

Optimierung der Umwandlungsrate von implantierten N zu NV Zentren

Universität Leipzig
Fakultät für Physik und Geowissenschaften
Abteilung Angewandte Quantensysteme

27. Juli 2020

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science

Eingereicht von
Dominic Reinhardt

Begutachtet durch
Prof. Dr. Jan Meijer
Dr. Sébastien Pezzagna



UNIVERSITÄT
LEIPZIG

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Allgemeine Einführung zu NV-Zentren	3
2.1.1	Das Diamantgitter	3
2.1.2	Elektronische Struktur	4
2.1.3	Elektronenstruktur von NV^0 und NV^-	6
2.1.4	Optische Eigenschaften	8
2.1.5	Spin-Eigenschaften	8
2.2	Produktion von Defekten und Ausheilen	10
2.2.1	GR1 Zentren	12
2.2.2	3H Zentren	13
2.2.3	2,807 eV und 3,188 eV	14
2.2.4	Diffusion von Defekten	14
2.2.5	Diffusion von Stickstoff	15
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Nano-Implanter	17
3.2	Ofen	18
3.3	Konfokal-Fluoreszenzmikroskop	18
4	Herstellung der Proben	21
4.1	Dotierung des Diamanten	21
4.2	Stickstoff-Implantation	24
4.3	Ausheilprozess	26
5	Analyse der Probe	27
5.1	Ermittlung der Umwandlungsrate	28
6	Ausblick	35
7	Anhang	37
7.1	Berechnung der Umwandlungsrate	37
8	Danksagung	39
9	Selbstständigkeitserklärung	40

1 Einleitung

Die moderne Technik benötigt immer schnellere und leistungsstärkere Computer und Geräte, um komplexe Rechenoperationen oder Simulationen durchführen zu können. Diese sind durch die Leistung der heutigen Prozessoren beschränkt und schon seit längerem wird versucht, diese Leistungsfähigkeit auf ein Maximum zu erhöhen. Doch stößt man mit herkömmlichen Strukturen wie sie derzeit eine breite Anwendung finden bereits heute an die Grenzen des physikalisch Machbaren. Die Entwicklung der Quantenmechanik und der damit verbundenen Theorien führen jedoch zu anderen Ansätzen, die auf klassischem Wege nicht realisierbar wären.

So bietet ein Quantencomputer einen idealen Lösungsansatz um die komplizierten und rechenintensiven Prozesse von Simulationen zu bewältigen. Benötigt werden für die Realisierung eines solchen Systems jedoch so genannte Quantenbits, auch Qubits genannt [8]. An diese Quantenbits werden besondere Anforderungen bezüglich ihrer Eigenschaften gestellt um das gewünschte, von der Quantenmechanik vorhergesagte Verhalten zu realisieren.

Es hat sich heraus gestellt, dass NV-Zentren (*Nitrogen-Vacancy Center*) genau diese Eigenschaften zuverlässig erfüllen. Dazu gehört beispielsweise eine hohe Spin Kohärenz Zeit oder gute optische Eigenschaften die das Auslesen von Zuständen und deren gezielte Manipulation ermöglichen. Mit diesen Eigenschaften haben NV-Zentren in der modernen Wissenschaft ein hohes Potential, nicht nur für die Entwicklung von Quantencomputern, sondern auch in anderen Bereichen würden die zu Grunde liegenden physikalischen Vorgänge, die mit diesen Zentren realisiert werden können, ein breites Anwendungsfeld abdecken. So ergeben sich beispielsweise auch viele Möglichkeiten die NV-Zentren als nanoskalige Magnetfeldsensoren zu verwenden [14].

Für die Realisierung solcher Anwendungen ist es jedoch nötig, NV-Zentren mit hoher Präzision herstellen zu können. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten NV-Zentren in Diamanten zu erzeugen, so kann man beispielsweise versuchen, die Stickstoffionen direkt bei der Herstellung des Diamanten in die Struktur des Gitters einzubringen. Es hat sich jedoch heraus gestellt, dass das nachträgliche Implantieren der Stickstoffionen vielversprechendere Resultate liefert. Die zwei größten Herausforderungen bei der Erzeugung von NV-Zentren in Diamantstrukturen sind einerseits die exakte Platzierung der Zentren und andererseits die Umwandlungsrate des implantierten Stickstoffes. Diese lag in der Vergangenheit bei nur wenigen Prozent und konnte bisher auf $\approx 75\%$ bei einer Stickstoff- Implantationsenergie von 40 keV gesteigert werden [18].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Umwandlungsrate von implantierten Stickstoff zu NV-Zentren im niedrigen Energiebereich von nur wenigen keV zu optimieren, und ein bestmögliches Ergebnis mit verschiedenen Methoden zu erzielen. Zur Verfügung stehen dabei die für diese Arbeit essentiell notwendigen Geräte der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme. Dazu zählen unter anderem Beschleunigeranlagen zur Implantation der Ionen und konfokal Fluoreszenzmikroskope um anschließende Analysen durchführen zu können.

Diese Arbeit gliedert sich im Folgenden in drei große Abschnitte. Dabei werden zu Beginn die notwendigen theoretischen Hintergründe erläutert, die für ein tiefgehendes Verständnis der behandelten Thematik notwendig sind. Im Anschluss wird auf die Herstellung der Proben eingegangen und im letzten Abschnitt geht es um die Analyse und Auswertung der durchgeführten Experimente.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Allgemeine Einführung zu NV-Zentren

Zu Beginn dieser Arbeit sollen die grundlegenden Eigenschaften der hier behandelten Proben dargestellt werden, um ein fundiertes Wissen über die im Anschluss erfolgenden Experimente zu erreichen. Dafür wird im Folgenden auf wichtige Themen zur Beschreibung, Erzeugung und Analyse von NV-Zentren in Diamant eingegangen.

2.1.1 Das Diamantgitter

Diamanten sind aus Kohlenstoff bestehende Festkörper. Sie weisen eine besondere, nach ihnen benannte Gitterstruktur, das Diamantgitter, auf. Zu sehen ist diese Struktur schematisch dargestellt in Abb. 1. Auch andere Elemente der vierten Hauptgruppe wie Silizium oder Germanium können in dieser Struktur kristallisieren. Das Diamantgitter besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern, welche entlang der (111)-Raumdiagonale des Diamanten verschoben sind [24, S. 3]. Dabei spielt die Gitterkonstante a eine wichtige Rolle, da die Verschiebung entlang der Raumdiagonalen stets $\frac{a}{4}$ beträgt. Für Kohlenstoff gibt es in der Natur zwei natürlich vorkommende Isotope, ^{12}C und ^{13}C , mit einer Häufigkeit von von 0,989 für ^{12}C und 0,011 für ^{13}C . Dies führt zu einer in der Natur vorkommenden Gitterkonstante von $3,56714 \text{ \AA}$ [11]. Die Gitterkonstante selbst ist nicht konstant, da aufgrund der unterschiedlichen Isotope des Kohlenstoffes auch unterschiedliche Kräfte zwischen den Gitterbausteinen herrschen, welche jedoch in der Regel vernachlässigbar klein sind. Dadurch werden, wie in einem späteren Abschnitt erklärt, auch die elektronischen- und Spin-Eigenschaften der NV-Zentren in der Diamantstruktur beeinflusst. In der Struktur ist jedes Kohlenstoffatom mit vier angrenzenden Nachbarn kovalent gebunden. Dies führt zu einer Hybridisierung der einzelnen, sich im Grundzustand befindenden, Orbitale des Kohlenstoffes ($1s^2, 2s^2, 2p^2$). Die Hybridisierung führt zur Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen. Aufgrund der gleichen Ladung von Elektronen, stoßen diese sich voneinander ab und es bildet sich die energetisch günstigste (niedrigste) Struktur der Atompositionen aus. Dies hat zur Folge, dass die Winkelbeziehungen zwischen den Gitterbausteinen zu einer tetraedrischen Struktur führen und somit Winkel α von [24, S. 4]:

$$\alpha = 180^\circ - 2 \cdot \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \approx 109,47^\circ \quad (1)$$

gebildet werden [29, S. 157]. Damit erhält man den kürzesten Abstand zwischen zwei Gitteratomen, welcher sich zu $d = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ ergibt.

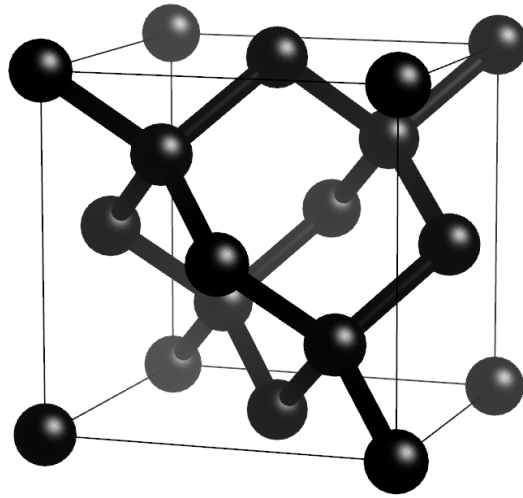


Abbildung 1: Zu sehen ist hier die räumliche Darstellung der Diamantstruktur (erstellt mit VESTA). Hierbei stellt jede schwarze Kugel ein Kohlenstoffatom im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter dar. Die Atome werden untereinander durch Bindungen in der Gitterstruktur gehalten.

2.1.2 Elektronische Struktur

Bedingt durch das zuvor behandelte Kristallgitter, bildet sich eine spezielle elektronische Struktur aus. Der Diamant kann beschrieben werden, indem man von einzelnen, sich wiederholenden Einheitszellen ausgeht, welche periodisch angeordnet sind. Aus dieser Periodizität folgt, dass die Betrachtung einer einzelnen Einheitszelle im reziproken Gitter genügt, um auf die Gesamtheit der elektronischen Beschaffenheit des Diamanten schließen zu können. Die elektronischen Zustandsdichten in der Brillouin-Zone, welche die Einheitszelle im reziproken Raum beschreibt, bilden eine Bandstruktur aus. Diese Bandstruktur gibt direkt die elektronische Struktur des zu Grunde liegenden Kristallgitters wieder. Den Ursprung der Brillouin-Zone, auch Wigner-Seitz-Zelle genannt, bildet der so genannte Γ -Punkt. Betrachtet man nun verschiedene, orthogonal zueinander stehende Wellenvektoren \vec{k} , so ergibt sich daraus ein Koordinatensystem in der Wigner-Seitz-Zelle, in dem man verschiedene Richtungen im Kristall definieren kann. Daraus kann man wichtige Punkte der Zelle ableiten. K ist der Schnittpunkt in $[1\ 1\ 0]$ -Richtung mit der ersten Brillouin-Zone, L ist der Schnittpunkt in $[1\ 1\ 1]$ -Richtung und X der Schnittpunkt in $[1\ 0\ 0]$ -Richtung. Die Verbindungslinien dieser Punkte mit dem Ursprung der Wigner-Seitz-Zelle werden mit Σ , Λ und Δ bezeichnet [24, S. 5]. An ihnen werden die Energiebänder sichtbar, welche zur Bandstruktur führen und im reduzierten Zonenschema in Abb. 2 dargestellt sind. Aus dieser graphischen Darstellung ist eine Lücke zwischen den Energiebändern erkenntlich, welche eine

Bandlücke darstellt. Unterhalb dieser Bandlücke befinden sich Ladungsträger im Valenzband und oberhalb im Leitungsband, welches energetisch höher liegt, was einen Ladungsträgertransport ermöglicht. Ein besonders wichtiger Punkt in dieser Darstellung ist dabei Γ_{25} . Er beschreibt das obere Ende des Valenzbandes. Ebenso zu erkennen ist die Aufspaltung der elektronischen Zustandsdichten in zwei Bereiche, getrennt durch eine Bandlücke. Das Maximum des unteren Bandes wird, wie beschrieben, durch den Γ_{25} -Punkt gegeben. Sichtbar wird, dass der minimale Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband voneinander verschoben ist [20, S. 9].

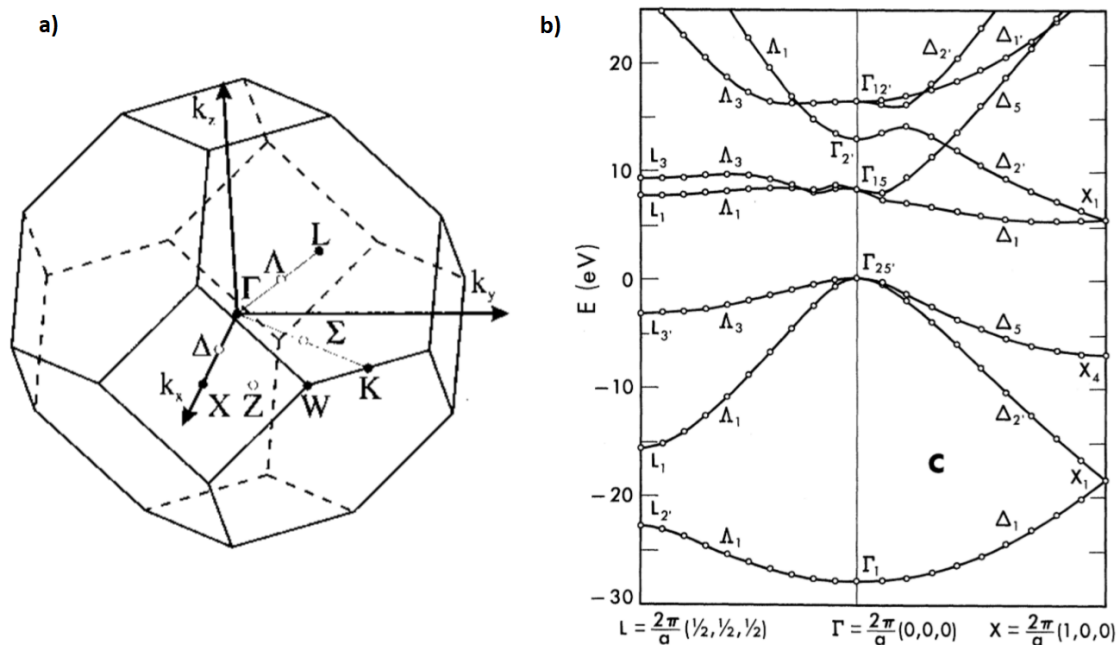


Abbildung 2: a) Dargestellt ist die Wigner-Seitz-Zelle des Diamantgitters [4]. Der Ursprung ist im Γ -Punkt und die orthogonalen Wellenvektoren \vec{k} sowie die wichtigen Schnittpunkte mit der Zelle K , L und X sind zu sehen. b) Sichtbar ist die Bandstruktur im reduzierten Zonenschema entlang der Λ und der Δ Linie [22]. Dabei werden Vektoren, die die erste Brillouin-Zone überschreiten in diese zurück transformiert.

Die Bandlücke ist zwischen dem Maximum des Valenzbandes und dem Minimum des Leitungsbandes leicht verschoben. Man spricht in diesem Fall von einer indirekten Bandlücke. Untersucht man nun die Wirkung von Photonen mit einem Impuls von $P_{Ph} = \frac{h}{\lambda}$ auf die Struktur, so stellt man fest, dass die Absorption von Photonen nur bei einer direkten Bandlücke möglich ist [20, S. 10]. Um bei der indirekten Bandlücke, die hier auftritt, Photonen absorbieren zu können, muss man

zusätzlich zum Photonenimpuls auch den Kristallimpuls berücksichtigen. Hierbei werden Quasiteilchen der Gitterschwingungen, sogenannte Phononen, erzeugt oder absorbiert. Um nun ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen, benötigt ein einfallendes Photon mindestens die Energie:

$$E_{Ph} = E_{indir} - E_{Phonon}(\vec{k}_{min}), \quad (2)$$

wobei E_{indir} die Energie der indirekten Bandlücke beschreibt. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich eine Phononen Dispersionsrelation. Zu sehen ist diese in Abb. 3.

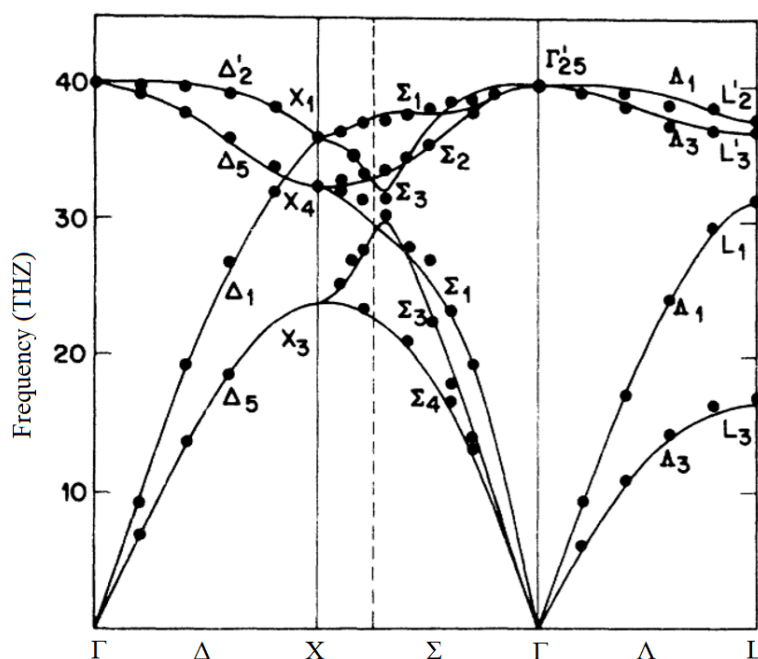


Abbildung 3: Sichtbar ist die Dispersionsrelation im Diamantgitter entlang der Δ , Σ und L Linie der Wigner-Seitz-Zelle [26]. Dabei bilden sich optische und akustische Moden aus, sowie longitudinale und transversale, was sich in den unterschiedlichen Kurven im Diagramm widerspiegelt.

2.1.3 Elektronenstruktur von NV^0 und NV^-

Innerhalb des Kohlenstoffgitters können sich durch die Anwesenheit von Fremdatomen und Fehlstellen Konstellationen auf atomarer Ebene bilden, die ganz spezielle elektronische Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen die hier behandelten NV-Zentren. Bei diesen handelt es sich um die Verbindung eines Stickstoff-Ions mit

einem unbesetzten Gitterplatz, einer sogenannten Vakanz, innerhalb des aus Kohlenstoff bestehenden Diamanten. Bei der Implantation von Stickstoff in Diamant und dem anschließenden Ausheilen der Struktur, auf das in einem späteren Abschnitt eingegangen wird, können sich im Wesentlichen zwei Arten von NV-Zentren bilden. Diese unterscheiden sich durch einen unterschiedlichen Ladungszustand an der Vakanz, welcher elektrisch neutral für NV^0 oder einfach negativ für NV^- geladen sein kann [9] und in Abb. 4 dargestellt ist. Für Untersuchungen entscheidend ist das NV^- -Zentrum. Dieses besteht aus einem elektronischen Grundzustand 3A_2 und einem angeregten Zustand 3E , sowie vereinfacht aus einem dritten sich dazwischen befindlichen metastabilen Zustand. In diesem spiegelt sich die Besonderheit der NV-Zentren wieder, da dieser spezielle optische Übergänge zulässt, die die Kontrolle und Analyse der Zentren und der Spin-Zustände ermöglicht. Aus dem unterschiedlichen Ladungszustand ergeben sich Eigenschaften der beiden Zentren, die voneinander grundlegend verschieden sind.

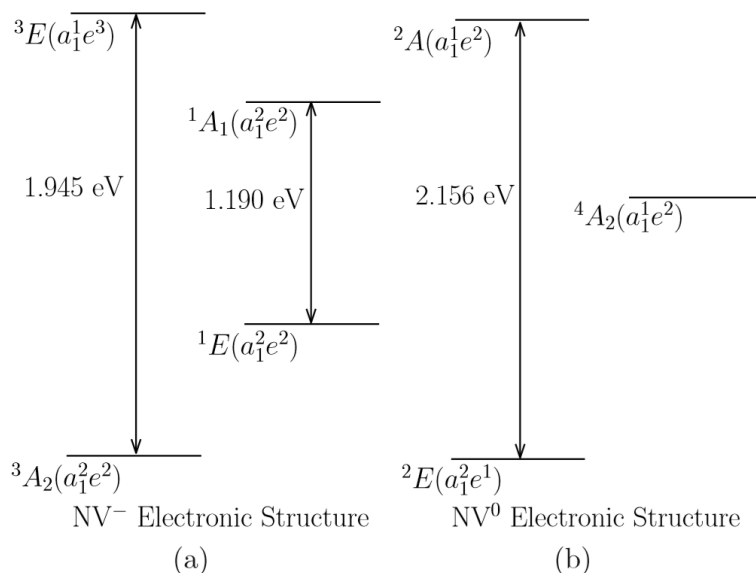


Abbildung 4: Zu sehen ist die schematische Darstellung der elektronischen Struktur von a) NV^- und b) NV^0 [9, S. 22].

Bei neutral geladenen NV^0 -Zentren besitzt jedes Stickstoffatom fünf Valenzelektronen, wobei drei dieser Elektronen kovalent an benachbarte Kohlenstoffatome anbinden und die verbleibenden Beiden nicht gebunden werden. Die Vakanz besitzt dabei drei ungepaarte Elektronen, von denen zwei eine quasi Kovalente Bindung eingehen und das Verbleibende ungepaart ist. Es besteht die Möglichkeit, durch aktive Ladungszustandskontrolle eine Umwandlung von NV^0 in NV^- -Zentren zu erzielen. Dies kann beispielsweise durch eine externe Spannung an ei-

nem pn-dotierten Diamanten mittels einer Schottky-Diode erreicht werden [23]. Bei dem einfach negativ geladenen NV^- -Zentrum befindet sich ein zusätzliches Elektron an der Vakanz, welches ein Spinpaar mit Spin $S = 1$ bildet [9, S. 6]. Die elektronische Struktur dieser negativ geladenen Zentren ermöglicht optische Übergänge im sichtbaren Bereich, da der Übergang von 1,945 eV einer Wellenlänge von ≈ 637 nm entspricht. Die kontrollierte Anregung und das damit verbundene optische Auslesen der NV-Zentren ermöglicht somit die gezielte Beeinflussung des Spins der beteiligten Elektronen, auf die im Späteren eingegangen wird.

2.1.4 Optische Eigenschaften

Aus der elektronischen Struktur der NV-Zentren geht hervor, dass diese Anregungsenergien besitzen, deren Wellenlängen im optisch sichtbaren Bereich liegen. Sie gehören zu den so genannten Farbzentren, welche verallgemeinert die Eigenschaft aufweisen, Licht im sichtbaren Bereich absorbieren oder emittieren zu können [17]. Dabei strahlt das hier behandelte NV-Zentrum hellrotes Licht ab und kann schon auf einfachem Weg mit Argon-, Krypton- oder Nd:YAG-Lasern angeregt werden, was eine leichte Analyse der Proben ermöglicht. Besonders sei hier vermerkt, dass eine Anregung auch unterhalb der Null-Phononen-Linie (ZPL) erzeugt werden kann [27]. Die Bestrahlung der NV-Zentren durch Laser im optisch sichtbaren Bereich ermöglicht ebenso die Umwandlung von NV^- -Zentren zu NV^0 -Zentren [12]. Bei der Emission von Photonen des Farbzentrums, findet sich eine Relaxationszeit von ≈ 10 ns für den 1,945 eV Übergang des NV^- -Zentrums, was für einen sehr schnellen Wechsel in den Grundzustand spricht [6]. Bei Raumtemperatur ist der Emissionspeak aufgrund von thermischer Verbreiterung ausgedehnt, kann jedoch durch Kühlung mittels flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium auf eine minimale Verbreiterung verkleinert werden. Ein besonderes Merkmal von NV-Zentren in Diamant ist die hohe zeitliche Stabilität der Farbzentren, was bedeutet, dass auch bei Raumtemperatur kein Ausbleichen der Zentren beobachtet werden kann, währenddessen dies bei vielen einmolekularen Emittlern der Fall ist [10]. Aus diesem Grund ist eine Analyse der im Diamant enthaltenen NV-Zentren und die Untersuchung derer Zustände mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie möglich und wird auch in dieser Arbeit als Instrument zur Bestimmung der Rate an erzeugten NV-Zentren angewandt.

2.1.5 Spin-Eigenschaften

Nach den elektronischen und optischen Eigenschaften von NV-Zentren bildet auch die Betrachtung der Spin-Zustände der einzelnen Elektronen eine wichtige Grundlage. Es hat sich herausgestellt, dass NV-Zentren alle nötigen Eigenschaften für das *Quantum computing* erfüllen, weshalb in diesem Abschnitt besonders auf NV^-

eingegangen wird, da mit diesem Zentrum vielversprechende Resultate erzielt wurden. Vereinfacht dargestellt, kann man das NV^- -Zentrum als multielektronisches System betrachten, welches zwei triplett ($S=1$) und zwei singulett ($S=0$) Zustände besitzt [9].

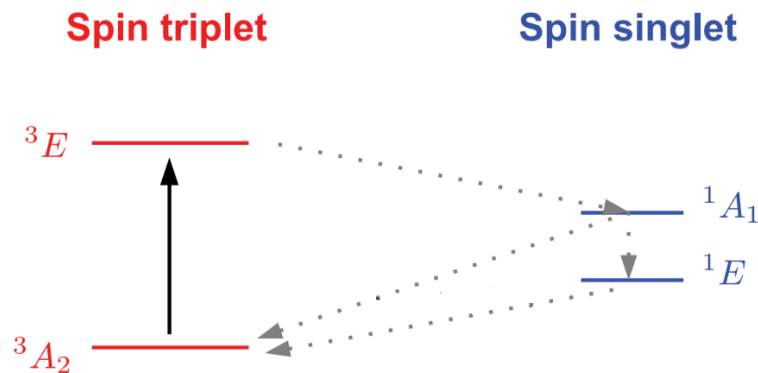


Abbildung 5: Sichtbar ist hier die elektronische Struktur eines NV^- -Zentrums mit erlaubten Übergängen [5].

In Abb. 5 ist die schematische Darstellung der Übergänge zwischen singulett und triplett Zuständen erkennbar. Bei der Anregung eines NV -Zentrums durch einen Laser wird zunächst ein Elektron vom 3A_2 Grundzustand zum 3E -Niveau durch Strahlung, welche spinerhaltend ist, angeregt, wobei hier beide Niveaus Spin-Triplett-Zustände sind [5]. Nun wird durch Spin-Bahn-Kopplung der Übergang des Elektrons aus dem 3E -Triplett-Niveau in das 1A -Singulett-Niveau angeregt. Im Weiteren sind zwei Vorgänge möglich, die das Elektron ausführen kann, um in den Grundzustand zurückzukehren. Eine Möglichkeit besteht darin, dass das Elektron ebenfalls durch eine Spin-Bahn-Wechselwirkung aus dem 1A -Zustand ($m_s=0$), direkt in den endgültigen Grundzustand 3A_2 übergeht. Eine andere Möglichkeit in den Grundzustand zu gelangen, ist ein nicht strahlender Übergang aus dem 1A_1 -Niveau in das 1E -Niveau durch mehrfache Elektronen-Phononen- Wechselwirkung und einem darauffolgenden Übergang in das 3A_2 -Niveau durch Spin-Bahn-Kopplung, der durch den Jahn Teller-Effekt [13] ermöglicht wird. Bei der Betrachtung der Anregungen und den anschließenden Übergängen in den Grundzustand sind die T_1 - und die T_2 -Zeiten wichtige Merkmale, da besonders für das *Quantum computing* eine lange T_2 -Zeit benötigt wird. Dabei ist T_1 die longitudinale Relaxationszeit (Spin-Gitter-Relaxation) und T_2 die transversale Relaxationszeit (Spin-Spin-Relaxation) [28]. Versucht wird hierbei eine möglichst große T_2 -Zeit für das NV -Zentrum zu erreichen, um die Spins der Zentren für einen langen Zeitraum erhalten zu können, was es ermöglicht Rechenoperationen im *Quantum computing* zu realisieren.

2.2 Produktion von Defekten und Ausheilen

Im Folgenden soll ein Überblick über die wichtigsten Prozesse bei der Ionenimplantation in Diamant aufgezeigt werden und ebenso die Notwendigkeit des Ausheilprozesses durch Heizen der Proben näher erläutert werden.

Bei der Ionenimplantation werden Ionen in einem Teilchenbeschleuniger mit einer gewünschten Energie auf ein Ziel, in diesem Fall auf einen Diamanten, beschleunigt. Trifft das Ion auf die Probe, so wird es in diese hinein implantiert. Dabei beschädigt das Ion aufgrund seiner hohen kinetischen Energie die Gitterstruktur der Probe und hinterlässt auf dem Weg Fehlstellen im Gitter. Die Art, Anzahl und Struktur der Gitterfehler wird hierbei maßgeblich von dem implantierten Ion, sowie von der Beschleunigung und der damit verbundenen kinetischen Energie des Projektils beeinflusst. Je größer und schwerer das implantierte Element, desto eher wird es im Ziel gebremst und muss mit höheren Energien beschleunigt werden. Jedoch werden hierbei auch mehr Fehlstellen im Gitter aufgrund des größeren Ions erzeugt, was in Abb. 6 zu erkennen ist. Dabei ist entlang der X-Achse die Implantationstiefe aufgetragen und entlang der Y-Achse die Anzahl an erzeugten Fehlstellen. Links wird das Ergebnis der Simulation für Wasserstoff-Ionen und rechts für Natrium-Ionen sichtbar. Die Implantationsenergie wurde dabei so gewählt, dass eine Implantationstiefe von 100 nm erzielt wird. Deutlich zu erkennen ist im Vergleich der beiden Grafiken, die unterschiedliche Beschleunigungsenergie der Ionen, die benötigt wird, um in eine identische Tiefe zu implantieren. Darüber hinaus wird das deutlich unterschiedliche Ergebnis in der Anzahl an erzeugten Fehlstellen pro implantierten Ion, welche sich bei H auf 6 Fehlstellen pro Ion und bei Na auf 579 Fehlstellen pro Ion belaufen, sichtbar.

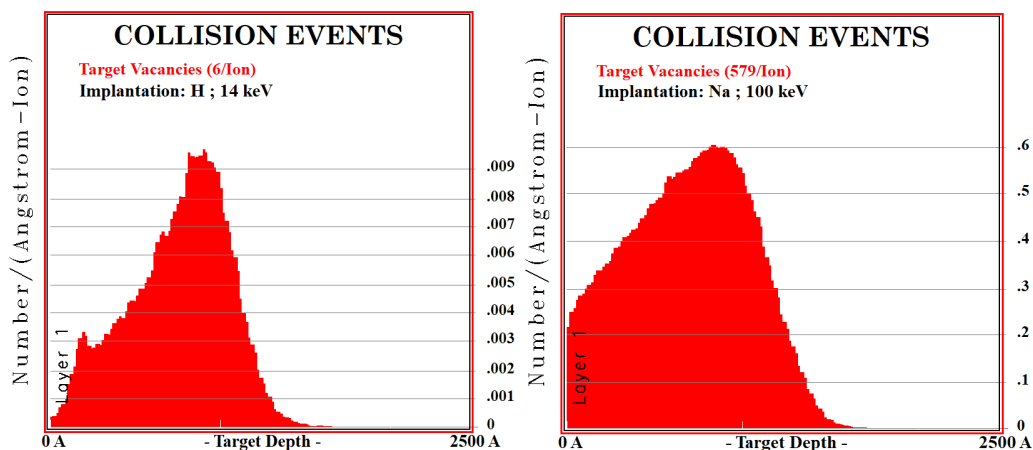


Abbildung 6: Zu sehen ist hier die SRIM Simulation der Implantation zweier unterschiedlicher Ionen mit verschiedener Masse.

Die Implantationstiefe der Ionen spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Betrachtung der Defekterzeugung. Je tiefer ein Ion in eine Probe implantiert wird, desto länger ist der Weg, den das Ion zurück legt und desto mehr Fehlstellen können dabei entlang des Weges erzeugt werden. Dies wird anhand von Abb. 7 deutlich. Sichtbar wird hierbei ein Unterschied in der Erzeugung von Fehlstellen zwischen der geringen Beschleunigungsenergie links und der deutlich höheren rechts, was bei einer Beschleunigungsspannung von 20 keV zu einer Implantationstiefe von 27 nm mit 135 Fehlstellen pro Ion und bei 100 keV mit einer Tiefe von 115 nm zu 309 Fehlstellen pro Ion führt.

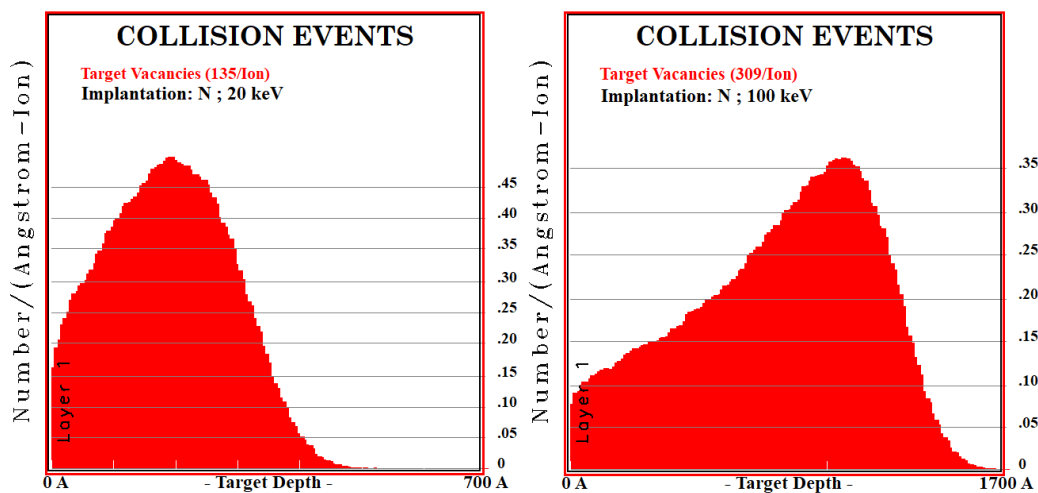


Abbildung 7: Zu erkennen ist hier die SRIM Simulation verschiedener Implantationstiefen von Stickstoff Ionen in Diamant.

Die Kristallstruktur selbst kann eine Vielzahl verschiedener Arten an Defekten aufweisen. So ist es möglich, dass sich zwischen den Gitterplätzen weitere Kohlenstoffatome befinden, welche die Kristallstruktur beeinflussen. Der für die NV-Zentren entscheidende Gitterfehler, ist das Fehlen eines Kohlenstoffatoms an einem Gitterplatz. Dieser Fehler im Gitter wird gezielt erzeugt um das Bilden von NV-Zentren zu gewährleisten.

Die Defekte selbst können durch Erwärmen des Kristalls verändert werden. So können diese beim Heizen auf hohe Temperaturen im Kristall diffundieren, ihre Positionen ändern oder neue Strukturen wie Cluster bilden. Für das Diamantgitter ist dieser Ausheilprozess meist nötig, da die Gitterstruktur durch das Implantieren stark beschädigt ist und sich die Kohlenstoffatome während dieses Prozesses wieder neu im Gitter anordnen. Die Bildung der verschiedenen Strukturen ist dabei unter anderem vom Ladungszustand der einzelnen Defekte abhängig [19]. Ebenso ist eine

Temperaturabhängigkeit bei dem Auftreten von verschiedenen Defektstrukturen bekannt, wie in Abb. 8 zu erkennen ist. Diese Eigenschaften von Implantationen und Ausheilprozessen ergibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, die Diamantstruktur aktiv zu beeinflussen. Im Folgenden wird auf die wichtigsten Defekte im Kristallgitter eingegangen und ihr Verhalten während des Heizens erläutert.

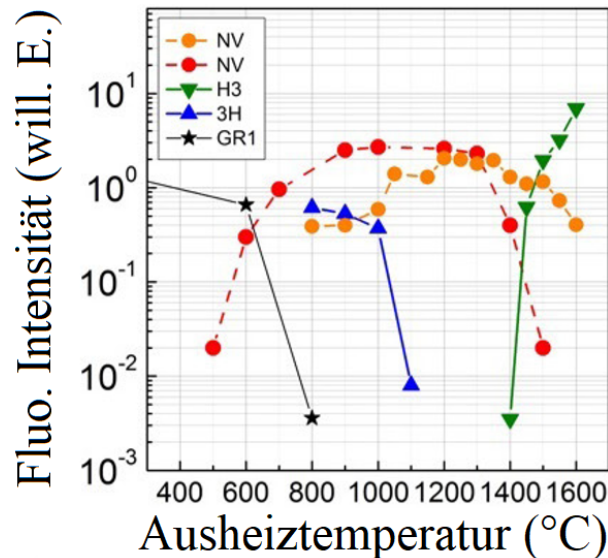


Abbildung 8: In der Abbildung ist die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen bekannten Fehlstellen in Diamant, auf welche im Folgenden noch genauer eingegangen wird, erkennbar [19, S. 8].

Die unterschiedlichen Defekte im Kristallgitter des Diamanten werden durch verschiedene Temperaturen während des Ausheilprozesses aktiviert, erreichen Maxima und können durch zu große Temperaturen ebenfalls wieder zerstört werden. Dies ermöglicht eine Steuerung der im Diamant gewünschten Defekte durch Kontrolle der Temperatur im Vorgang des Ausheilens.

2.2.1 GR1 Zentren

Eine der wichtigsten Fehlstellen in der Diamantstruktur für die Realisierung der NV-Zentren ist das GR1-Zentrum. Hierbei handelt es sich um einzelne, neutral geladene Vakanz in der Gitterstruktur, wobei dieses Zentrum das Fehlen eines Kohlenstoffatoms an einem Gitterplatz beschreibt. Charakteristisch für dieses Fehlstellen-Zentrum, auch mit V^0 bezeichnet, ist eine ZPL (*Zero Phonon Line*) bei einer Wellenlänge von 741 nm [31]. Eine Anregung des Zentrums kann auf einfachem Wege mittels eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops erzielt und beobachtet werden. Die Fehlstellen selbst werden unter anderem bei der Implantation

von Ionen in der Gitterstruktur erzeugt, wobei eine Massenabhängigkeit der implantierten Stoffe sichtbar ist, da größere und somit auch schwerere Ionen mehr Kohlenstoffatome aus dem Kristallgitter heraus schlagen und GR1 (V^0)-Zentren hinterlassen [19, S. 6]. Zu sehen ist dieses Verhalten in Abb. 9. Das Anwachsen der entstehenden Fehlstellen mit steigender Ionenmasse wird hierbei deutlich. Obwohl die Anzahl der V^0 -Zentren mit der Größe des Ions zunimmt, wird ein Rückgang in der Fluoreszenz sichtbar, welcher auf das Bilden von V^0 -Clustern, also auf Verbände mehrerer unbesetzter Gitterplätze, zurückzuführen ist, die keine ZPL bei einer Wellenlänge von 741 nm aufweisen.

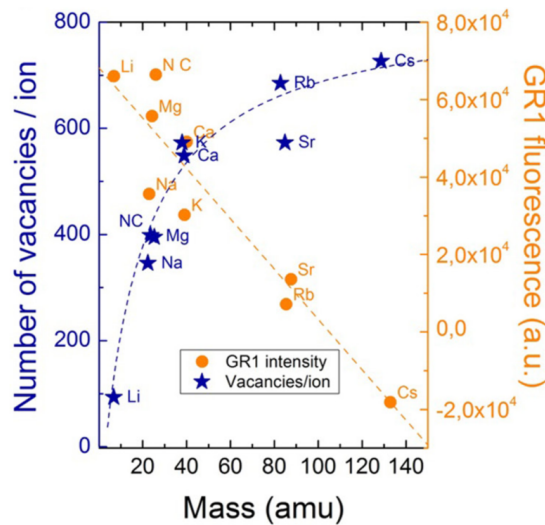


Abbildung 9: Erkennbar ist hier die Produktion von GR1-Zentren durch Ionenimplantation unterschiedlicher Masse [19].

Leichte Ionen erzeugen bei der Implantation vereinzelte und isolierte GR1-Fehlstellen, währenddessen schwerere Ionen eine sehr viel höhere Fehlstellen-Dichte entlang ihres Weges im Diamanten erzeugen. Diese neigen dazu, größere Fehlstellen-Cluster zu bilden, was die Erzeugung von NV-Zentren wiederum negativ beeinflusst, da hier einzelne V^0 -Zentren benötigt werden.

2.2.2 3H Zentren

Ein weiteres bekanntes und untersuchtes Fehlstellen-Zentrum ist das 3H-Zentrum. Hierbei handelt es sich um einen doppelt besetzten Gitterplatz in der Struktur des Kristalls. Auch dieser Defekt ist optisch aktiv und weist auf eine ZPL bei einer Wellenlänge von 504 nm auf [19] [1]. Wie aus Abb. 8 zu erkennen ist, bildet sich dieses Zentrum im Allgemeinen erst ab Temperaturen über 400°C und wird bei

unterschiedlichen Temperaturen, je nach Stickstoffkonzentration oder Dotierungsgrad des Diamanten, ausgeheilt [19, S. 7].

2.2.3 2,807 eV und 3,188 eV

Bei diesen beiden Fehlstellen-Zentren wird angenommen, dass sie mit Stickstoff und Kohlenstoff-Atomen in Verbindung stehen, welche zwischen den Gitterplätzen liegen und sich nicht fest in der Gitterstruktur befinden [19]. Oft werden diese Zentren im Zusammenhang mit der Ionenimplantation in Diamant beobachtet. Die Null-Phononen-Linien liegen hier bei den Wellenlängen von 441 nm für das 2,807 eV-Zentrum und bei 389 nm für das 3,188 eV-Zentrum. Besonders charakteristisch ist ebenfalls das Auftreten einer ausgeprägten Phononenseitenbande im Spektrum. Bei der Betrachtung der Temperatureigenschaften des 3,188 eV-Zentrum wird deutlich, dass dieses auch noch bei Temperaturen von 800°C während des Ausheilprozesses besteht. Es wurde unter anderem noch keine Abhängigkeit von der Energie der implantierten Ionen ersichtlich [19, S. 8]. Das 2,807 eV-Zentrum hingegen zeigt in der Regel eine geringere Intensität als das 3,188 eV-Zentrum und hierbei ist ebenfalls bekannt, dass dessen Intensität mit steigender Implantationsenergie zunimmt.

2.2.4 Diffusion von Defekten

Für die Erzeugung von NV-Zentren ist es entscheidend, dass sich ein Stickstoff-Ion in unmittelbarer Nähe zu einer Vakanz befindet. Dies ist jedoch nur in den seltensten Momenten der Fall, da das implantierte Ion die Vakanz lediglich auf dem Weg bis zum Stillstand bereitstellt. Um die NV-Zentren in hoher Rate erzeugen zu können, ist der Schritt des Ausheilens, auch *annealing* genannt, notwendig. Bei diesem Prozess können die sich im Diamantgitter befindlichen Vakanz bewegen und somit an andere Stellen diffundieren, wodurch die Bildung einer hohen Rate an NV-Zentren möglich ist. Die Effizienz dieses Prozesses wird auch als Erzeugungsausbeute (*creation yield*) bezeichnet, welche im Wesentlichen durch die Ausheiltemperatur bestimmt wird [21]. Die hierbei bisher typische Ausbeute an NV-Zentren in Diamant ist in Abb. 10 zu sehen. Dabei werden die Werte im Verhältnis zu der Anzahl an implantierten Stickstoff-Ionen in Prozent berechnet und in Abhängigkeit der Implantationsenergie dargestellt. Deutlich erkennbar ist hierbei, dass die Umwandlungsrate zu NV-Zentren im niedrigen Energiebereich lediglich bei wenigen Prozent liegt und bei einer Implantationsenergie von 10 keV nicht über 10 Prozent hinaus geht. In dieser Arbeit wird die Ausbeute der erzeugten NV-Zentren durch Dotierung des Diamanten mit Schwefel maximiert und die Ergebnisse im Späteren dargestellt. Wichtig bei der Prozedur des Ausheilens ist es, dass die Temperatur genügend hoch gewählt, und für eine ausreichend lange Zeit

gehalten wird, damit die Fehlstellen in ausreichendem Maße diffundieren können.

Bei etwa 600°C beginnen die Vakanzen mit den doppelt besetzten Kohlenstoffatomen der 3H-Zentren zu rekombinieren und ab circa 800°C beginnen die Fehlstellen frei zu diffundieren [2]. Wie aus Abb. 8 erkenntlich wird, liegt die zentrale Temperatur für die Erzeugung von NV-Zentren zwischen 800°C und 1300°C. Bei höheren oder niedrigeren Temperaturen bilden sich vorwiegend andere Fehlstellen-Zentren aus. Entscheidend bei dem Schritt des Ausheilens ist nicht nur die Ausbeute zu maximieren. Es ist ebenfalls nötig alle umgebenden Implantationsdefekte zu beseitigen, da für das *Quantum computing* der Spin einzelner Elektronen der NV-Zentren möglichst lang erhalten werden muss und dieser durch nah anliegende Gitterfehler negativ beeinflusst wird. So liegt beispielsweise die nötige Temperatur, um paramagnetische Effekte zu entfernen, bei etwa 1100°C [30], weshalb Ausheiltemperaturen über diesem Bereich gewählt werden sollten.

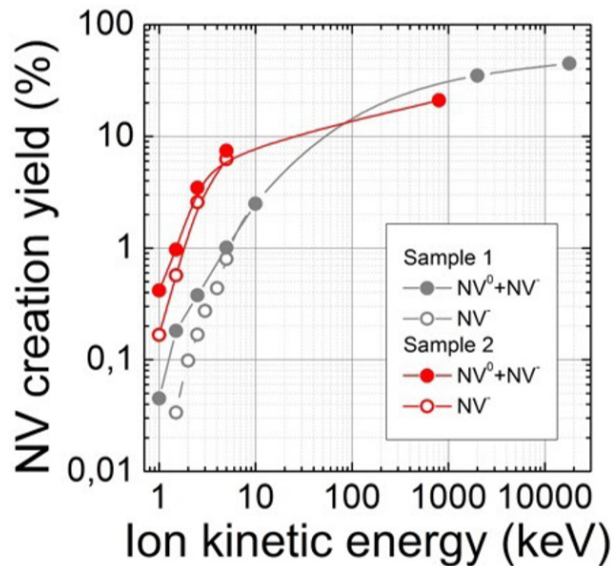


Abbildung 10: Sichtbar ist hier die Ausbeute an NV-Zentren in Prozent bei zwei verschiedenen Proben, bestehend aus undotierten Diamanten [19, S. 8].

2.2.5 Diffusion von Stickstoff

Betrachtet man den Einfluss des Ausheilens, so ist es ebenfalls wichtig die Eigenschaften des implantierten Stickstoffes zu kennen. Verunreinigungen in der Diamantstruktur wie beispielsweise Stickstoff, weisen aufgrund ihrer Masse wesentlich geringere Diffusionsraten als die der Vakanzen auf. Mit steigender Temperatur neigen Stickstoffatome dazu, komplexere Defektstrukturen aufzubauen und sich

anzuhäufen [16]. So können sich beispielsweise auch H3-Zentren bilden, welche Strukturen aus zwei N-Atomen und einer Vakanz in der Form N-V-N beschreiben. Der Diffusionskoeffizient von Stickstoff kann mittels des zweiten Fickschen Gesetzes grob abgeschätzt werden. Dieses lautet für den eindimensionalen Fall:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}, \quad (3)$$

wobei c die Konzentration an Stickstoff und J die Teilchenstromdichte beschreiben. Wendet man nun das erste Ficksche Gesetz an, so ergibt sich mit $J = -D\frac{\partial c}{\partial x}$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D . Somit folgt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Dies lässt sich für den dreidimensionalen Fall verallgemeinern und ergibt sich zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (6)$$

Daraus kann der Diffusionskoeffizient letztendlich abgeschätzt werden und ergibt sich zu

$$D = \frac{x^2}{t}. \quad (7)$$

Experimentell folgt aus diesen Gleichungen ein Wert von $1,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [19, S. 11].

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden Abschnitt sollen die verwendeten experimentellen Methoden näher erläutert, und die in dieser Arbeit benutzten Geräte beschrieben werden. Dabei wird auf die Arbeitsgeräte eingegangen, welche zur Implantation der Ionen in die Diamantprobe, zum Ausheilen, sowie zur Untersuchung der Probe mit der Analyse der NV-Zentren eingesetzt werden, um die erreichte Ausbeute zu bestimmen.

3.1 Nano-Implanter

Die Implantation der Stickstoff-Ionen erfolgt mittels eines Teilchenbeschleunigers der Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme (AQS), welcher in der Lage ist, Ionen mit sehr geringen Beschleunigungsenergien von wenigen keV zu implantieren. Sichtbar wird der als Nano-Implanter bezeichnete Aufbau in Abb. 11.

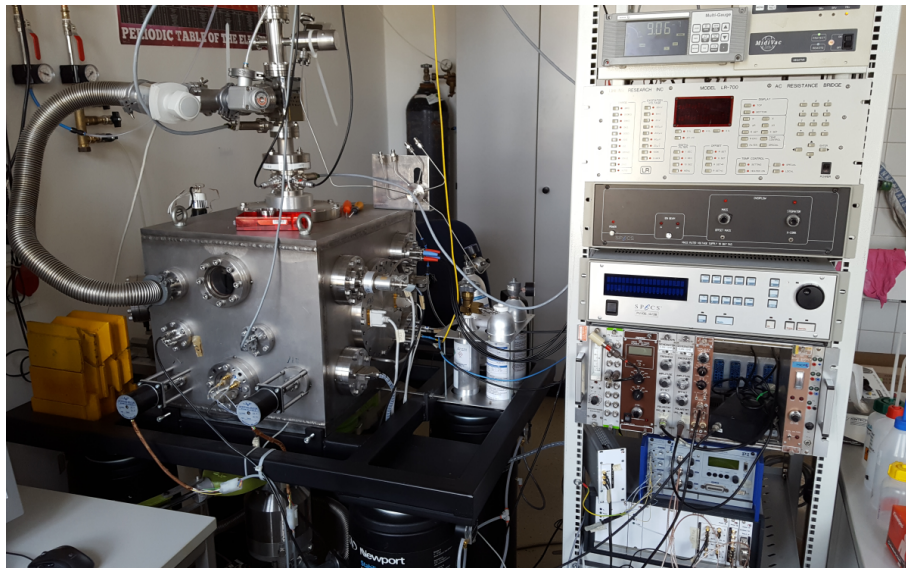


Abbildung 11: Zu erkennen ist hier der Aufbau des Nano-Implanters. Dabei befindet sich auf der linken Seite die Implantationskammer und auf der rechten Seite sind die Steuerelemente der Apparatur erkennbar.

Die Ionenquelle “IQE 12/38“ der Firma “Specs“ kann hierbei mit unterschiedlichen Gasen (Ar, N₂, O₂, H₂, He) betrieben werden [3]. In dieser Quelle werden die Stickstoff-Atome durch Elektronenbeschuss ionisiert. Durch ein Zwei-Linsen System ist ein größenverstellbarer Ionenstrahl von 160 μm bis 1000 μm möglich. Die entstandenen Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und es findet eine Fokussierung, sowie eine Massentrennung im magnetischen Feld statt. Da der

entstandene Ionenstrahl wesentlich breiter als gewünscht ist, und die Fokussierung im Magnetfeld begrenzt ist, kann eine AFM-Spitze (*Atomic Force Microscopy*) zur weiteren Kollimation des Strahls eingesetzt werden. In dieser Spitze befindet sich ein sehr kleines Loch, durch welches der Ionenstrahl auf wenige nm verkleinert werden kann. Die Ionen können mit diesem Aufbau Beschleunigungsspannungen im Bereich von 0,2 keV bis 5 keV erfahren und dabei Ströme von wenigen pA bis 10 μ A erzeugen. Die Implantationsdosis kann anschließend durch die Implantationszeit bestimmt werden.

3.2 Ofen

Aufgrund der durch den Ionenbeschuss entstehenden Gitterfehler, sowie zur Aktivierung der NV-Zentren durch Diffusion von Fehlstellen, muss der Diamant ausgeheilt werden. Dies geschieht in einem dafür entworfenen Hochtemperaturofen, welcher Temperaturen von bis zu 2000°C erreichen kann. Dies genügt für den Ausheilprozess von NV-Zentren in Diamant, welcher bei Temperaturen ab 800°C stattfindet. Ebenso besteht durch Verwendung einer Vakuumpumpe die Möglichkeit ein Vakuum von bis zu $2 \cdot 10^{-6}$ mbar zu erzeugen [3, S. 25].

3.3 Konfokal-Fluoreszenzmikroskop

Die Untersuchung und Analyse der Probe findet mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop, oder auch *Confocal Laser Scanning Microscop* (CLSM) genannt, statt. Bei dieser Methode werden die erzeugten NV-Zentren durch Bestrahlung mit einem Laser angeregt, was zu einer Photolumineszenz der Zentren im optisch sichtbaren Bereich führt. Der Laserstrahl wird durch ein Linsensystem maximal fokussiert und durch eine zusätzliche, sich in der Zwischenbildebene befindliche, Lochblende geleitet. Dies führt dazu, dass die Anregung nur in einem möglichst kleinem Volumen stattfindet, was für ein hohes Auflösungsvermögen sorgt. Die Lochblende ermöglicht zudem eine Tiefenauflösung in der Probe, da nur emittiertes Licht aus bestimmten Ebenen der Probe hindurch gelassen wird. Bei diesem Aufbau besteht die Möglichkeit, mehrere Laser unterschiedlicher Wellenlängen in Kombination mit verschiedenen Filtern vor den Detektoren zu nutzen, um eine optimale Anregung, der sich in der Probe befindlichen NV-Zentren zu gewährleisten und eine gute Bildgebung bei der Analyse zu erzielen. Sichtbar wird das Prinzip der Tiefenauflösung in Abb. 12. Dabei trifft der Laserstrahl auf einen dichroitischen Spiegel, sodass dieser durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert wird. Dort werden NV-Zentren angeregt, welche Photonen emittieren deren Strahlung mit veränderter Wellenlänge, zurück durch das Objektiv auf die Lochblende trifft. Je nachdem aus welcher Tiefe der Probe das Licht emittiert wurde, kann dieses die

Lochblende passieren oder wird von ihr aufgehalten. Dies ermöglicht es, ein tiefenaufgelöstes Detektionsvolumen zu bestimmen. Der Aufbau des gesamten Mikroskops ist schematisch in Abb. 13 dargestellt. Bei der Messung selbst, gelangt nur ein sehr kleiner Bereich der Probe zur Bildgebung, weshalb der Diamant auf einem beweglichen Tisch befestigt ist und die Probe somit durch den Laserstrahl gerastert werden kann. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Der durch den Laser angeregte Volumenbereich der Probe und der durch die Lochblende hindurch gelassene Tiefenbereich [3].

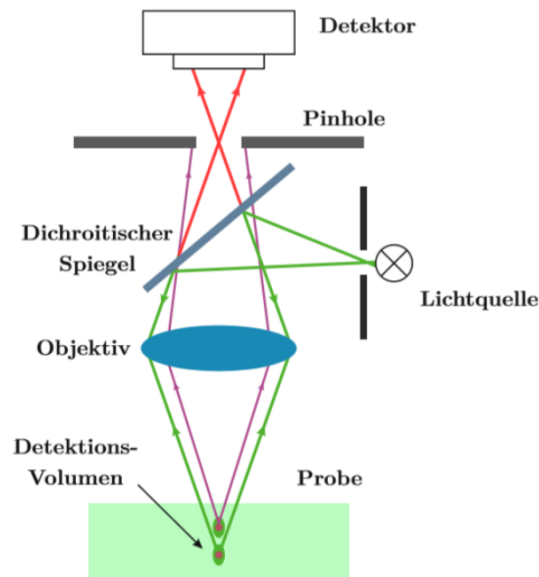


Abbildung 12: Zu erkennen ist hier das Prinzip der Tiefenaufklärung des Mikroskops, welche durch die Lochblende, oder auch *Pinhole* genannt, gewährleistet wird [15].

Beschreibt man das Auflösungsvermögen des Mikroskops lateral in der xy -Ebene, beziehungsweise axial entlang der z -Richtung, so ergeben sich folgende Gleichungen [25][3] :

$$d_{xy} = \frac{0,44 \cdot n \cdot \lambda}{NA} \quad ; \quad d_z = \frac{1,5 \cdot n \cdot \lambda}{NA^2}, \quad (8)$$

mit Numerischer Apertur NA , dem Brechungsindex n und der Wellenlänge λ . Nicht berücksichtigt wird bei diesen Gleichungen jedoch die Lichtbrechung des Überganges von Luft in den Diamanten, was zu einer geringfügig schlechteren Auflösung führt. Die von der Probe emittierte Strahlung gelangt anschließend sowohl zu einem Spektrometer, als auch zu zwei Photodioden (APD), welche auf dem Lawinen-Effekt beruhen und eine Einzelphotonendetektion erlauben.

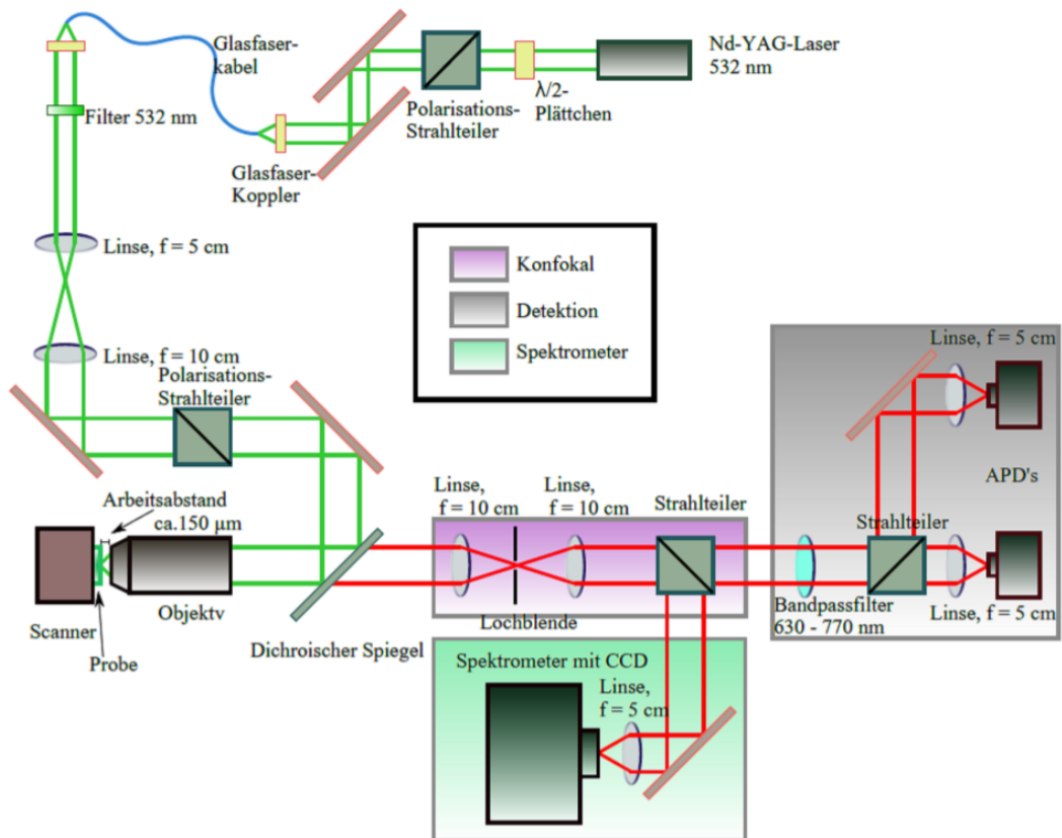


Abbildung 13: Sichtbar wird hier der schematische Aufbau des gesamten Konfokal-Fluoreszenzmikroskops [3]. Dabei befindet sich zu Beginn der Anale einer von drei verwendbaren Lasern unterschiedlicher Wellenlängen. Der ausgesendete Laserstrahl wird anschließend in eine Glasfaser eingekoppelt und in den Aufbau hinein fokussiert. Dort trifft er auf die Scannereinheit, auf der sich die Probe befindet, welche durch den fokussierten Strahl hindurch gerastert wird, um ein Gesamtbild erzeugen zu können. Die von der Probe ausgesendeten Photonen werden anschließend mit einem Spektrometer analysiert, sowie durch austauschbare Filter geleitet und von APDs (*avalanche photodiode*) ausgewertet. Dies ermöglicht die bildliche Darstellung der Probe.

4 Herstellung der Proben

Im folgenden Abschnitt wird auf alle Schritte eingegangen, welche durchgeführt wurden, um die Diamantprobe vorzubereiten, die Stickstoff-Ionen zu implantieren und die entstandenen NV-Zentren durch Ausheilen zu aktivieren. Dafür stehen die im Vorfeld behandelten Geräte zur Verfügung.

Verwendet wurde hierbei ein CVD (*Chemical Vapour Deposition*) Diamant bei dem die Implantation in die $[1\ 0\ 0]$ -Richtung des Kristallgitters statt fand.

4.1 Dotierung des Diamanten

Ein Hauptbestandteil dieser Arbeit bildet die Dotierung der Diamantstruktur, da hierdurch eine Umwandlungsrate von implantierten Stickstoff zu NV-Zentren maximiert werden soll. Die Dotierung des Diamanten spielt dabei eine entscheidende Rolle und wird als erster Schritt, noch vor der Stickstoff-Implantation, durchgeführt. Implantiert wurden in diesem Schritt 12 quadratische Spots mit einer jeweiligen Ausdehnung von $240\ \mu\text{m}$ mal $240\ \mu\text{m}$. Als Ionen für die Dotierung des Materials, werden drei verschiedene Elemente - beziehungsweise Isotope - gewählt. Dabei bringen sowohl Sauerstoff als auch Schwefel, welche sich beide in der sechsten Hauptgruppe befinden, zusätzliche Elektronen in den Diamanten, was zu einer n-Dotierung des Materials führt und somit die Entstehung der negativ geladenen NV^- -Zentren begünstigt. Der Grund dafür ist, dass durch die Dotierung mehr Elektronen vorhanden sind, welche sich an der Vakanz anlagern können. Die Probe mit den implantierten Spots, sowie verwendete Energien und Implantationstiefen sind in Abb. 14 zu erkennen. Implantiert wurden dabei sowohl Sauerstoff O_{16} , als auch die beiden Schwefel-Isotope S_{32} und S_{34} . Die zur Implantation verwendeten Energien, sowie die jeweiligen Implantationsdosen sind in den einzelnen Bereichen angegeben und gekennzeichnet. Bei den Energien kann zwischen Sauerstoff und Schwefel, sowie nach gewünschter Implantationstiefe unterschieden werden. Für niedrige Implantationstiefen wurde eine einzelne Implantation mit einer gezielten Energie vorgenommen, wobei für die tiefer eindringenden Dotierungen zwei Implantationsenergien gewählt wurden, um eine nahezu konstante Dotierung über einen weiten Tiefenbereich zu erzeugen. Insgesamt liegen die verwendeten Energien in einem Bereich von 6 keV bis 80 keV. Im Anschluss der Dotierung wurde die Probe für vier Stunden bei einer Temperatur von 1200°C und sehr niedrigem Druck ausgeheilt. Die Wahl verschieden schwerer Elemente in der Dotierung sorgt für eine unterschiedlich hohe Fehlstellenerzeugung im Diamanten, was ebenso Auswirkungen auf die Erzeugung von NV-Zentren hat. Es sind jedoch nicht alle dotierten Bereiche des Diamanten für eine Implantation mit dem Nanoimplanter geeignet. Um den Effekt der Dotierung wirken zu lassen, müssen die Stickstoff-Ionen in eine

identische Tiefe implantiert werden. Es kommen also nur die Implantationen niedriger Tiefe in Frage. Ein Tiefenprofil der hier vorgenommenen Dotierungen ist in Abb. 15 zu sehen. Eine anschließende Betrachtung der Probe unter dem Konfokal-Fluoreszenzmikroskop zeigt bereits nach diesem Arbeitsschritt eine Veränderung, welche in Abb. 16 ersichtlich wird.

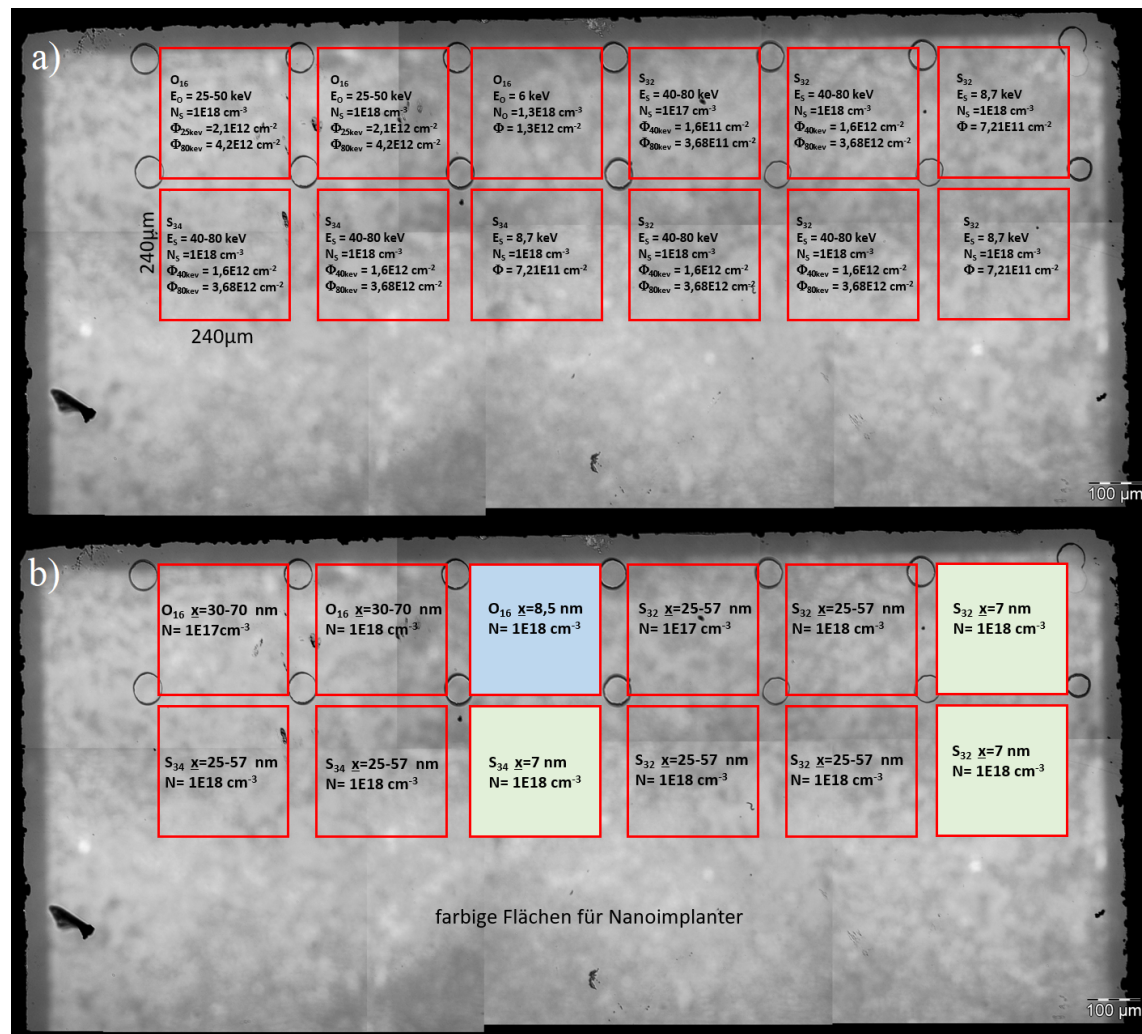


Abbildung 14: a) Sichtbar ist hier die Diamantprobe mit allen implantierten Spots. Diese haben jeweils eine Ausdehnung von 240 μm mal 240 μm . b) Gekennzeichnet sind hier die Bereiche, welche mit niedriger Energie dotiert wurden und somit für den Nanoimplanter sehr gut geeignet sind, da die Implantationstiefe hierbei nur wenige Nanometer beträgt und daher relativ oberflächennah ist.

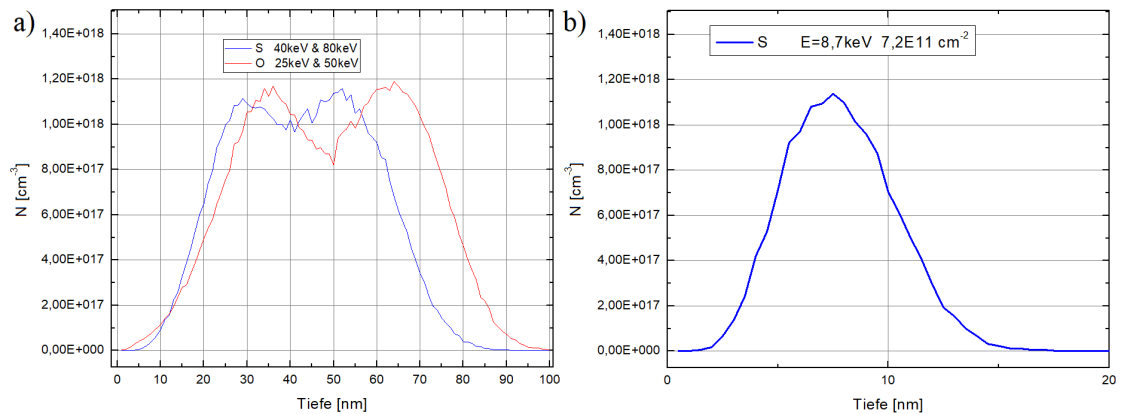


Abbildung 15: Erkennlich ist in diesen Diagrammen die Konzentration der implantierten Stoffe entlang der y-Achse und die jeweils dazugehörige Tiefe im Material, senkrecht gemessen von der Oberfläche des Diamanten auf der x-Achse. a) Dargestellt sind die Dotierungen der Implantationen mit hohen Energien. b) Zu erkennen ist hier das für den Nanoimplanter entscheidende Tiefenprofil.

Für die Dotierungen in große Tiefen, wurden für jeden Spot zwei Energien gewählt, sodass ein möglichst homogenes Plateau über einen weiten Tiefenbereich ausgedehnt ist. Deutlich sichtbar ist, dass aufgrund der verschiedenen Elemente mit unterschiedlichen Massen und Ionengrößen die Implantationsenergie stark variiert werden muss, um ein ähnliches Ergebnis zu erzielen. Das für den Nanoimplanter wichtige Tiefenprofil hat seinen Peak bei einer Tiefe von 7 nm und eignet sich somit für eine oberflächennahe Stickstoff-Implantation. Bei der Betrachtung des Scans in Abb. 16 wird sichtbar, dass bereits jetzt eine geringe Fluoreszenz nachzuweisen ist. Dies ist jedoch nur bei Spots mit hohen Implantationsenergien der Fall, bei denen viele Vakanzen (GR1-Zentren) erzeugt wurden, welche ihrerseits eine Fluoreszenz aufweisen. In dem Teilausschnitt sind zwei Spots mit höherer Auflösung zu erkennen, wobei der leuchtende Bereich auf dem unteren Spot von einer früheren CN-Implantation stammt.

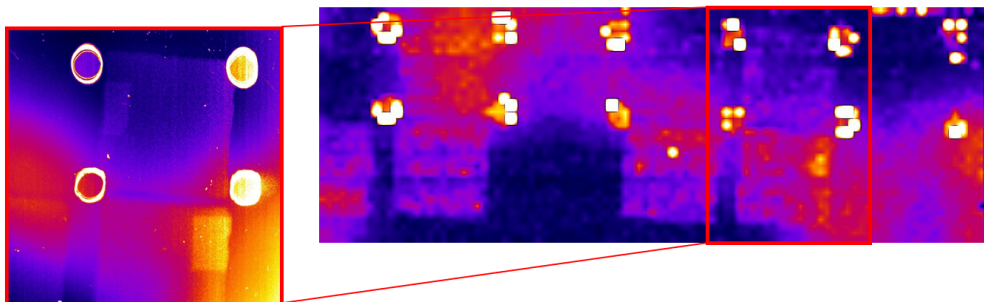


Abbildung 16: Erkennbar ist ein Scan über die dotierten Spots.

4.2 Stickstoff-Implantation

Für die Entstehung der NV-Zentren in der Diamantstruktur müssen Stickstoff-Ionen implantiert werden. Hierfür wurden N_{14}^+ -Ionen mit Hilfe des Nanoimplanters beschleunigt und in die Probe eingebracht. Dabei wurde der entstandene Ionenstrahl durch eine $20\ \mu\text{m}$ Blende geleitet, was zu einem ebenfalls circa $25\ \mu\text{m}$ großen Spot auf der Oberfläche der Probe führt, welcher den Implantationsbereich darstellt. Ziel der Implantation ist es, die Ausbeute an erzeugten NV-Zentren zu maximieren. Um dies zu erreichen, wurde in diesem Experiment mit verschiedenen Beschleunigungsenergien, welche zu Differenzen in der Implantationstiefe führen, und ebenfalls anhand unterschiedlich langen Strahlzeiten die implantierte Dosis in der Probe variiert. Gewählt wurde hierbei eine Implantationsenergie von $5\ \text{keV}$ um die Ionen in eine Tiefe von $7\ \text{nm}$ zu positionieren. Dies entspricht dem Maximum der Schwefel-Dotierung, welche sich in diesem Bereich auf $1,1 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ beläuft. Um die Konzentration der Dotierung zu variieren und somit Aussagen über deren Einfluss bei der Erzeugung von NV-Zentren treffen zu können, wurden neben $5\ \text{keV}$ Beschleunigungsspannung auch noch Implantationen mit $4\ \text{keV}$ und $3\ \text{keV}$ durchgeführt. Dies führt zu Implantationstiefen deren Schwefel-Dotierungen bei $1,0 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ und $6,0 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ liegen. Für jede dieser drei Energien wurden fünf Spots mit der $20\ \mu\text{m}$ Blende erzeugt, deren Fluenzen in einem Bereich von $1 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{13}\ \text{cm}^{-2}$ liegen um einen optimalen Wert an implantierten Stickstoff-Ionen finden zu können, bei welchem die Erzeugungsausbeute an NV-Zentren am größten ist. Neben den implantierten Spots im dotierten Bereich, wurden analog zu jeder Energie und Implantationsdosis, Spots im intrinsischen und somit undotierten Bereich durchgeführt und als Vergleichswerte angelegt. Somit ergibt sich für die Gesamtanzahl an implantierten Stellen auf der Probe durch die $20\ \mu\text{m}$ Blende eine Anzahl von 30 Spots.

Neben der Implantation durch eine $20\ \mu\text{m}$ Blende, wurden ebenfalls Implantationen mit Hilfe einer AFM-Spitze (*Atomic Force Microscope*) durchgeführt. Hierbei trifft der Ionenstrahl nach dem Durchtreten der Blende auf eine Spitze, welche ebenso auch in der Mikroskopie bei Rasterkraftmikroskopen zum Einsatz kommt. Jedoch befindet sich in diesem speziellen Fall ein nur wenige Nanometer großes Loch in der Spitze, durch das der Ionenstrahl geleitet wird. Dieses Verfahren ermöglicht die Implantation von einzelnen Ionen durch das sehr kleine Loch, die dadurch der Poisson Statistik unterliegen. Der Ionenstrahl, welcher immer noch eine Größe von $20\ \mu\text{m}$ besitzt und nicht das Loch der AFM-Spitze durchdringt, wird von der Spitze selbst abgeblockt, sodass auf der Probe keine fehlerhaften Implantationen stattfinden. Sichtbar wird die verwendete Spitze während der Implantation in Abb. 17. Erkennbar ist hierbei der sich im Hintergrund befindliche Diamant mit einer der kreisförmigen Markierungsstellen, die zur Orientierung auf

der Probe dienen sollen. Das Loch am vorderen Ende der Spitze, durch welches die Ionen implantiert werden, ist nicht zu sehen, da die Vergrößerung nicht ausreicht, um es sichtbar zu machen. Der Ionenstrahl mit einer Größe von $20\ \mu\text{m}$ ist ebenfalls eingezeichnet und befindet sich auf der Spitze, sodass eine Implantation durch das Loch ermöglicht wird.

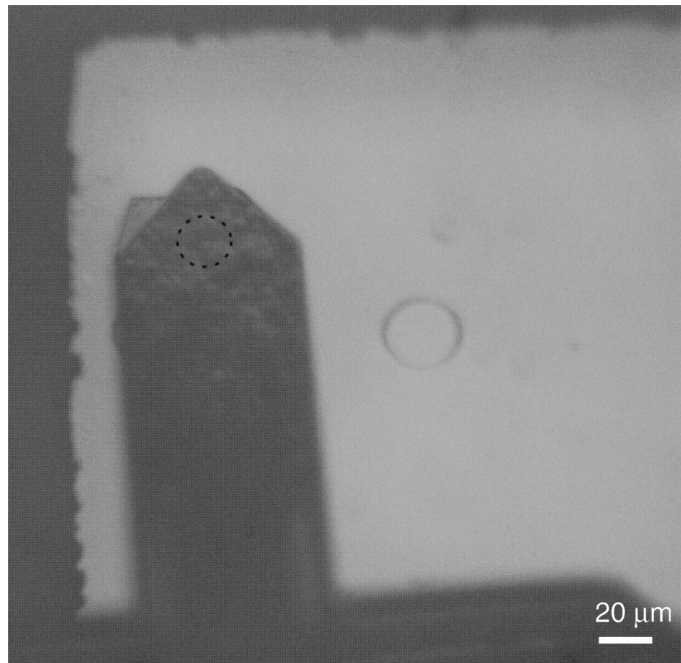


Abbildung 17: Zu sehen ist hier die verwendete AFM-Spitze bei der Implantation auf der Probe.

Die mit der AFM-Spitze durchgeführten Implantationen beliefen sich hierbei ebenfalls wieder auf Beschleunigungsenergien von 5 keV, 4 keV und 3 keV. Hierbei wurden jedoch nicht einzelne Punkte auf der Probe bestrahlt, sondern es wurden jeweils 10×10 Punkt-Raster in rechtwinkliger und in hexagonaler Struktur für jede Energie erzeugt. Die Strahlzeit wurde dabei so gewählt, dass entsprechend der Poisson Statistik sechs Stickstoff-Ionen pro Punkt in den rechteckig angelegten Rastern und 60 Ionen pro Punkt in den hexagonalen Rastern implantiert werden sollten. Auch hier wurden für anschließende Vergleiche analog Implantationen im intrinsischen Bereich durchgeführt, wodurch sich die Gesamtzahl an entstandenen Rastern auf 12 beläuft. Ein Überblick der sich auf der Probe befindlichen Implantationen ist in Abb. 18 zu sehen. Im gelb hinterlegten, mit Schwefel dotierten Bereich befinden sich die mit der AFM-Spitze erzeugten Raster in rechtwinkliger, sowie in hexagonaler Anordnung. Jeder einzelne Implantationspunkt im Raster besitzt dabei einen Abstand von $1,5\ \mu\text{m}$ zu seinem Nachbarn. Zu sehen sind im

unteren Bereich ebenfalls die Implantationen mit der $20\ \mu\text{m}$ Blende. Bei der niedrigsten Energie wurde außerdem ein zusätzlicher sechster Punkt mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$ erzeugt. Dieser stellt jedoch lediglich einen Testversuch zur Überprüfung der richtigen Programmierung des Nanoimplanters dar. Analog sind die Stellen der intrinsischen Vergleichsimplantationen ersichtlich.

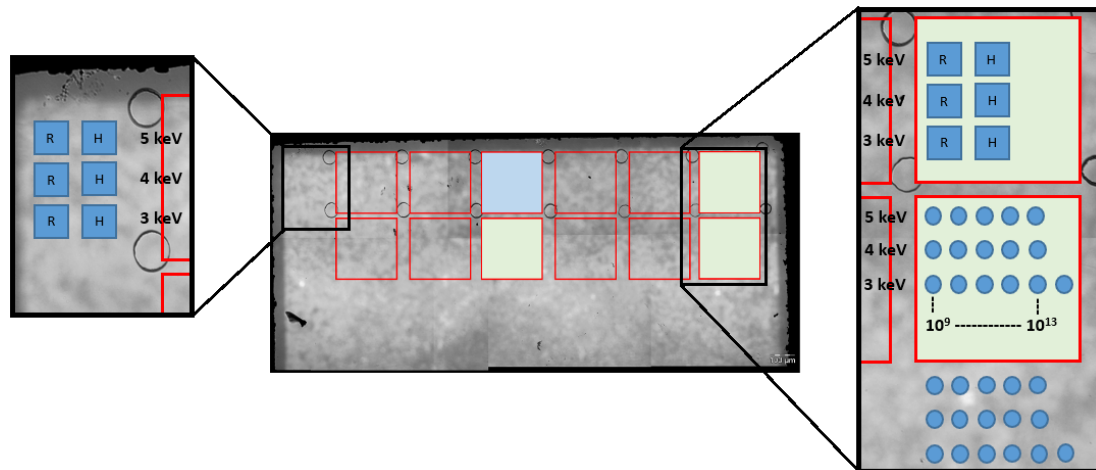


Abbildung 18: Erkennbar ist hier eine Gesamtübersicht der mit Stickstoff implantierten Stellen.

4.3 Ausheilprozess

Durch den Ionenbeschuss während des Implantationsvorganges wurde die Gitterstruktur der im Diamant befindlichen Kohlenstoff-Atome teilweise zerstört. Um dies zu beheben und um die Diffusion von Vakanzen innerhalb der Probe zu gewährleisten, ist es nötig den Diamanten zu erhitzen. Dies geschieht in einem Ofen, durch welchen Temperaturen von bis zu 2000°C erreicht werden können. Sichtbar wird dieser in Abb. 19. In der Außenansicht wird die Form der Heizkammer sichtbar. Daran angeschlossen ist ein Kühlsystem, um eine Zerstörung des Ofens bei sehr hohen Temperaturen zu vermeiden, sowie ein Anschluss zum Abpumpen der sich im Ofen befindlichen Gase. Die Pumpleistung wird hierbei von einer Vorpumpe, sowie einer zusätzlichen Turbopumpe geleistet. Weiterhin befindet sich ebenfalls ein Gaseinlass an der Kammer, der es ermöglicht diese für die Entnahme von Proben zu belüften. Als Gas wird in diesem Fall Argon verwendet. In der Innenansicht wird die Öffnung am oberen Ende des Zylinders sichtbar, in welche die zu heizende Probe eingeführt wurde und sich mittig in diesem befindet, um eine gleichmäßige Temperatur in direkter Probenumgebung zu sichern. Der Einbau sowie die Entnahme erfolgen unter Belüftung der Kammer.

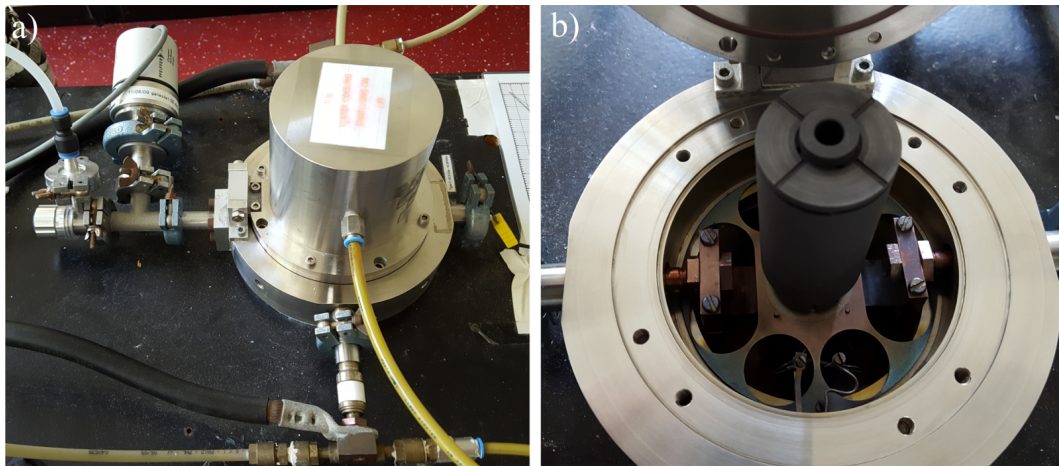


Abbildung 19: Zu erkennen ist der Ofen, mit welchem die Probe geheizt wurde. a) Außenansicht b) Innenansicht

Die Probe wurde in diesem Prozessschritt in die Heizkammer eingebaut und die Pumpen eingeschaltet, sodass sich über Nacht ein Vakuum ausbilden konnte. Der Ofen wurde anschließend langsam auf eine Temperatur von 200°C gebracht und dort für eineinhalb Stunden gehalten. Dieser Schritt sorgt für das Ausgasen von sich in der Kammer befindlichen Reststoffen, welche anschließend von dem Pumpsystem abgeführt werden. Im Weiteren heizte sich die Probenkammer in kleinen Schritten unter ständigem Abpumpen auf eine Zieltemperatur von 900°C auf. Diese wurde für zwei Stunden auf einem konstanten Wert gehalten, um eine ausreichende Diffusion der Vakanzen zu ermöglichen. Der Abkühlprozess bis auf Raumtemperatur erfolgte im Anschluss ebenfalls wieder unter konstanten, aber langsamen Temperaturänderungen, gefolgt von dem Ausbau der Probe aus dem Ofen.

5 Analyse der Probe

Die Auswertung der Implantationen erfolgt unter Verwendung eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops. Dabei werden die in der Probe erzeugten Farbzentren mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm und einer Leistung von 1 mW angeregt und das emittierte Licht der entstandenen NV-Zentren wird von zwei Photodioden detektiert. Vor diese Dioden wurden für die Untersuchung zwei Filter in den jeweiligen Strahlengang positioniert, sodass es möglich ist die beiden Farbzentren NV^0 (609/54 BP-Filter) und NV^- (697/75 BP-Filter) voneinander zu unterscheiden. Des Weiteren ist man durch ein Spektrometer ebenfalls in der Lage die wellenlängenaufgelöste Untersuchung der Farbzentren zu ermöglichen und somit eine

detaillierte Untersuchung der Art der entstandenen Farbzentren durch charakteristische Emissionsspektren durchzuführen.

5.1 Ermittlung der Umwandlungsrate

Die Umwandlungsrate beschreibt das Verhältnis von implantierten Stickstoff-Ionen zu den am Ende der Prozesse entstandenen NV-Zentren. Für moderne Anwendungen ist es von höchster Wichtigkeit diese Rate zu maximieren und dabei gleichzeitig die Implantationsenergien möglichst niedrig zu halten um eine exakte Positionierung der NV-Zentren zu gewährleisten. Ebenso wird eine mögliche Skalierung für Anwendungen auf größere Systeme angestrebt. Eine Übersicht über die im Vorfeld der Untersuchung implantierten Spots ist in Abb. 20 zu sehen. Zur Orientierung dienen dabei die Graphitisierungen, welche als Markierungen aufgebracht wurden. Die hellen Spots, von welchen ebenfalls hoch aufgelöstere Bilder aufgenommen wurden, stellen dabei die Implantationen mit den entstandenen Farbzentren dar. Diese fluoreszieren unter Einstrahlung des Lasers.

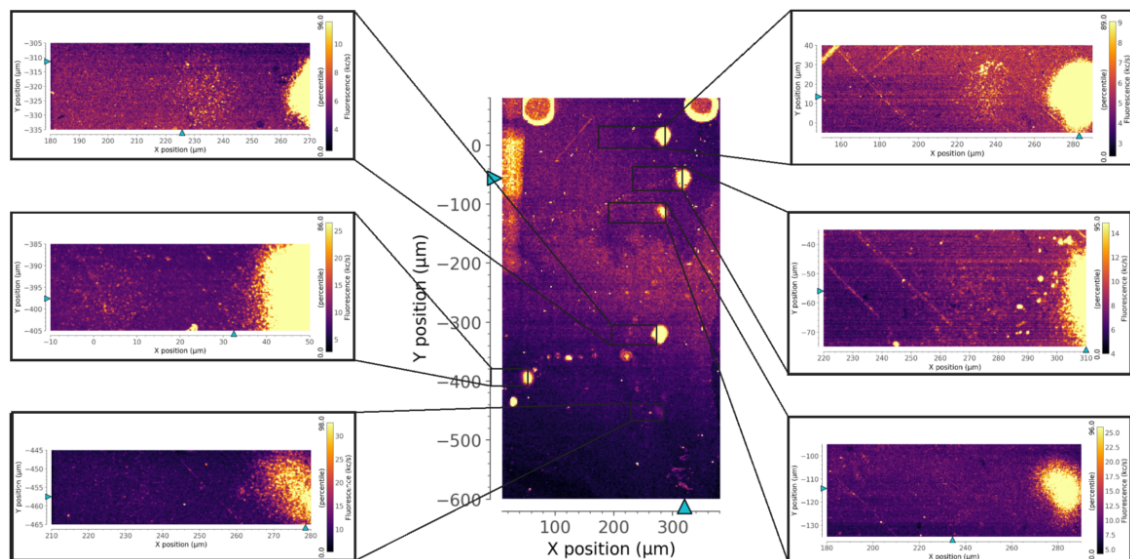


Abbildung 20: Erkennbar ist hier ein Scan über die Implantationen auf der CVD-Probe.

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt, dass von den insgesamt 30 implantierten Spots nur lediglich sechs mit der höchsten Fluenz von $1 \cdot 10^{13}$ deutlich zu erkennen sind und sechs Weitere mit der nächst niedrigeren Fluenz von $1 \cdot 10^{12}$ nur sehr schwach sichtbar sind. Eine Abnahme der Helligkeit ist mit der Abnahme der Beschleunigungsenergie zu erkennen. Sowohl im dotierten, wie auch im undotierten Bereich sind nur wenige Spots sichtbar, was für eine geringe Umwandlungsrate

spricht. Als Grund dafür wird die Beschaffenheit der Probe selbst angenommen, da die Ausbeute und Sichtbarkeit im undotierten Referenzbereich als sehr viel höher angenommen wurde. Eine hohe Konzentration von eingelagertem Wasserstoff in der Implantationstiefe kann hierfür die Begründung sein, die Analyse der Wasserstoffkonzentration ist jedoch mit keiner bekannten Methode möglich. Dennoch ist man anhand der aufgenommenen Daten in der Lage eine Umwandlungsrate der sichtbaren Spots zu ermitteln. Diese wird in Abb. 21 erkennbar. Die Ausbeute an NV-Zentren ist hierbei sehr niedrig, dennoch ist deutlich zu erkennen, dass die Schwefeldotierung eine Steigerung der Umwandlungsrate erzielt. Aus den Spektren geht hervor, dass der Anteil an NV^- , den von NV^0 in der Probe übersteigt. Grund hierfür ist die Schwefeldotierung, welche zusätzliche Elektronen in die Probe bringt und die Vakanzen somit negativ lädt. Im Anhang ist ebenfalls die Berechnung einer Umwandlungsrate angefügt, um das Vorgehen nachvollziehbar zu gestalten.

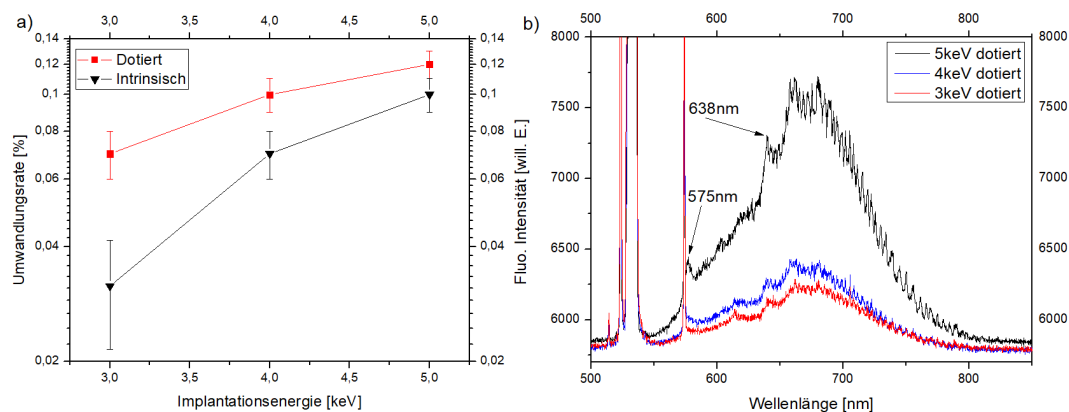


Abbildung 21: a) Gezeigt sind hier die berechneten Umwandlungsraten der sichtbaren Spots aus dem dotierten Bereich im direkten Vergleich zu den Spots des undotierten Bereiches der CVD-Probe. b) Sichtbar sind hier die Spektren der undotierten Implantationen deren Fluenz $1 \cdot 10^{13}$ beträgt. Dabei sind die für NV^0 (575 nm) und NV^- (638 nm) charakteristischen Wellenlängen als Peaks zu erkennen.

Aufgrund der sehr niedrigen Umwandlungsrate und um Fehler bei der Implantation der Spots ausschließen zu können, wurde das Experiment noch einmal mit der identischen Vorgehensweise wiederholt und zusätzlich eine zweite Probe als Referenz herbeigezogen. Diese zweite Probe ist ein HPHT (*High Pressure High Temperature*) Diamant, auf dem bereits erfolgreich Implantationen durchgeführt wurden und somit als idealer Indikator dient, um Fehler in der Vorgehensweise oder seitens der verwendeten Geräte ausschließen zu können. Zusätzlich wurden zu den Energien 4 keV und 3 keV Spots mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^{14}$ angefügt.

Die erneute Analyse nach der wiederholten Implantation an einer anderen Stelle der CVD-Probe und dem Ausheilverfahren ergab ein deutlich verbessertes Ergebnis, welches in Abb. 22 dargestellt ist. Auch hier wurden Spots im undotierten Bereich gesetzt, welche hier jedoch nicht dargestellt sind. Hervorzuheben ist die deutlich bessere Sichtbarkeit der Implantationen, welche nun bis auf eine Fluenz von $1 \cdot 10^{11}$ herab reicht. Bei hohen Fluenzen ist eine Verformung der Spots und eine daraus resultierende Vergrößerung der Fläche der einzelnen Implantationen zu erkennen. Dies ist jedoch nur auf die extreme Helligkeit der implantierten Stellen zurückzuführen, da diese einen großen Bereich ihrer direkten Umgebung in der Helligkeit überstrahlen und die Spots somit lediglich größer wirken.

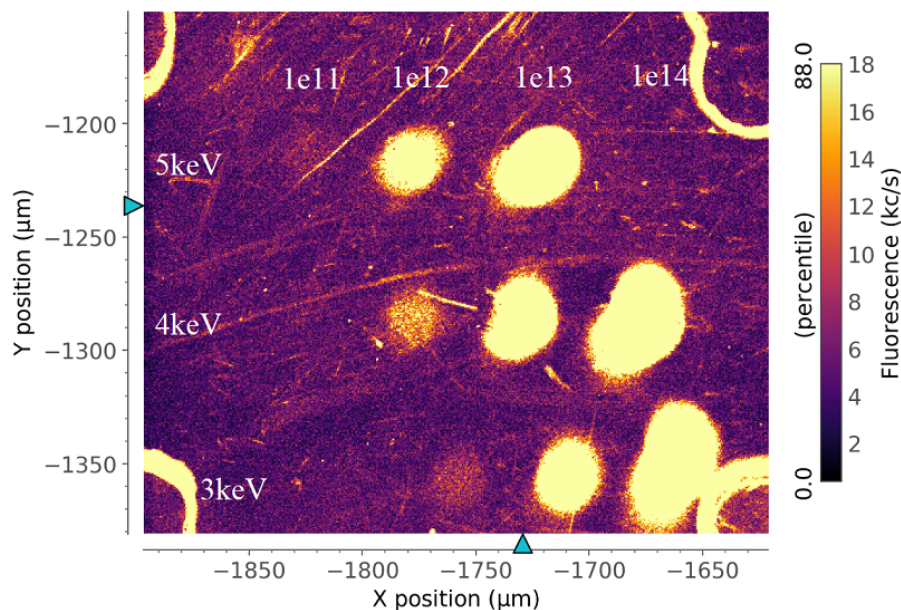


Abbildung 22: Zu sehen ist die Übersicht nach erneuter Implantation auf einer anderen Stelle der Probe im dotierten Bereich des CVD-Diamanten.

Um die Umwandlungsrate zu berechnen genügt ein solch grober Scan, welcher lediglich als Übersicht dient, jedoch nicht. Hierfür werden hoch aufgelöste Bilder benötigt, bei denen einzelne Farbzentren zu sehen sind. Bei der Berechnung wird dann die Helligkeit einzelner, zählbarer NV-Zentren aufintegriert und anschließend die identische Fläche innerhalb des Spots gemessen, sodass die dort entstandenen NV-Zentren anhand ihrer Helligkeit ermittelt werden können. Eine detailreiche Übersicht aller Implantationen ist in Abb. 23 zu finden. Die einzelnen Bilder wurden dabei so in der Helligkeit angepasst, dass sie am deutlichsten zu erkennen sind. Einzelne Verunreinigungen sind ebenfalls sichtbar, beeinträchtigen die Analyse jedoch nicht. Eine direkte Aussage im Vergleich der Helligkeiten ist in dieser Ansicht

nicht möglich, jedoch kann man die Helligkeit der Spots anhand des Untergrundes im Vergleich zu den anderen abschätzen. Bei hohen Fluenzen sind einzelne NV-Zentren nur zu erkennen, wenn die Helligkeit stark herab gesetzt wird, sodass man in der Lage ist, einzelne Zentren am Rand der Implantationen zu zählen und auf die Anzahl im Inneren des Spots zu schlussfolgern. Bei Implantationen mit niedrigen Fluenzen besteht die Möglichkeit, die entstandenen Farbzentren direkt zu zählen. Zu jedem Spot wurde weiterhin ein Spektrum aufgenommen um sicherzustellen, dass es sich hierbei um NV-Zentren handelt.

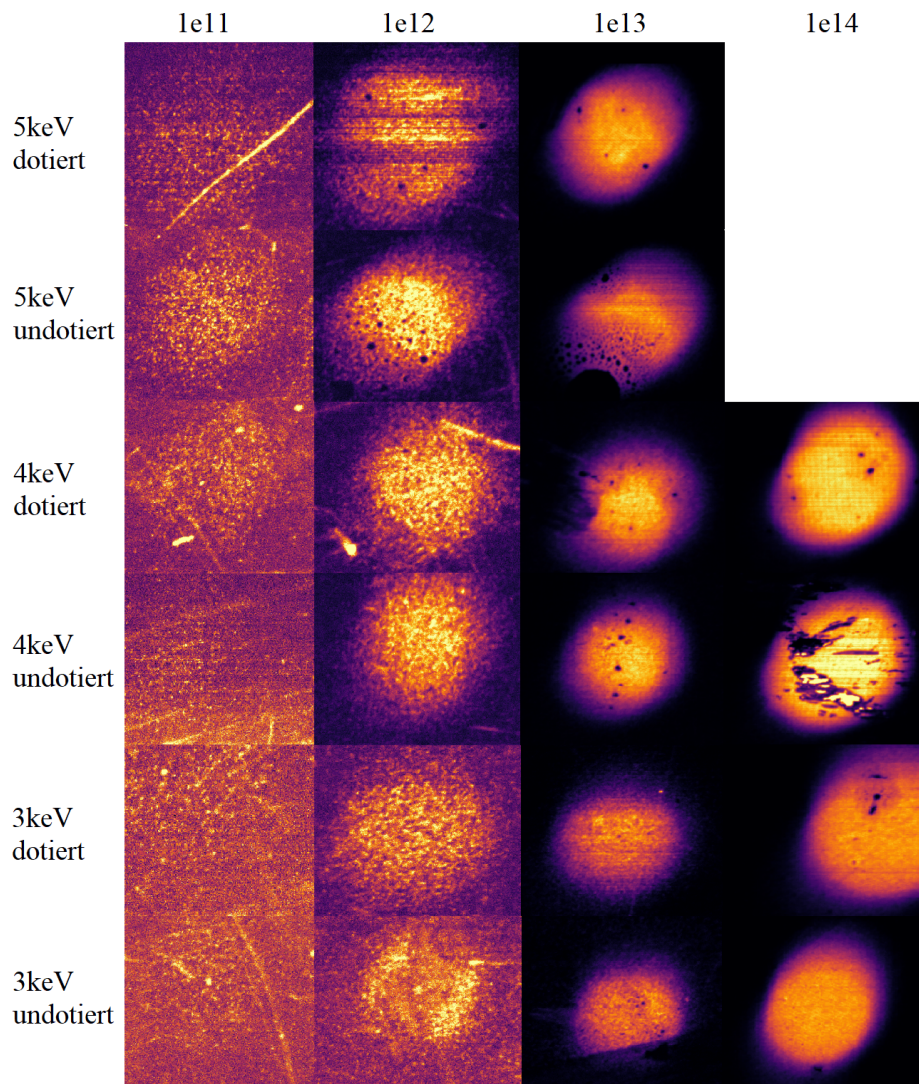


Abbildung 23: Erkennbar sind hier alle implantierten Bereiche, sowohl aus dem dotierten, wie auch aus dem undotierten Bereich der CVD-Probe.

Die Auswertung der Messdaten ergab eindeutig erhöhte Umwandlungsraten in den dotierten Bereichen, im direkten Vergleich zu den Referenzimplantationen im undotierten Bereich. Zu sehen sind die berechneten Werte in Abb. 24. Deutlich hervor geht dabei, dass die Ausbeute an NV-Zentren mit Zunahme der Energie ebenfalls steigt. Ebenso geht hervor, dass eine Fluenz von $1 \cdot 10^{11}$ sowohl im dotierten, wie auch im undotierten Bereich, die höchsten Umwandlungsraten bei allen Energien erzielt. Grund hierfür kann die Erzeugung von zu vielen GR1-Zentren, also einfachen Vakanzen, bei Spots mit größeren Fluenzen sein, die entstehen und Cluster bilden, was der Entstehung von NV-Zentren negativ entgegen wirkt. Zur Berechnung der Anzahl an entstandenen NV-Zentren in den Spots, wurde zu jeder einzelnen Messung ein so großer Bereich aufgenommen, dass eine Analyse der Untergrundhelligkeit jedes Spots möglich ist, da besonders im Bereich der Schwefeldotierung bereits einige NV-Zentren entstanden sind. Beispielsweise ergab die Analyse der 5 keV, $1 \cdot 10^{11}$ Implantation unter Abzug des Untergrundes, dass 17 NV-Zentren auf einer Fläche von $2,25 \mu\text{m}^2$ im Spot entstanden sind.

Insgesamt sei angemerkt, dass die ermittelten Steigerungen der Umwandlungsraten unter den Erwartungen liegen. Dies liegt an der allgemein niedrigen Erzeugungsausbeute in dieser CVD-Probe. Der Effekt einer Schwefeldotierung in der Diamantprobe ist erfahrungsgemäß bei einer Fluenz von $1 \cdot 10^{10}$ für den Wert der hier verwendeten Dotierung am größten und verliert an Einfluss, je mehr Stickstoff implantiert wird. Grund hierfür ist bei sehr großen Fluenzen das Fehlen der Donatoren und somit eine zu geringe Dotierung. Somit liegt der Effekt für die hier ermittelten Umwandlungsraten unter den Erwartungen, er ist dennoch eindeutig erkennbar.

Es geht aus der Betrachtung der gesamten Analyse hervor, dass eine durchgehend höhere Umwandlungsrate in den Bereichen der Schwefeldotierung erreicht wurde, was anhand der Diagramme deutlich wird.

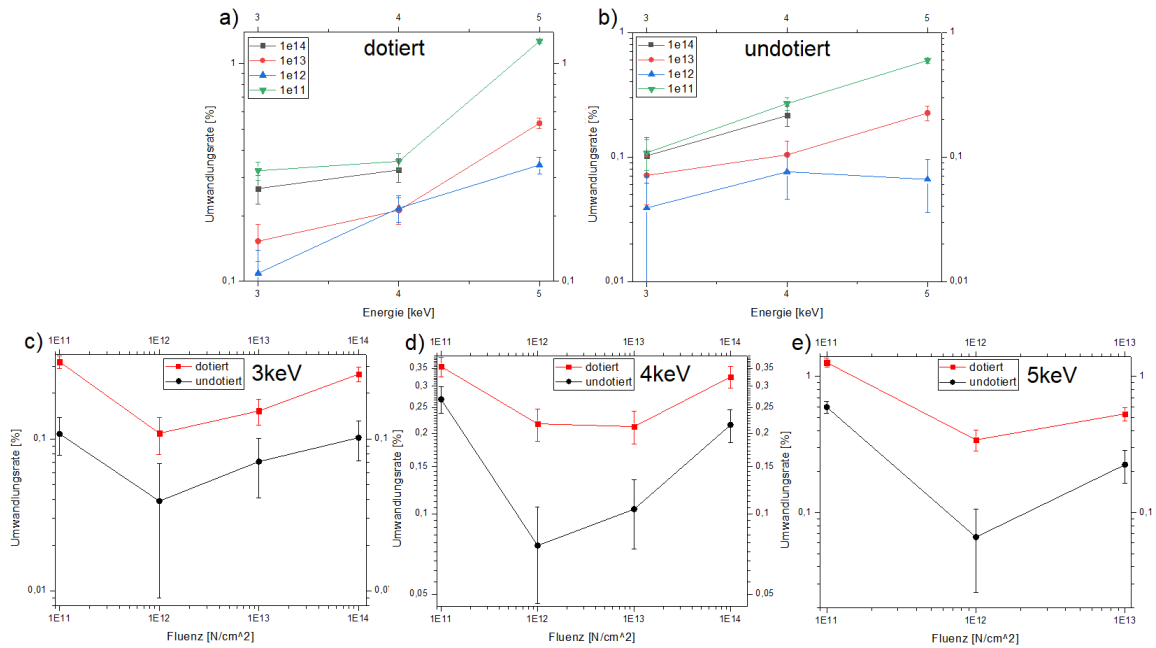


Abbildung 24: Zu erkennen in a) und b) sind die Umwandlungsrate betrachtet von den einzelnen Fluenzen auf der CVD-Probe, mit welcher implantiert wurden ist. In c) d) und e) wird der direkte Vergleich zwischen den Implantationen im dotierten und im undotierten Bereich gezeigt.

Die Betrachtung aller Implantationen ergab eine durchschnittliche Steigerung der Umwandlungsrate von implantiertem Stickstoff zu NV-Zentren um einen Wert von $154\% \pm 102\%$. Die Steigerung beläuft sich somit auf das 0,5-fache bis hin zum 2,5-fachen der undotierten Bereiche unter Berücksichtigung aller möglichen Unsicherheiten. Eine Erhöhung der Ausbeute wurde somit in jedem Fall erzielt. Dennoch blieb die gesamte Umwandlungsrate in der Probe relativ niedrig, weshalb auch die Implantationen auf der Referenzprobe untersucht wurden. Die Ergebnisse sind im Folgenden in Abb. 25 ersichtlich. Die Ausbeute bei dieser Probe überschreitet hierbei jeden Wert der CVD Probe, auf welchem die eigentlichen Experimente durchgeführt wurden. Dies lässt schlussfolgern, dass die beiden Proben sich im Wesentlichen voneinander unterscheiden und man die Ausbeute weiter maximieren könnte, wenn man analoge Versuche auf der HPHT Probe durchführen würde. Eine Analyse der aufgenommenen Spektren der HPHT-Probe ergab einen Überschuss an neutral geladenen NV^0 bei geringeren Fluenzen, bei denen die Peaks des NV^- fast gänzlich verschwinden. Grund hierfür ist eine hohe Bor Konzentration in dem Diamanten. Bor ist in diesem Fall, im Gegensatz zum Schwefel, ein Elektronenakzeptor. Dies führt dazu, dass sich bei kleinen Fluenzen zum Großteil NV^0 bildet, da die nötigen Elektronen fehlen um sich an der Vakanz anzulagern. Dies

wird besonders gut im gezeigten Spektrum ersichtlich. Die Peaks der Wellenlänge 638 nm des NV^- fehlen hier fast vollständig. Erst bei größeren Fluenzen übersteigt die Anzahl an implantierten Stickstoff-Ionen den Einfluss der Bor Konzentration so sehr, dass eine Auswirkung des Elektronenakzeptors nicht mehr spürbar ist und sich ebenfalls NV^- - Zentren bilden.

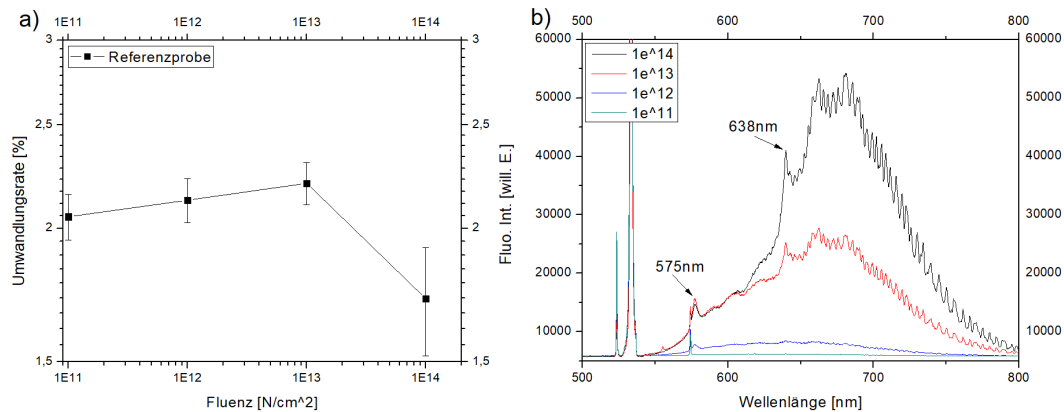


Abbildung 25: a) Gezeigt sind die berechneten Umwandlungsraten aller auf der undotierten Referenzprobe (HPHT-Diamant) implantierten Spots, deren Fluenzen von $1 \cdot 10^{11}$ bis $1 \cdot 10^{14}$ reichen. b) Ersichtlich sind die Spektren der Implantationen auf der Referenzprobe.

Besonders gut ist der Unterschied in der Entstehung von NV^0 und NV^- in Abb. 26 zu sehen. Hier ist der 5 keV , $1 \cdot 10^{11}$ - Spot der HPHT-Probe durch die beiden Filter, welche sich im Strahlengang vor den Photodioden befanden, gezeigt. Dies ermöglicht auch eine optisch sichtbare Unterscheidung der beiden Typen von NV -Zentren. Es geht deutlich hervor, dass sich wesentlich mehr NV^0 -Zentren gebildet haben.

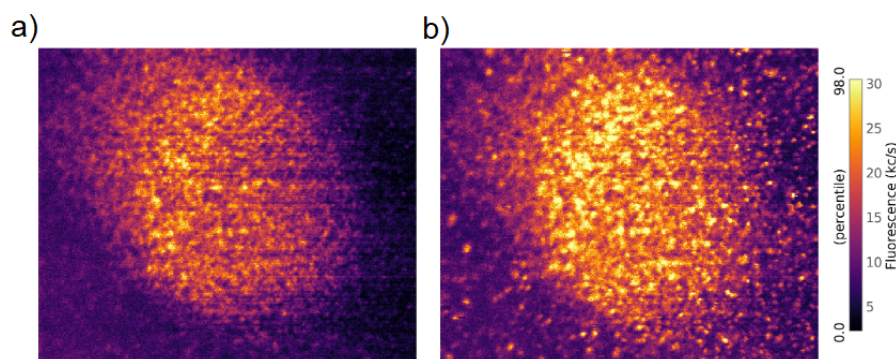


Abbildung 26: a) Sichtbar sind hier die NV^- -Zentren durch einen 697/75 BP-Filter. b) Erkennlich sind NV^0 -Zentren durch einen 609/54 BP-Filter.

6 Ausblick

Die Untersuchungen, welche in Angesicht der hier behandelten Thematik durchgeführt wurden, ergaben vielversprechende Ergebnisse. Das Ziel, eine Steigerung der Umwandlungsrate von implantiertem Stickstoff zu NV-Zentren zu erreichen, wurde verwirklicht. Dies haben die Auswertungen der Messdaten deutlich gezeigt. Die Verbesserung ist dennoch überraschend, da für große Fluenzen der Einfluss einer Schwefeldotierung aufgrund des großen Überschusses an Stickstoff, als geringer erachtet wurde. Somit ist ein eindeutiger Einfluss einer Schwefeldotierung in der Diamantstruktur ersichtlich, welcher durchgehend positive Auswirkungen auf die Umwandlungsrate hat. Ebenso konnte beobachtet werden, dass die Dotierung, welche zusätzliche Elektronen in das Kristallgitter bringt, zu einer bevorzugten Bildung von NV^- -Zentren im Vergleich zu NV^0 -Zentren führt.

Die Experimente ergaben einen sehr großen Einfluss der Probenzusammensetzung des Diamanten. Beispielsweise kann eingelagerter Wasserstoff, welcher derzeit mit keiner bekannten Methode in den Proben nachweisbar ist, zu sehr großen Schwankungen in der Umwandlungsrate und somit zu deutlich schlechteren Ergebnissen führen. Dies wurde anhand der verwendeten Referenzprobe ersichtlich. Grund für die verschlechterte Umwandlungsrate aufgrund von Wasserstoff ist die Bildung von NVH-Zentren. Dabei bindet sich ein Wasserstoffatom an ein der Vakanz angrenzendes Kohlenstoffatom eines NV^- -Zentrums [7] [18]. Um dieses Problem zu lösen, müsste man bereits bei der Herstellung der Proben beginnen und dort vergleichbare Proben mit identischen Eigenschaften und Zusammensetzungen erzeugen. Es ist eine große Problematik, dass sich nicht nur verschiedene Proben vom selben Hersteller deutlich voneinander unterscheiden, selbst auf einer einzelnen Probe kann es aufgrund des Herstellungsprozesses starke Unterschiede geben, was wiederum zu veränderten Ergebnissen bei Experimenten führt. Die Forschung an NV-Zentren in Diamanten benötigt jedoch identische Proben um Experimente wiederholen und miteinander vergleichen zu können. Somit besteht in allen durchgeführten Experimenten eine leichte Variation der Ergebnisse. Dennoch konnte speziell für die Umwandlungsrate von NV-Zentren in Diamant eine eindeutige Steigerung durch eine Schwefeldotierung erzielt werden.

Für zukünftige Versuche gibt es noch weitere mögliche Dotierungen zu testen, sowie die Positionierung von NV-Zentren zu optimieren. Dies ermöglicht Anwendungen der erzeugten Quantenbits, beispielsweise für Quantenregister in Quantencomputern. Hierfür ist eine exakte Positionierung notwendig, sowie die Garantie, dass an der implantierten Stelle ein NV-Zentrum entstanden ist, weshalb eine hohe Umwandlungsrate benötigt wird. Das Zusammenspiel dieser beiden Bedingungen gilt es zukünftig zu realisieren und anschließend zu optimieren. Wenn dies gelingt,

ergeben sich für die Wissenschaft und auch für die Technik atemberaubende neue Möglichkeiten, auf welche seit langem gewartet wird.

7 Anhang

7.1 Berechnung der Umwandlungsrate

Um die Umwandlungsrate von implantierten Stickstoff zu NV-Zentren berechnen zu können, müssen Messdaten verwendet werden, bei denen man einzelne Farbzentren auflösen und erkennen kann. Als Beispiel für die Berechnung dienen hierbei die Messdaten der 5 keV, $1 \cdot 10^{13}$ Implantation auf der Referenzprobe.

Die Messdaten liegen in einer Form vor, bei dem zu jedem Pixel aus dem ein Bild besteht, die Anzahl an registrierten Photonen aufgezeichnet wird. Dies bezeichnen wir als gemessene [Counts]. Zu Beginn wird die Helligkeit eines Bereiches von abzählbar vielen NV-Zentren bestimmt, indem man die [Counts] aufintegriert. Die Fläche wird hierbei in [Pixel] angegeben, eine Umrechnung von [Pixel] auf [μm] erfolgt später. Im Weiteren wird eine Fläche von identischer Größe vom Untergrund und aus dem Zentrum der Implantation ermittelt und die Helligkeit bestimmt. Die Messdaten lauten im Beispiel wie folgt:

Zählbare Messung: 1608400 [Counts]
Anzahl NV-Zentren: 4
Untergrund: 1030400 [Counts]
Im Spot: 254216000 [Counts]
Fläche: 109 [Pixel²]
Auflösung: 400 [Pixel]
Referenzlänge: 60 [μm]
Fluenz: $3,0 \cdot 10^{12}$ [N/cm²]

Anschließend wird der Untergrund abgezogen und daraus die Helligkeit eines einzelnen NV-Zentrums bestimmt:

$$\frac{\text{Zählbare Messung} - \text{Untergrund}}{\text{Anzahl NV-Zentren}} = \frac{1608400 - 1030400}{4} = 144500 [\text{Counts/NV}] \quad (9)$$

Im nächsten Schritt wird die verwendete Fläche von [Pixel] auf [μm] umgerechnet:

$$\left(\frac{\text{Referenzlänge}}{\text{Auflösung}} \right)^2 \cdot \text{Fläche} = \left(\frac{60}{400} \right)^2 \cdot 109 = 2,453 [\mu\text{m}^2] \quad (10)$$

Daraus ergibt sich die Anzahl an entstandenen NV-Zentren innerhalb des Spots zu:

$$\frac{\text{Im Spot - Untergrund}}{\text{Helligkeit 1 NV}} = \frac{254216000 - 1030400}{144500} = 1752,149[\text{NV}] \quad (11)$$

Nun muss berechnet werden, wie viele Stickstoff-Ionen in der gemessenen Fläche implantiert wurden:

$$\text{Fluenz} \cdot \text{Fläche} \cdot 1 \cdot 10^{-8} = 3,0 \cdot 10^{12} \cdot 109 \cdot 1 \cdot 10^{-8} = 73575[\text{N}] \quad (12)$$

Daraus ergibt sich nun die Umwandlungsrate zu:

$$\frac{\text{Anzahl NV in Fläche}}{\text{Anzahl implantiertes N}} \cdot 100 = \frac{1752,149}{73575} \cdot 100 = 2,381 \% \quad (13)$$

8 Danksagung

Zum Ende dieser Arbeit möchte ich nun den Menschen meinen Dank aussprechen, welche mir in allen nur erdenklichen Situationen geholfen haben um die Fertigstellung dieser Arbeit zu ermöglichen. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Herrn Professor Meijer, welcher diese Bachelorarbeit mit der Aufnahme in die Arbeitsgruppe Angewandte Quantensysteme erst ermöglichte, sowie Dr. Sébastien Pezzagna für die Betreuung dieser Arbeit. Ebenso gilt mein Dank Ralf Wunderlich für die ausgiebige Unterstützung bei der Stickstoffimplantation und für die Einweisung in den Nanoimplanter um ein selbstständiges Arbeiten erst zu ermöglichen. Besonders erwähnt sei an dieser Stelle ebenfalls die Vorarbeit von Tobias Lühmann, welcher die Dotierungen schon im Vorfeld dieser Arbeit durchführte. Ich möchte auch noch einmal meinen Dank an die gesamte AQS aussprechen, für all die zahlreichen Gespräche und anregenden Unterhaltungen, sowie die Erklärungen und das Fachwissen welches mir bei der Bearbeitung sehr geholfen hat. Anschließend richtet sich mein Dank ebenfalls an jeden, der diese Arbeit zur Kontrolle durchgelesen hat, sowie zahlreiche Hinweise und Anmerkungen geben konnte. Zum Schluss möchte ich auch meinen Eltern für das Ermöglichen dieses Studiums und damit auch dieser Arbeit danken.

9 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Ich versichere, dass ich alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens ist.

Ich bin damit einverstanden, dass diese Arbeit nach positiver Begutachtung in der Universitätsbibliothek zur Verfügung gestellt wird.

Dominic Reinhardt
Juli 2020

Abbildungsverzeichnis

1	Räumliche Darstellung der Diamantstruktur	4
2	Wigner-Seitz-Zelle und Bandstruktur von Diamant	5
3	Phononen Dispersionsrelation in Diamant	6
4	Elektronische Struktur von NV^0 und NV^-	7
5	Darstellung der Spin-Übergänge	9
6	Simulation der Fehlstellenerzeugung verschiedener Ionenmassen . . .	10
7	Simulation der Fehlstellenerzeugung verschiedener Beschleunigungsenergien	11
8	Temperaturabhängigkeit verschiedener Fehlstellen in Diamant . . .	12
9	Ionen abhängige Bildung von GR1-Zentren	13
10	Creation yield eines undotierten Diamanten	15
11	Nano-Implanter	17
12	Schematische Darstellung der Tiefenauflösung des Mikroskops . . .	19
13	Schematische Darstellung des Konfokal-Fluoreszenzmikroskops . . .	20
14	Dotierung der Probe Übersicht	22
15	Tiefenprofil der Dotierungen	23
16	Mikroskopie nach Dotierung	23
17	AFM Spitze bei Implantation	25
18	Übersicht Implantationen	26
19	Ofen, Außen- und Innenansicht	27
20	Übersicht Implantationen 1	28
21	Umwandlungsrate und Spektrum Experiment 1	29
22	Übersicht Experiment 2	30
23	Übersicht aller Implantationen	31
24	Analyse aller Implantationen	33
25	Auswertung der Referenzprobe	34
26	Vergleich von NV^0 und NV^-	34

Literatur

- [1] J. e. field (ed.). the properties of natural and synthetic diamond. academic press, london 1992. £ 90.00. isbn 0-12-255352-7. *Crystal Research and Technology*, 28(5):602–602, 1993.
- [2] Lars Allers, Alan T. Collins, and Jonathan Hiscock. The annealing of interstitial-related optical centres in type ii natural and cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, 7(2):228 – 232, 1998.
- [3] Celine Camila Coraly Bräutigam. Untersuchung zur auswirkung einer niederfrequenten sauerstoffplasmabehandlung auf oberflächennahe nv-zentren im diamanten, 2017.
- [4] Gion Calzaferri and Ruedi Rytz. The band structure of diamond. *J. Phys. Chem.*, 100(26):11122–11124, January 1996.
- [5] SangKook Choi, Manish Jain, and Steven G. Louie. Mechanism for optical initialization of spin in nv^- center in diamond. *Phys. Rev. B*, 86:041202, Jul 2012.
- [6] 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*, 16(11):2177–2181, apr 1983.
- [7] Peter Deák, Bálint Aradi, Moloud Kaviani, Thomas Frauenheim, and Adam Gali. Formation of nv centers in diamond: A theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects. *Phys. Rev. B*, 89:075203, Feb 2014.
- [8] David P. DiVincenzo. The physical implementation of quantum computation. *Fortschritte der Physik*, 48(9-11):771–783, 2000.
- [9] Marcus W. Doherty, Neil B. Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd C.L. Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1):1 – 45, 2013. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond.
- [10] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, 1997.
- [11] H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamor, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer. Isotopic dependence of the lattice constant of diamond. *Phys. Rev. B*, 44:7123–7126, Oct 1991.

- [12] K Iakoubovskii, G J Adriaenssens, and M Nesladek. Photochromism of vacancy-related centres in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(2):189–199, dec 1999.
- [13] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 161(905):220–235, 1937.
- [14] Kasper Jensen, Pauli Kehayias, and Dmitry Budker. *Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond*, volume 19, pages 553–576. 09 2017.
- [15] Johannes Küpper. Änderung des ladungszustandes von nv-zentren durch p-i-p dioden in diamant. Master’s thesis, 2017.
- [16] R. Jones, J.P. Goss, H. Pinto, and D.W. Palmer. Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of a-centres. *Diamond and Related Materials*, 53:35 – 39, 2015.
- [17] Rainer Kassing and Stefan Blügel. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. de Gruyter, Berlin, 2., überarb. aufl. edition, 2005.
- [18] Tobias Lühmann, Roger John, Ralf Wunderlich, Jan Meijer, and Sébastien Pezzagna. Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond. *Nature Communications*, 10(1):4956, October 2019.
- [19] Tobias Lühmann, Nicole Raatz, Roger John, Margarita Lesik, Jasper Rödiger, Marc Portail, Dominik Wildanger, Felix Kleißler, Kai Nordlund, Alexander Zaitsev, Jean-François Roch, Alexandre Tallaire, Jan Meijer, and Sébastien Pezzagna. Screening and engineering of colour centres in diamond. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(48):483002, oct 2018.
- [20] Florian Neuhäuser. Untersuchungen zur mikrowellenfreien magnetometrie an nv-zentren in diamant. Master’s thesis, 2019.
- [21] S Pezzagna, B Naydenov, F Jelezko, J Wrachtrup, and J Meijer. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond. *New Journal of Physics*, 12(6):065017, jun 2010.
- [22] W. Saslow, T. K. Bergstresser, and Marvin L. Cohen. Band structure and optical properties of diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 16:354–356, Feb 1966.
- [23] 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*, 5(1):12160, July 2015.

- [24] Robert Staacke. Magnetometrie nicht klassischer leitungsmechanismen in amorphen halbleitern mit hilfe einzelner nv-zentren. Master's thesis, 2015.
- [25] Robert H Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3):427–471, mar 1996.
- [26] Werner Weber. Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, si, ge, and $\alpha - \text{Sn}$. *Phys. Rev. B*, 15:4789–4803, May 1977.
- [27] F De Weerd, A T Collins, M Zugik, and A Connor. Sub-threshold excitation of luminescence of defects in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(50):8005–8015, dec 2005.
- [28] Dr. Friedrich Wetterling. Bildgebende systeme in der medizin, magnet resonanz tomographie i: Mrt basisparameter, 2011.
- [29] Will Kleber, Hans-Joachim Bautsch, Joachim Bohm. *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg Verlag, 2002.
- [30] T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Markham, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, and J. Isoya. Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing. *Phys. Rev. B*, 88:075206, Aug 2013.
- [31] Alexander M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.