeregt mit einem 532nm-Laser bei gleicher Laserleistung.

In Abb. 4.14 zeigt sich eine Abnahme der  $NV^-$ -Fluoreszenz bei gleichbleibendem  $NV^0$ -Signal, was auf die Abnahme der Gesamtzahl an  $NV$ -Zentren und eine Ladungsverschiebung zum neutralen deutet. Die zusätzliche Implantation von Schwefelionen führt zu

weiteren Amorphisierungen in der Membran, die nicht vollständig ausgeheilt werden. Ordnen sich die verbliebenen Vakanzen vermehrt um größere Defekte wie Stickstoff- und Schwefelatome, so stehen diese nicht mehr zur Bildung von Leuchtzentren oder als Elektronendonatoren zur Verfügung. Solche lokalen Amorphisierungen treten mit zunehmendem Schaden mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auf, bis hin zur vollständigen Graphitisierung bei der kritischen Vakanzendichte  $\alpha$ .

Im Allgemeinen zeigen sich bei beiden Membranarten scharfe  $NV^-$ -ZPL, die auf eine Annäherung an eine optimale Ausheiltemperatur zurückzuführen sind. Der Einfluss des Swelling-Drucks auf das Ausheilverhalten ist zwar unklar, jedoch wurde diese Methode bereits doppelseitig in [9] angewandt. Trotz des Auftretens von scharfen Nullphononenlinien konnte keine Resonanz im ODMR festgestellt werden. Dies ist auf die Abnahme des ODMR-Kontrasts mit zunehmender Vakanzenkonzentration zurückzuführen [13].

## 4.5 Amorphisierungseffekte

### 4.5.1 Wasserstoff-Passivierung

Zur parallelen Untersuchung der Ladungsverteilung von NV-Zentren in Abhängigkeit zur Vakanzendichte wurden 65keV-Wasserstoffimplantationen unterhalb der Graphitisierungsschwelle auf ID262 vorgenommen, für 1100°C bei 12h ausgeheilt und am CLSM untersucht. Aus der Anpassung von Spektren einzelner NV-Zentren an die gemessenen Spektren lässt sich dann das Verhältnis der Ladungszustände berechnen.

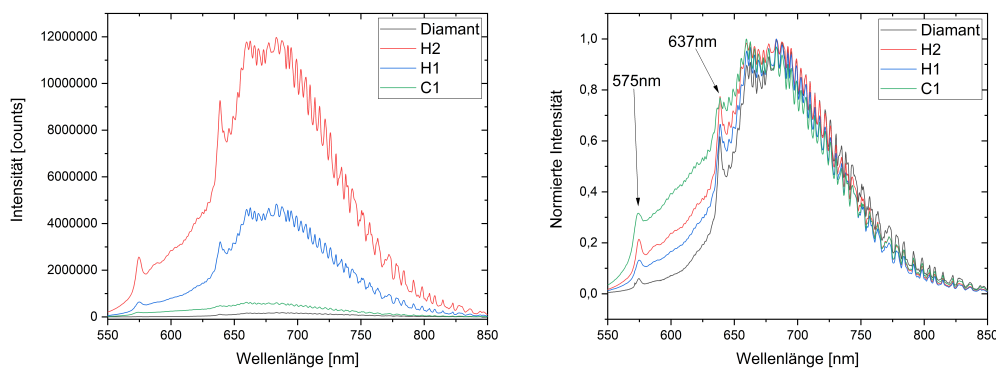


Abbildung 4.15: CLSM-Spektren der H-Implantationen auf ID262 nach dem Ausheilen. Angeregt mit einem 532nm-Laser.

Nr.	Fluenz [ $10^{17} \text{cm}^{-2}$ ]
Diamant	[ID262 blank]
H1	(H,65keV): $1,0 \pm 0,1$
H2	(H,65keV): $0,5 \pm 0,1$
C1	(H,65keV): $2,5 \pm 0,25$

Bei der Untersuchung zeigt sich zunächst eine enorme Zunahme der Fluoreszenz im Spot H2, die mit steigender Fluenz stark abnimmt. Die anfängliche Zunahme resultiert aus der Bildung von NV-Zentren durch die Verbindung von Vakanzen und Stickstoffatomen. Hingegen lässt sich die Abnahme durch vermehrte Bildung von Vakanzenclustern erklären, die wiederum andere Defekte isolieren und damit die Fluoreszenz senken.

Im normierten Spektrum zeigt sich die Ladungsverschiebung zur neutralen Stickstoffvakanz mit steigender Fluenz. Weiterhin wird die Nullphononenlinie des  $\text{NV}^-$ -Zentrums mit zunehmender Fluenz verbreitert, was die bisherige Vermutung über die verbleibenden Schäden in der Membran bestätigt. Hierbei treten Wechselwirkungen zwischen dem NV-Zentrum und naheliegenden Defekten auf, wodurch die Kohärenzzeit und der Kontrast reduziert werden [13].

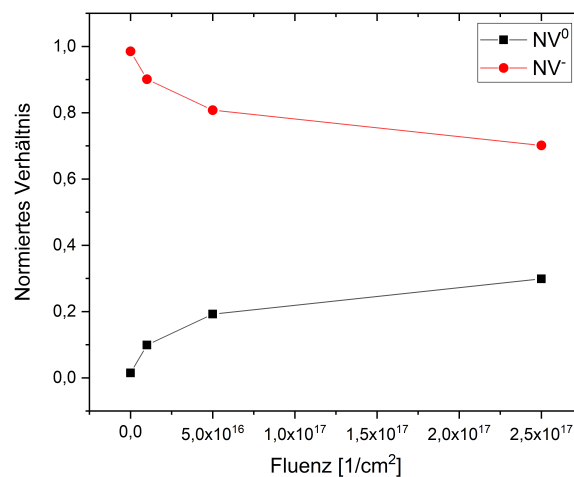


Abbildung 4.16: Verhältnis der Ladungszustände von NV-Zentren in Abhängigkeit zur H-Fluenz auf ID262

Die Anpassung der gemessenen Spektren an Einzel-NV-Spektren zeigt eine Ladungsverschiebung mit steigender Wasserstoff-Fluenz, wobei sie Abweichungen zu vorangegangenen Graphitisierungsexperimenten mit Kohlenstoff und Silizium aufweist [19]. Im Vergleich mit Abb. 4.15 weist die Zunahme der Fluoreszenzintensität von H1 in Kombination mit der steilen Verschiebung des Ladungszustandes auf eine Erhöhung der Akzeptorkonzentration im Diamanten. Hierbei nimmt Wasserstoff Zwischengitterplätze ein und wirkt

wie ein Akzeptor, wodurch es nahegelegene NV-Zentren entladen kann [31]. Mit zunehmender Fluenz steigt auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von NVH-Zentren, die thermisch stabil bis 1600°C [26] sind und eine geringere Bildungsenergie als NV-Zentren besitzen [21].

Insgesamt ist eine Abnahme des negativen Ladungszustandes von ca. 30% zu beobachten, die durch verbleibende Schäden und der Wasserstoff-Passivierung verursacht wird. Zur Minimierung dieser Effekte sollte die Graphitisierung mit Helium bei höheren Energien vorgenommen und die erhöhte Schadensregion in der Membran nachträglich ausgedünnt werden [20].

Zur genauen Untersuchung dieser Ladungsverschiebung ist ein Vergleich zwischen Helium- und Wasserstoffimplantationen auf demselben Diamanten notwendig. Durch Umrechnung der Fluenz in eine über die Tiefe integrierte Vakanzendichte kann die Ladungsverschiebung bei gleichem Schaden verglichen werden. Die Abweichung liefert dann einen Separationsansatz zwischen dem Einfluss von Vakanzen und dem Einfluss des Dotanden. Bei einem solchen Vergleich sollten die atomaren Massen der neutralen Dotierstoffe (z.B. He, C, Si) möglichst nahe am Dotand liegen (z.B. Kohlenstoff und Bor bzw. Stickstoff<sup>6</sup>) und die Beschleunigungsenergie entsprechend angepasst werden. Ein solcher Vergleich zwischen Helium und Wasserstoff ist mit dem verwendeten Teilchenbeschleuniger bisher nicht möglich, da dieser keine Helium-Ionen produzieren kann.

#### 4.5.2 Swelling

Durch Oberflächenprofilmessungen am DekTak der Arbeitsgruppe für Halbleiterphysik lassen sich Rückschlüsse auf das Swelling-Verhalten bei der Amorphisierung einzelner Implantationsflächen ziehen. Diese erfolgten zum einen an nicht geätzten und zum anderen an bereits vollständig herausgebrochenen Implantationsflächen mit identischen Graphitisierungsparametern.

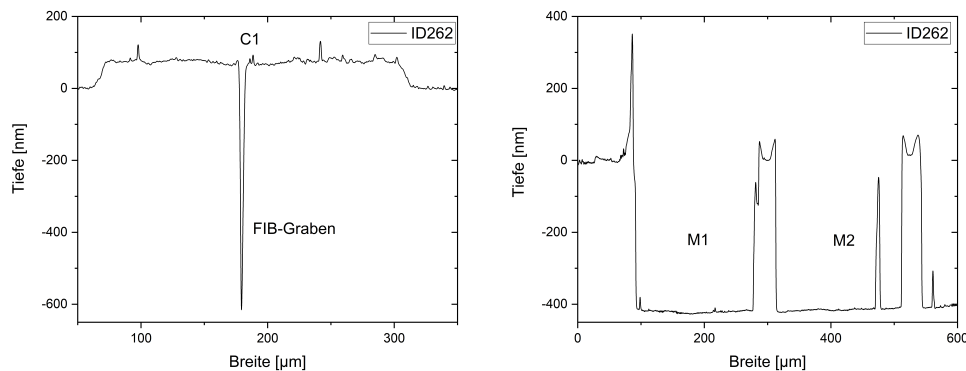


Abbildung 4.17: DekTak Messungen der Implantationen auf ID 262

<sup>6</sup>alternativ C<sub>2</sub> und CN



Da die Membran den geringsten Widerstand leistet, sollte sich die Graphitschicht größtenteils zur Oberfläche hin ausdehnen. Bei einer konstanten Fläche und einer Volumenzunahme um Faktor  $\rho_D/\rho_G = 1,58$  ist ein Swelling der Graphitschicht von maximal 80nm zu erwarten, ohne Berücksichtigung der Amorphisierung in der Membran. Die Messungen zeigen ein Oberflächenswelling von  $73 \pm 5\text{nm}$  (4.17), was nur geringfügig kleiner als der Maximalwert ist. Den Simulationen zufolge sollte die maximale Graphitisierungstiefe ca 405nm betragen, jedoch zeigen die Messungen eine Tiefe von 420 bis 430nm (Abb. 4.17) und einen verkleinerten Abstand zwischen den Implantationsflächen. Beides sollte das Resultat einer gleichmäßigeren Ausdehnung des Graphits in allen Richtungen sein. In Anbetracht dieser Ergebnisse zeigen sich die Simulationen als recht zuverlässig, liefern jedoch keine genaue Aussage über die Membrandicke. Wegen der Amorphisierungen unterhalb der kritischen Vakanzendichte schwellen die Membrane ebenfalls an und tragen zum Oberflächen-Swelling bei. Dies zeigt sich in AFM-Messungen an dünneren Membranen, die mit 35keV-Wasserstoffionen graphitisiert wurden. Laut Simulationen sollten diese 130nm dick sein, obwohl die Messungen ca. 140nm ergeben (Anhang 5.3).

## Kapitel 5

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Erzeugung von Diamantmembranen in CVD- und HPHT-Diamanten untersucht. Hierbei wurde das Verfahren für HPHT-Diamanten so weit optimiert, dass die Nullphononenlinie des  $NV^-$ -Zentrums eine deutliche Ausprägung aufweist. Weiterhin erfolgten Untersuchungen zur Amorphisierung der Membran und der Auswirkung von Wasserstoff-Implantationen auf die Ladungsverteilung der Leuchtzentren.

Deutliche Verbesserungen zeigten sich aus der Erhöhung der Membrandicke und der Umstellung von der Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre zur Ätzung in Säure. Die benötigte Fluenz zur Graphitisierung von CVD-Diamanten war hierbei geringer, als bei HPHT-Diamanten. Daher sollte zur Minimierung des Schadens ein möglichst reiner CVD-Diamant verwendet werden.

Die Graphitisierung mit Wasserstoff ermöglicht zwar die Erzeugung von Diamantmembranen, führt jedoch zu einer Entladung der NV-Zentren und deren Umwandlung in NVH-Komplexe. Diese Methode führt ebenfalls zur Amorphisierung innerhalb der Membran, was die Verringerung der Fluoreszenz und weitere Entladungen der NV-Zentren zufolge hat. Zur Prävention sollte die Graphitisierung stattdessen mit Helium bei deutlich höheren Energien durchgeführt werden, um das Schadensprofil in der Membran zu minimieren. Durch die höhere Dicke der Membran kann die beschädigte Region nachträglich beseitigt werden, was zur Erhöhung der Qualität führen sollte.

Es zeigt sich, dass die Erhöhung der Ausheiltemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  auf  $1200^\circ\text{C}$  und der Ausheilzeit von 4h auf 12h zur Verbesserung des Ausheilverhaltens und damit zur Wiederherstellung der Nullphononenlinie des NV-Zentrums führt. Die hohe Ausheilzeit von 12h kann entweder auf die kleinen Kristallkeime in der Membran oder eine zu niedrige Ausheiltemperatur zurückgeführt werden. Hierzu sollten Untersuchungen zur Ausheilung bei höheren Temperaturen und ggf. mit RTA<sup>1</sup> erfolgen.

Aus der Untersuchung der Wasserstoffimplantationen zeigte sich mit zunehmender Fluenz eine Verbreiterung bis hin zum Verschwinden der NV-Nullphononenlinie, was wiederum eine rekursive Erklärung der anfänglichen Ergebnisse liefert.

Nachträgliche Schwefelimplantationen führten zur Verringerung der  $NV^-$ -Fluoreszenz,

---

<sup>1</sup>engl. Rapid Thermal Annealing

was auf ein hohes Maß an Restschaden in der Membran deutet. Die Diodenstrukturen im Tiefenprofil lieferten zwar anfangs die besten Ergebnisse, konnten jedoch nicht in optimierter Form untersucht werden. Hierbei ist jedoch eine relativ scharfe Verteilung der Schwefel- und Bor-Ionen notwendig, sodass unnötig lange Ausheilzeiten zu vermeiden sind.

Insgesamt zeigten sich keine ODMR-Signale, sodass die Membrane nicht zur Anwendung in der Quantensensorik geeignet sind. Jedoch sollten die aufgeführten Optimierungen die Qualität der Membran hinreichend verbessern, um Anwendung in der Quantentechnologie zu finden. Sollten die genannten Optimierungen nicht zu gewünschten Ergebnissen führen, so können dünne Diamanten von der Rückseite graphitisiert werden. Für Anwendungen außerhalb der Quantentechnologie sollte die vorliegenden Ergebnisse ausreichend sein.

Zur Herstellung von Quantencomputern in Diamantmembranen sollten hochreine, dünne Diamanten von vorne dotiert, ausgeheilt und im Anschluss mit einer hohen Energie von der Rückseite graphitisiert werden. Diese Technik sollte theoretisch den geringst möglichen Schaden in der Membran verursachen und damit die bestmöglichen Ergebnisse liefern. Ein solcher Aufbau dient vor allem zur Steigerung der Detektionseffizienz von Photonen.

# Literaturverzeichnis

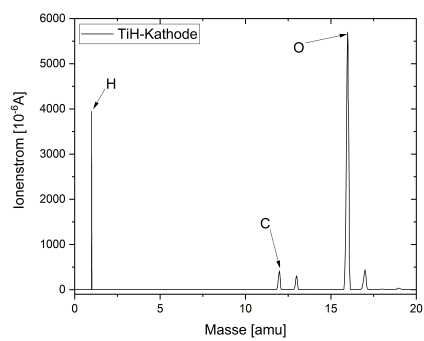
- [1] S. Becker. Unveröffentlicht, Nutzung mit freundlicher Erlaubnis, 8 2020. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4
- [2] F. Bosia, N. Argiolas, M. Bazzan, B. A. Fairchild, A. D. Greentree, D. W. M. Lau, P. Olivero, F. Picollo, S. Rubanov, and S. Prawer. Direct measurement and modeling of internal strains in ion-implanted diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(38):385403, August 2013. 2.11
- [3] F. Bosia, S. Calusi, L. Giuntini, S. Lagomarsino, A. L. Giudice, M. Massi, P. Olivero, F. Picollo, S. Sciortino, A. Sordini, M. Vannoni, and E. Vittone. Finite element analysis of ion-implanted diamond surface swelling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19):2991–2995, October 2010. 2.3.2, 4.1
- [4] S. Castelletto, X. Li, and M. Gu. Frontiers in diffraction unlimited optical methods for spin manipulation, magnetic field sensing and imaging using diamond nitrogen vacancy defects. *Nanophotonics*, 1(2):139–153, November 2012. 2.6
- [5] M. Chipaux, L. Toraille, C. Larat, L. Morvan, S. Pezzagna, J. Meijer, and T. Debuisschert. Wide bandwidth instantaneous radio frequency spectrum analyzer based on nitrogen vacancy centers in diamond. *Applied Physics Letters*, 107(23):233502, December 2015. 1
- [6] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp. Vacancy-related centers in diamond. *Physical Review B*, 46(20):13157–13170, November 1992. 2.2.2
- [7] M. S. Dresselhaus and R. Kalish. *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1992. 2.1, 2.1.1, 2.1.2, 2.3
- [8] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov. Superconductivity in diamond. *Nature*, 428(6982):542–545, April 2004. 2.2
- [9] B. A. Fairchild, P. Olivero, S. Rubanov, A. D. Greentree, F. Waldermann, R. A. Taylor, I. Walmsley, J. M. Smith, S. Huntington, B. C. Gibson, D. N. Jamieson, and

- S. Praver. Fabrication of ultrathin single-crystal diamond membranes. *Advanced Materials*, 20(24):4793–4798, December 2008. 1, 4.4.3
- [10] B. A. Fairchild, S. Rubanov, D. W. M. Lau, M. Robinson, I. Suarez-Martinez, N. Marks, A. D. Greentree, D. McCulloch, and S. Praver. Mechanism for the amorphisation of diamond. *Advanced Materials*, 24(15):2024–2029, March 2012. 2.2, 2.3.2, 2.11, 2.12, 4.2.2
- [11] A. Faraon, P. E. Barclay, Ch. Santori, K.-M. C. Fu, and R. G. Beausoleil. Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity. *Nature Photonics*, 5(5):301–305, April 2011. 1
- [12] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095–14107, May 2000. 2.4, 2.1.3
- [13] H. Genish, K. Ganesan, A. Stacey, S. Praver, and M. Rosenbluh. Effect of radiation damage on the quantum optical properties of nitrogen vacancies in diamond. *Diamond and Related Materials*, 109:108049, November 2020. 4.4.3, 4.5.1
- [14] H. Gobrecht, H. Bucka, L. Bergmann, C. Schaefer, and K. Becker, editors. *Aufbau der Materie*. De Gruyter, December 1981. 2.2
- [15] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter, January 2018. 2.1, 2.1.1, 2.1.2, 2.2, 2.2
- [16] G. Götz and K. Gärtner. *High Energy Ion Beam Analysis of Solids*. 05 1988. 2.3
- [17] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond: A review. *physica status solidi (a)*, 203(13):3207–3225, October 2006. 2.2
- [18] A. Krüger. *Neue Kohlenstoffmaterialien*. Teubner, 10 2007. 2.1, 2.1, 2.1.1, 2.1.2
- [19] M. Kuhrke and D. Reinhardt. *Praktikum Quantentechnologie*. 10 2020. 4.5.1
- [20] J. C. Lee, A. P. Magyar, D. O. Bracher, I. Aharonovich, and E. L. Hu. Fabrication of thin diamond membranes for photonic applications. *Diamond and Related Materials*, 33:45–48, March 2013. 4.5.1
- [21] T. Lühmann, R. John, R. Wunderlich, J. Meijer, and S. Pezzagna. Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond. *Nature Communications*, 10(1), October 2019. 2.2.1, 4.5.1
- [22] T. Lühmann, N. Raatz, R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. KleiBer, 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*, 51(48):483002, October 2018. 2.2.1, 2.7, 2.2.2, 2.8, 4.2.2

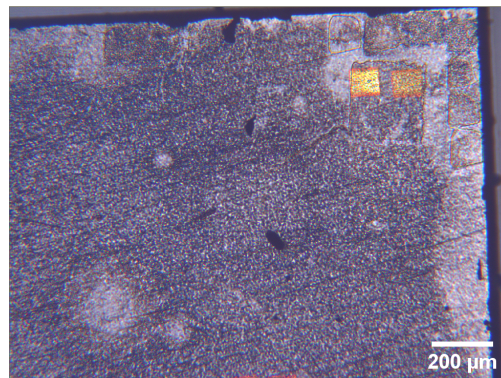
- [23] P. Li, S. Chen, H. Dai, Z. Yang, Z. Chen, Y. Wang, Y. Chen, W. Peng, W. Shan, and H. Duan. Recent advances in focused ion beam nanofabrication for nanostructures and devices: fundamentals and applications. *Nanoscale*, 13(3):1529–1565, 2021. 2.9
- [24] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiøtt. Range concepts and heavy ion ranges. *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vid. Selsk.*, 33(14), 1963. 2.3
- [25] Paul W. May. Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1766):473–495, January 2000. 1
- [26] Y. Meng, Ch. Yan, J. Lai, S. Krasnicki, H. Shu, T. Yu, Q. Liang, H. Mao, and R. J. Hemley. Enhanced optical properties of chemical vapor deposited single crystal diamond by low-pressure/high-temperature annealing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(46):17620–17625, November 2008. 4.5.1
- [27] R. P. Mildren and J. R. Rabeau, editors. *Optical Engineering of Diamond*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, April 2013. 2.2, 2.2, 2.2.1, 2.2.2
- [28] K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, October 2011. 2.2, 2.3, 2.6
- [29] National Electrostatics Corp. *Source of Negative Ions by Cesium Sputtering - SNICS*, 3 2017. 3.1.1
- [30] P. Olivero, S. Calusi, L. Giuntini, S. Lagomarsino, A. Lo Giudice, M. Massi, S. Sciorfino, M. Vannoni, and E. Vittone. Controlled variation of the refractive index in ion-damaged diamond. *Diamond and Related Materials*, 19(5-6):428–431, May 2010. 4.4.3
- [31] C. V. Peaker, J. P. Goss, P. R. Briddon, A. B. Horsfall, and M. J. Rayson. The vacancy-hydrogen defect in diamond: A computational study. *physica status solidi (a)*, 212(11):2431–2436, July 2015. 4.5.1
- [32] S. Pezzagna and J. Meijer. Quantum computer based on color centers in diamond. *Applied Physics Reviews*, 8(1):011308, March 2021. 1
- [33] M. P. Quaas. Aufbau und simulation eines beschleunigers für mittlere teilchenenergien. Master’s thesis, Universität Leipzig, 7 2015. Bachelorarbeit. 3.1.1
- [34] P. M. V. Raja and A. R. Barron. *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. OpenStax CNX, 1 2019. <http://cnx.org/contents/ba27839d-5042-4a40-afcf-c0e6e39fb454@25.2>. 4.2.1
- [35] J. Riedrich-Möller, L. Kipfstuhl, Ch. Hepp, E. Neu, Ch. Pauly, F. Mücklich, A. Baur, M. Wandt, S. Wolff, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, and Ch. Becher. One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond. *Nature Nanotechnology*, 7(1):69–74, November 2011. 1

- [36] J. Robertson and E. P. O'Reilly. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B*, 35(6):2946–2957, February 1987. 2.1.3
- [37] 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*, 77(5):056503, May 2014. 1
- [38] C. Scheuner, S. Becker, and M. Kieschnick. Quantum technology - lab course. Laboranweisung, 8 2020. 3.1.2, 3.3
- [39] D. Spemann. *Anwendungen hochenergetischer Ionenstrahlen in den Materialwissenschaften*. PhD thesis, Universität Leipzig, 6 2007. 2.3
- [40] J.-P. Tetienne, N. Dontschuk, D. A. Broadway, A. Stacey, D. A. Simpson, and L. C. L. Hollenberg. Quantum imaging of current flow in graphene. *Science Advances*, 3(4):e1602429, April 2017. 1
- [41] I. I. Vlasov, R. A. Khmel'nitskii, A. V. Khomich, V. G. Ralchenko, W. Wenseleers, and E. Goovaerts. Experimental evidence for charge state of 3h defect in diamond. *physica status solidi (a)*, 199(1):103–107, September 2003. 4.3.2
- [42] R. H. Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3):427–471, mar 1996. 3.3
- [43] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, 2001. 2.2, 2.2.1
- [44] J. M. Zazula. On graphite transformations at high temperature and pressure induced by absorption of the lhc beam. *LHC Project Note 78/97*, 1 1997. 2.1
- [45] J. F. Ziegler and J. P. Biersack. The stopping and range of ions in matter. In *Treatise on Heavy-Ion Science*, pages 93–129. Springer US, 1985. 2.3.1
- [46] J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1818–1823, June 2010. 2.3.1, 2.10

# Anhang

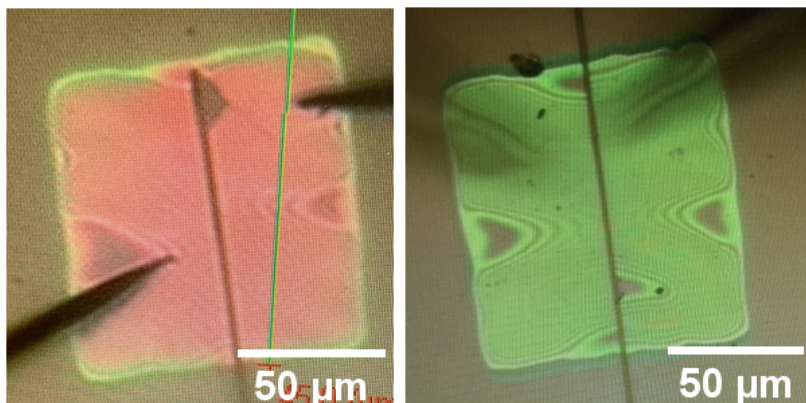


(a)



(b)

Abbildung 5.1: a) Massenspektrum der verwendeten TiH-Kathode zur Graphitisierung. b) Zerstörte Oberfläche der Probe ID249 nach mehreren Säureätz-Zyklen



(a)

(b)

Abbildung 5.2: a) Lichtmikroskopaufnahmen der Membrane mit Interferenzmustern auf der Probe ID249: a) M1-Spot mit (H,65keV) graphitisiert. b) C2-Spot mit (H,75keV) graphitisiert.



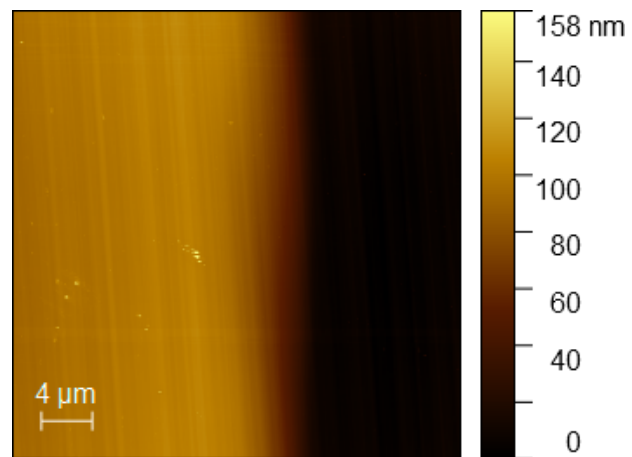


Abbildung 5.3: AFM-Messung einer (H,35keV)-Membran

# Danksagungen

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Jan Meijer für die Aufnahme in die Abteilung Angewandte Quantensysteme und für seine motivierende Art bedanken. Ich bedanke mich bei den Mitgliedern der AQS für die herzliche Aufnahme und konstruktiven Diskussionen, der Arbeitsgruppe HLP für die Bereitstellung ihrer Geräte, Dr. Winfried Böhlmann für das Ätzen meiner Proben und den Technikern für die Instandhaltung des 100kV-Teilchenbeschleunigers. Dr. Michael Kieschnick und M. Sc. Tobias Lühmann danke ich für ausgiebige Diskussionen zu meinen Fragen und Ideen.

Vor Allem möchte ich mich bei meinem Betreuer M. Sc. Clemens Scheuner für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit bedanken. Besonders sein Rat und die Freiheit bei der Umsetzung neuer Ideen und Ansätze hat zu den Ergebnissen und Erkenntnissen dieser Arbeit beigetragen.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie, vor allem aber bei meiner Mutter für den Rückhalt und die Unterstützung im Studium bedanken.

# Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit zum Thema

Erzeugung von Einkristall Diamantmembranen mit NV-Zentren

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

---

Manuel Kuhrke