

Festkörperbasierte Einzelphotonenquelle

Diplomarbeit an der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Harald Weinfurter

Chunlang Wang

04.Juni 2003

Erstgutachter: Prof. Dr. Harald Weinfurter
Zweitgutachter: Prof. Dr. Khaled Karrai

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Experimentelle Realisierung und Anwendungen	1
1.2	Ziel dieser Arbeit	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Quantentheorie des Lichtes	5
2.1.1	Formale Werkzeuge	5
2.1.2	Spontane Emission und Photonendetektion	8
2.1.3	Kohärenz zweiter Ordnung	9
2.2	Erzeugung und Nachweis einzelner Photonen	11
2.2.1	Einzelphotonenquelle	11
2.2.2	Einzeptonennachweis	14
2.3	Optische Eigenschaften von Diamant	15
2.3.1	Klassifikation von Diamanten	16
2.3.2	Punktdefekte im Diamant	17
2.3.3	Ramanstreuung	18
2.4	Theorie der Ionenimplantation	20
2.4.1	Abbremsmechanismen	20
2.4.2	Schäden im Diamant und ihre Ausheilung	23
3	Experimenteller Aufbau	25
3.1	Die Diamantproben	25
3.2	Konfokales Mikroskop	26
3.3	Spektrometer und HBT-Aufbau	28
3.4	Thermische Behandlung der Diamanten	32
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Rubineinschluss in Ib Diamanten	33
4.1.1	Räumliche Ausdehnung und Spektrum	33
4.1.2	Lebensdauer und Sättigungsverhalten	36
4.1.3	Schlussfolgerung und Diskussion	42
4.2	SiV in CVD-Diamanten	45
4.2.1	Eigenschaften des SiV-Zentrums	46

4.2.2	Untersuchung von CVD-Diamanten	47
4.2.3	Schlussfolgerung und Diskussion	49
4.3	Si-Ionenimplantation vom Diamant	51
4.3.1	Vorbereitung	52
4.3.2	Ib Diamanten	55
4.3.3	Ila Diamanten	57
4.3.4	Schlussfolgerung und Diskussion	64
5	Zusammenfassung und Ausblick	69

Kapitel 1

Einleitung

Eine Einzelphotonenquelle ist eine Lichtquelle, die ein und nur ein Photon innerhalb eines kurzen Zeitintervalls emittiert. Da die einzelnen Photonen nur getrennt nacheinander emittiert werden können, können zwei Photonen aus einer solchen Quelle nie gleichzeitig detektiert werden. Deswegen nimmt die Kohärenz zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ den Wert 0 bei $\tau = 0$ an. Das ist das berühmte „Antibunching“ von Photonen, und wird auch als Nachweis für eine Einzelphotonenquelle verwendet. Weil die klassische Theorie der elektromagnetischen Felder $g^{(2)}(0) \geq 1$ voraussagt, wird Licht aus einer Einzelphotonenquelle auch als „nichtklassisch“ bezeichnet.

1.1 Experimentelle Realisierung und Anwendungen

Seitdem das Phänomen „Antibunching“ von Photonen im Jahr 1976 von Carmichael und Walls erstmals vorausgesagt wurde [6], wurde vieles unternommen, um eine Einzelphotonenquelle im Labor zu realisieren. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Ansätze. Der eine benutzt die parametrische Fluoreszenz von optischen nichtlinearen Kristallen [17]. In einem solchen nichtlinearen Prozess werden aus einem Pumpphoton zwei Photonen erzeugt. Wenn eines davon als Triggersignal benutzt wird, stellt das andere in einer sehr guten Näherung ein einzelnes Photon dar. Der andere Ansatz benutzt die Emissionseigenschaften einzelner Quantenemitter. Kontinuierliche Emission von einzelnen Photonen kann mit isolierten Atomen [10], Ionen [22], Molekülen [13], Exzitonen in Quantenpunkten [29] und Farbzentren in Kristallen [23] realisiert werden. Pulse aus einzelnen Photonen können durch einzelne Moleküle, die mit gepulsten Lasern angeregt werden [27], und durch Injektion einzelner Ladungsträger in Quantentöpfe [21] erzeugt werden. Um die Emissionseffizienz der einzelnen Quantenemitter zu erhöhen, wurden auch Atome untersucht, die stark mit einem optischen Resonator gekoppelt sind [16].

Es gibt also weltweit große Bemühungen um Einzelphotonenquellen zu bauen, aber was macht eine solche Quelle so interessant? Eine Einzelphotonenquelle bauen zu können, bedeutet die ultimative Kontrolle des Lichtemissionsprozesses. Dies ist selbst schon eine große Herausforderung. Die kontrollierte Erzeugung von nichtklassischem Licht zeigt

nicht nur die Quantennatur des Lichtes, sondern bietet auch die Möglichkeit, fundamentale Aspekte der Quantentheorie im Labor zu überprüfen, z.B. die Demonstration von Komplementarität [4]. Außer in der Grundlagerecherche sind die Einzelphotonenquellen auch bei praktischen Anwendungen von Interesse, speziell in dem Bereich Quantenkommunikation und Quanteninformationsverarbeitung. Da die klassische Physik nur den Grenzfall der Quantentheorie darstellt, wird im Allgemeinen geglaubt, dass auf der Quantentheorie basierenden Technologien viel mehr leisten können als die auf klassischer Physik basierenden, die unser heutiges Leben bestimmen. Deswegen wird das Thema Quanteninformationsverarbeitung seit Jahren intensiv verfolgt, und gilt als eines der aktivsten Bereiche der Physik. Besonders in der Quantenkryptographie, die absolute Abhörsicherheit bei der Kommunikation verspricht, ist eine effiziente und robuste Einzelphotonenquelle sehr wünschenswert. Die meisten Implementierungen der Quantenkryptographie basieren auf einem von Bennett und Brassard vorgeschlagenen Protokoll, dem sogenannten BB84-Protokoll [1]. Darin ist die Sicherheit nur garantiert, wenn die Information von einzelnen Quantensystemen übertragen wird. Das Photon ist momentan das einzige Quantensystem, das leicht über lange Strecken transportiert werden kann. In der Praxis werden aber häufig abgeschwächte Laserpulse anstatt Einzelphotonenquellen verwendet, weil solche Laserpulse viel einfacher im Labor erzeugt werden können als einzelne Photonen. Aber wegen der Poissonschen Statistik des Laserlichtes hat man immer eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit, mehrere Photonen in einem Puls zu finden, was einem Abhörer erlaubt, Information zu bekommen ohne entdeckt zu werden. Um die Unsicherheit in Grenzen zu halten, wird die mittlere Photonenzahl in einem Puls sehr klein gesetzt. Dadurch sind die meisten Pulse leer, und die Übertragungseffizienz wird schlecht.

Es wurden schon viele Möglichkeiten zur Konstruktion einer Einzelphotonenquelle erwähnt. Welche davon sind für die Anwendung in der Quantenkryptographie geeignet? Im folgenden werden die Anforderungen an eine solche Quelle aufgelistet:

- Die einzelnen Photonen sollen deterministisch erzeugt werden können. Wenn ein Photon gebraucht wird, muss es in einem gegebenen Zeitintervall emittiert werden.
- Die Quelle muss in der Lage sein, stabil über lange Zeit Photonen effizient zu generieren.
- Das emittierte Licht soll ein schmales Spektrum besitzen und die passende Wellenlänge für das verwendete System haben, was eine gute Transmission in dem Übertragungsmedium und hohe Detektionseffizienz der Photonendetektor bedeutet.
- Nicht zuletzt sollen die Kosten für Anschaffung und Betrieb möglichst gering bleiben.

Mit diesen Kriterien zeigt sich sehr schnell, dass von der erwähnten Vielfalt der Möglichkeiten nicht viele übrigbleiben. Wegen ihres sehr einfachen Aufbaus und der hohen Stabilität bei Zimmertemperatur scheinen Farbzentren in Diamant trotz einiger Schwächen eine gute Wahl zu sein.

1.2 Ziel dieser Arbeit

Des Ziel dieser Arbeit ist eine festkörperbasierte Einzelphotonenquelle für Anwendungen wie die Quantenkryptographie zu bauen. Sie ist eine Fortsetzung und Erweiterung der Diplomarbeit von Christoph Braig, in der die NV-Farbzentren¹ in Diamanten untersucht wurden. Diese haben sich als stabile Einzelphotonenquellen bei Zimmertemperatur erwiesen. Allerdings besitzt das Fluoreszenzlicht der NV-Zentren ein sehr breites Spektrum, das sich über 100 nm erstreckt. Die relativ lange Lebensdauer des angeregten Zustands von NV-Zentren begrenzt auch die Effizienz, mit der einzelne Photonen generiert werden können. Also werden andere Farbzentren mit besseren Eigenschaften gesucht. Der Diamant ist mit einer Bandlücke von 5,48 eV transparent für Licht im sichtbaren Spektralbereich. Die grosse Bandlücke gibt Punktdefekten auch die Möglichkeit, gebundene elektronische Zustände zu besetzen, wodurch sie optische Übergänge besitzen. Außerdem verhindert die starke Kristallbindung die Diffusionen der Punktdefekte. Also ist Diamant ein interessantes Material für diese Arbeit, auch wenn der hohe Brechungsindex die Auskopplung von Licht schwierig macht. Ein anderes Argument für Diamant ist, dass es kaum Materialien gibt, die besser untersucht sind. Eine große Fülle von Literatur steht zur Verfügung.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von SiV-Farbzentren² in Diamanten. Im Gegensatz zu NV-Zentren zeigen die SiV-Zentren ein sehr schmales Spektrum. Die Lebensdauer des angeregten Zustands von 1 bis 4 ns ist kürzer als die von NV-Zentren, aber immer noch relativ einfach zu messen. SiV-Zentren scheinen somit eine gute Wahl als Einzelphotonenquelle zu sein. Allerdings ist die Präparation von SiV-Zentren noch ein offenes Problem.

Was mich persönlich an dieser Arbeit am meisten fasziniert, ist die Möglichkeit die Quantenmechanik mit einem einfachen Aufbau (siehe Kapitel 3) zu demonstrieren und die Dinge, die die Natur uns anbietet, auszunutzen anstatt mit grossem technischen Aufwand etwas künstliches zu schaffen. Also habe ich mit großer Freude die Arbeit angefangen.

¹Ein Punktdefekt in Diamant, der aus einem substituierenden Stickstoffatom (engl. Nitrogen) und einer benachbarten Fehlstelle (Vacancy) besteht.

²Die Abkürzung stammt auch aus Englischen für Silizium (Silicon) und Fehlstelle (vacancy).

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Experimente, die in dieser Arbeit durchgeführt werden, dargestellt. Da es bei dieser Arbeit um die Erzeugung von nichtklassischem Licht geht, wird in §2.1 die quatenmechanische Beschreibung der Wechselwirkung von Lichtfeld und Atom kurz zusammengefasst, und die Kohärenz zweiter Ordnung eines Lichtfeldes vorgestellt. Mit den aus §2.1 gewonnenen Kenntnissen über spontane Emission und Kohärenz zweiter Ordnung werden in §2.2 die Modelle für die Generierung und den Nachweis einzelner Photonen dargestellt. In §2.3 werden die relevanten optischen Eigenschaften von Diamanten erläutert. Und zuletzt widmet sich §2.4 der Theorie über Ionenimplantation und Defektausheilung, mit denen die SiV-Zentren in Diamanten künstlich erzeugt werden können.

2.1 Quantentheorie des Lichtes

2.1.1 Formale Werkzeuge

Um die Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Atom zu untersuchen, betrachten wir den einfachsten Fall: Ein Zwei-Niveau-Atom wechselwirkt mit einer linearpolarisierten, monochromatischen Lichtwelle, deren Wellenvektor mit \vec{k} bezeichnet ist. Das Einbeziehen von weiteren Moden des Lichtfelds lässt sich einfach bewerkstelligen, wird hier aber vernachlässigt, da die Formeln ansonsten zu unübersichtlich werden. Dagegen ist eine Erweiterung zum Mehr-Niveau-Atom viel aufwendiger. Glücklicherweise kann das Konzept des einfachen Zwei-Niveau-Atoms erstaunlich viele Phänomene in der Quantenoptik erklären. Also ist es an dieser Stelle ausreichend, den einfachsten Fall zu behandeln.

Die Zustände des Lichtfelds können im allgemeinen durch eine Superposition aller Fockzustände beschrieben werden:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0,1,2,\dots} c_n |n\rangle. \quad (2.1)$$

Ein Fockzustand $|n\rangle$ beschreibt ein Lichtfeld mit n Photonen. Die zwei Zustände des Atoms mit der Energie $\hbar\omega_1$ bzw. $\hbar\omega_2$ werden durch $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bezeichnet. Die beiden Übergangs-

operatoren können wie folgt definiert werden:

$$\hat{\pi}^\dagger = |2\rangle\langle 1| \quad \hat{\pi} = |1\rangle\langle 2|. \quad (2.2)$$

$\hat{\pi}^\dagger$ ändert den Atomzustand von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$, und $\hat{\pi}$ wirkt umgekehrt. Da $|1\rangle$ und $|2\rangle$ eine orthonormale Basis für den Hilbertraum des Atomes bilden, können alle Operatoren der Observablen des Atoms in dieser Basis dargestellt werden, gemäss

$$\hat{O} = \sum_{i,j=1,2} O_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (2.3)$$

mit

$$O_{ij} = \langle i|\hat{O}|j\rangle. \quad (2.4)$$

Der Hamiltonoperator bestimmt nach der Schrödinger Gleichung die zeitliche Entwicklung des gekoppelten System von Lichtfeld und Atom. Er kann formal geschrieben werden als

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_F + \hat{H}_A + \hat{H}_W. \quad (2.5)$$

\hat{H}_F ist der Hamiltonoperator des Lichtfelds. Mit den Photonenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} hat \hat{H}_F die Form

$$\hat{H}_F = \hbar\omega_{\vec{k}}(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}), \quad (2.6)$$

wobei $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}|$. Wenn der Energienullpunkt des Atoms bei $|1\rangle$ gesetzt ist, lässt sich der Hamiltonoperator des Atoms \hat{H}_A mit der Übergangsfrequenz $\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$ nach Gleichung (2.3) ausschreiben

$$\hat{H}_A = \hbar\omega_0|2\rangle\langle 2| = \hbar\omega_0\hat{\pi}^\dagger\hat{\pi}. \quad (2.7)$$

Der Hamiltonoperator der Atom-Licht-Wechselwirkung ist nicht mehr so einfach zu behandeln. An dieser Stelle wird eine Näherung verwendet. Da die Wellenlänge von sichtbarem Licht viel größer als die atomare Ausdehnung ist, ist die potentielle Energie des elektrischen Dipols des Atoms im elektrischen Feld der Lichtwelle um den Faktor der Feinstrukturkonstante größer als die der Multipole der nächst höheren Ordnung. Daher ist es für die meisten Anwendungen ausreichend nur den elektrischen Dipolterm zu verwenden. Also wird \hat{H}_W durch \hat{H}_{ED} ersetzt,

$$\hat{H}_{ED} = e\hat{\vec{D}} \cdot \hat{\vec{E}}, \quad (2.8)$$

wobei $\hat{\vec{D}}$ der Operator des atomaren Dipolmoments, und $\hat{\vec{E}}$ der Operator der elektrischen Feldstärke des Lichtfelds ist. Da das atomare Dipolmoment eine ungerade Parität hat, verschwinden die diagonalen Matrixelemente des Operators. Wenn wir voraussetzen, dass die Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ real sind, gilt auch $\vec{D}_{12} = \vec{D}_{21}$. Dann hat der Operator $\hat{\vec{D}}$ nach Gleichung (2.3) eine sehr einfache Form

$$\hat{\vec{D}} = \vec{D}_{12}(\hat{\pi}^\dagger + \hat{\pi}). \quad (2.9)$$

Der Operator der elektrischen Feldstärke kann in zwei Teile zerlegt werden

$$\hat{\vec{E}}(\vec{r}) = \hat{\vec{E}}^+(\vec{r}) + \hat{\vec{E}}^-(\vec{r}), \quad (2.10)$$

mit

$$\hat{\vec{E}}^+(\vec{r}) = i\vec{e}_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \hat{a} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.11)$$

$$\hat{\vec{E}}^-(\vec{r}) = -i\vec{e}_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \hat{a}^\dagger \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (2.12)$$

wobei $\vec{e}_{\vec{k}}$ der Einheitsvektor in Richtung der Polarisation ist. V steht für das Volumen, in dem sich das Lichtfeld befindet. Werden die Gleichungen (2.10) und (2.9) in Gleichung (2.8) eingesetzt, nimmt \hat{H}_{ED} die Form an

$$\hat{H}_{ED} = i\hbar g_{\vec{k}} \left[\hat{a} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) - \hat{a}^\dagger \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) \right] (\hat{\pi}^\dagger + \hat{\pi}), \quad (2.13)$$

$$g_{\vec{k}} = e \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \vec{e}_{\vec{k}} \cdot \vec{D}_{12}, \quad (2.14)$$

wobei \vec{R} die Position des Atoms bezeichnet. Das Ausmultiplizieren der obigen Gleichung liefert vier Terme. Der Term mit $\hat{a}\hat{\pi}^\dagger$ beschreibt die Absorption eines Photons und den Übergang des Atoms von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$, und der Term mit $\hat{a}^\dagger\hat{\pi}$ den umgekehrten Prozess. Die zwei anderen Terme $\hat{a}^\dagger\hat{\pi}^\dagger$ bzw. $\hat{a}\hat{\pi}$ beschreiben den Prozess der Anregung des Atoms und der gleichzeitigen Emission eines Photons bzw. den umgekehrten Prozess und sind deshalb energetisch nicht erlaubt, und werden vernachlässigt¹. Der obige Operator für die elektrische Dipolwechselwirkung wurde in der Schrödingerdarstellung hergeleitet, aber es ist günstig, die Dynamik des gekoppelten Systems in der Wechselwirkungsdarstellung zu betrachten, in der der Hamiltonoperator der elektrischen Dipolwechselwirkung, unter Vernachlässigung der nicht energieerhaltenden Terme, die folgende Form annimmt:

$$\hat{H}_{ED}(t) = i\hbar g_{\vec{k}} \left\{ \hat{\pi}^\dagger \hat{a} \exp \left[i(\omega_0 - \omega_{\vec{k}})t + i\vec{k} \cdot \vec{R} \right] - \hat{\pi} \hat{a}^\dagger \exp \left[-i(\omega_0 - \omega_{\vec{k}})t - i\vec{k} \cdot \vec{R} \right] \right\} \quad (2.15)$$

Um die Übergangsrate zwischen den atomaren Zustände zu berechnen, benutzen wir hier Fermis goldene Regel, die die Übergangsrate eines Quantensystems vom Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$ unter dem kleinen Störungsterm \hat{H}_W beschreibt:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f | \hat{H}_W | i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i). \quad (2.16)$$

Weil die Energie der elektrischen Dipolwechselwirkung gegenüber der gesamten Energie des Systems nur eine kleine Störung darstellt, liefert Fermis goldene Regel ausreichend gute Ergebnisse.

¹Die vernachlässigten Terme leisten wichtige Beiträge zum Strahlungsprozess höherer Ordnung, dem hier aber nicht weiter nachgegangen wird.

2.1.2 Spontane Emission und Photonendetektion

Nachdem die formalen Werkzeuge bereitgestellt sind, können wir die Rate der Photonemission eines Zwei-Niveau-Atoms berechnen. Der Zustand mit n Photonen in Mode $\vec{k}\lambda$ und dem Atom im Zustand $|1\rangle$ wird durch $|n_{\vec{k}\lambda}, 1\rangle$ bezeichnet, wobei $\lambda = 1, 2$ für die beiden möglichen Polarisierungen einer Mode steht. Das Matrixelement des in Gleichung (2.15) gegebenen Hamiltonoperators für den Photonenemissionsprozess ist

$$\langle n_{\vec{k}\lambda} + 1, 1 | \hat{H}_{ED}(t) | n_{\vec{k}\lambda}, 2 \rangle = -i\hbar g_{\vec{k}} \exp \left[-i(\omega_0 - \omega_{\vec{k}})t - i\vec{k} \cdot \vec{R} \right] (n_{\vec{k}\lambda} + 1)^{1/2}. \quad (2.17)$$

Hierbei trägt nur der Term im \hat{H}_{ED} mit dem Photonenerzeugungsoperator zum Übergangsmatrixelement bei. Wird Gleichung (2.17) in Fermis goldene Regel (2.16) eingesetzt, ergeben sich zwei Beiträge zur Emissionsrate. Einer ist proportional zu der Photonenzahl in Mode $\vec{k}\lambda$ mit $\omega_{\vec{k}} = \omega_0$. Dieser Beitrag beschreibt die stimulierte Emission. Der andere ist unabhängig von der Photonenzahl im Lichtfeld, und beschreibt die Kopplung zwischen dem Atom und dem Vakuumfeld. Dieser Emissionsprozess wird als spontane Emission bezeichnet. Er wurde von Einstein *ad hoc* eingeführt, um das Spektrum der Schwarzkörperstrahlung zu erklären. Aber in der Quantenmechanik ist er ein natürliches Ergebnis der Quantisierung des Lichtfelds. Die totale Rate der spontanen Emission ergibt sich durch Summierung aller möglichen Moden

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_s} &= 2\pi \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda=1,2} g_{\vec{k}\lambda}^2 \delta(\omega_{\vec{k}} - \omega_0) \\ &= 2\pi \frac{e^2 D_{12}^2}{6\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} \int d\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}}^3 \delta(\omega_{\vec{k}} - \omega_0) \\ &= \frac{e^2 D_{12}^2 \omega_0^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Das Ergebnis stimmt mit dem Koeffizienten der spontanen Emission aus der phänomenologischen Einsteintheorie überein.

Um Photonen zu detektieren, werden im Allgemeinen die Photonen vom Detektionsmaterial absorbiert und dabei werden die Atome im Detektionsmaterial in höhere Energiezustände angeregt. Die angeregten atomaren Zustände werden dann in elektrische Signale umgewandelt². Die Rate dieses Prozesses kann mit dem Matrixelement für Absorption berechnet werden. Angenommen der Anfangszustand des Atomes ist $|1\rangle$, und der Endzustand $|q\rangle$, wobei ein Photon der Mode $\vec{k}\lambda$ absorbiert wird. Das relevante Matrixelement des Hamiltonoperators der elektrischen Dipolwechselwirkung ist

$$\langle n_{\vec{k}\lambda} - 1, q | \hat{H}_{ED} | n_{\vec{k}\lambda}, 1 \rangle = e \langle q | \hat{D}_{ED} | 1 \rangle \langle n_{\vec{k}\lambda} - 1 | \hat{E}^+(\vec{R}, t) | n_{\vec{k}\lambda} \rangle \quad (2.19)$$

²z.B wird in Avalanche-Photon-Diode ein Elektron von einem ankommenden Photon vom Valenzband ins Leitungsband angeregt, und dann unter einem starken elektrischem Feld beschleunigt. Auf seinem Weg zur Anode erzeugt das beschleunigte Elektron eine Elektronenlawine, wodurch ein messbares Signal entsteht.

Das Matrixelement des Operators des atomaren elektrischen Dipols ist eine Materialkonstante, wodurch die Übergangsrate nur von dem Faktor

$$\begin{aligned}
 |\langle n_{\vec{k}\lambda} - 1 | \hat{E}^+(\vec{R}, t) | n_{\vec{k}\lambda} \rangle|^2 &= \langle n_{\vec{k}\lambda} | \hat{E}^-(\vec{R}, t) | n_{\vec{k}\lambda} - 1 \rangle \langle n_{\vec{k}\lambda} - 1 | \hat{E}^+(\vec{R}, t) | n_{\vec{k}\lambda} \rangle \\
 &= \langle n_{\vec{k}\lambda} | \hat{E}^-(\vec{R}, t) \sum_{i_{\vec{k}\lambda}=0}^{\infty} | i_{\vec{k}\lambda} \rangle \langle i_{\vec{k}\lambda} | \hat{E}^+(\vec{R}, t) | n_{\vec{k}\lambda} \rangle \\
 &= \langle n_{\vec{k}\lambda} | \hat{E}^-(\vec{R}, t) \hat{E}^+(\vec{R}, t) | n_{\vec{k}\lambda} \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

abhängt. Also ist der Erwartungswert des Operators $\hat{E}^-(\vec{R}, t) \hat{E}^+(\vec{R}, t)$ proportional zu der gemessenen Intensität eines Lichtfeldes. Im Gegensatz zu den Photonenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ist dieser Operator hermitsch, und repräsentiert damit eine physikalisch messbare Grösse.

2.1.3 Kohärenz zweiter Ordnung

Um die Kohärenzeigenschaften eines Lichtfeldes zu studieren, wurde die Kohärenz zweiter Ordnung eingeführt. Die beschreibt die Korrelation zwischen den Intensitäten eines Lichtfeldes zur Zeit t und $t + \tau$. Die klassische Definition ist

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t + \tau) \rangle}. \tag{2.21}$$

$\langle \dots \rangle$ bezeichnet den Erwartungswert einer Observablen, der durch den Mittelwert aus unendlich vielen Messwerten ersetzt werden kann. Der Verlauf von $g^{(2)}(\tau)$ ist von der statistischen Eigenschaft des untersuchten Lichtfeld bestimmt, und allein der Fall $\tau = 0$ zeigt schon viel davon. Da gilt

$$\langle I(t)^2 \rangle \geq \langle I(t) \rangle^2, \tag{2.22}$$

genügt $g^{(2)}(0)$ der Relation

$$1 \leq g^{(2)}(0). \tag{2.23}$$

Lichtfelder, für die Ungleichung (2.23) gilt, werden auch als klassisch bezeichnet.

Wie sieht nun $g^{(2)}(\tau)$ aus, wenn die klassische Größe $I(t)I(t + \tau)$ durch quantenmechanischen Operator ersetzt wird? Stellen wir uns vor, dass ein Detektor zur Zeit t und $t + \tau$ jeweils ein Photon detektiert. Die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses wird dann von dem Matrixelement $\langle f | \hat{H}_{ED}(t + \tau) \hat{H}_{ED}(t) | i \rangle$ bestimmt. Dabei ist $|\langle n_{\vec{k}\lambda} - 2 | \hat{E}^+(t + \tau) \hat{E}^+(t) | n_{\vec{k}\lambda} \rangle|^2$ die entscheidende Größe. Dieselbe Überlegung wie bei Gleichung (2.20) führt zu der quantenmechanischen $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion

$$\begin{aligned}
 g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t + \tau) \hat{E}^+(t + \tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle^2} \\
 &= \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}^\dagger(t + \tau) \hat{a}(t + \tau) \hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \rangle^2}.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

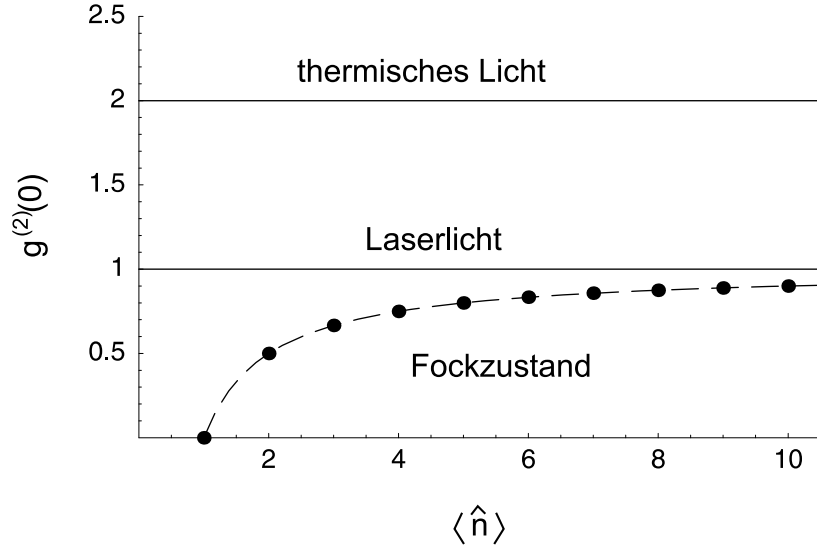


Abbildung 2.1: Kohärenz zweiter Ordnung verschiedener Lichtfelder in Abhängigkeit von der mittleren Photonenzahl in der jeweiligen Mode

Wegen des Kommutators $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ gilt für $\tau = 0$

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{\Delta n^2 - \langle \hat{n} \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2}, \quad (2.25)$$

wobei die Varianz $\Delta n^2 = \langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2$. Damit kann $g^{(2)}(\tau)$ für gewisse Typen von Lichtfeldern einen Wert kleiner als 1 annehmen. Solche Lichtfelder werden als „nicht klassisch“ bezeichnet.

Als Beispiel betrachten wir $g^{(2)}(0)$ einiger typischen Lichtfelder. Das erste ist thermisches Licht der Frequenz ω und der Temperatur T . Im thermischen Gleichgewicht genügt die Wahrscheinlichkeit n Photonen im Lichtfeld zu finden der Boltzmannstatistik

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{(1 + \bar{n})^{1+n}}, \quad (2.26)$$

wobei \bar{n} der Erwartungswert der Photonenzahl ist. Die Varianz Δn^2 kann berechnet werden mit

$$\Delta n^2 = \sum_{n=0,1,\dots} P(n)n^2 - \left(\sum_{n=0,1,\dots} P(n)n \right)^2 = \bar{n} + \bar{n}^2. \quad (2.27)$$

Einsetzen in Gleichung (2.25) liefert $g_{therm}^{(2)}(0) = 2$ für beliebige \bar{n} . Das bedeutet, dass eng aufeinanderfolgende Photonen stark korreliert sind. Das Phänomen wird als „Bunching“ bezeichnet. Ein anderer Typ ist das Laserlicht, das durch den kohärenten Zustand

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{(n!)^{1/2}} |n\rangle \quad (2.28)$$

beschrieben wird, wobei α eine komplexe Zahl ist. Die kohärenten Zustände sind die Eigenzustände vom \hat{a}^\dagger bzw. \hat{a} . Es gilt

$$\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha^*|\alpha\rangle \quad \hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (2.29)$$

Damit ist es leicht, den Erwartungswert und die Varianz der Photonenzahl auszurechnen:

$$\langle \hat{n} \rangle = (\Delta n)^2 = |\alpha|^2. \quad (2.30)$$

Darum ergibt sich gemäss Gleichung (2.25) $g_{laser}^{(2)}(0) = 1$ für beliebige mittlere Photonenzahlen. Die Detektion eines Photons ist unabhängig von der seiner Vorgänger. Thermisches Licht und Laserlicht verletzen die klassische Relation (2.23) nicht, und gehören zu den klassischen Lichtfeldern. Ganz anderes sieht die Situation für die Eigenzustände des Hamiltonoperators des Lichtfelds, die sogenannten Fockzustände $|n\rangle$, aus. Die Varianz der Photonenzahl eines Fockzustandes $|n\rangle$ ist einfach 0, und damit

$$g_{Fock}^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{\langle \hat{n} \rangle}. \quad (2.31)$$

Es ist klar, dass für Fockzustände die klassische Relation (2.23) nicht mehr gilt. Da die Varianz immer positiv ist, stellt $g_{Fock}^{(2)}(0)$ die untere Grenze für einen beliebigen Zustand mit einem gegebenen Erwartungswert $\langle \hat{n} \rangle$ dar. In der Abbildung 2.1 ist $g^{(2)}(0)$ der drei besprochenen Lichttypen für verschiedene $\langle \hat{n} \rangle$ dargestellt.

2.2 Erzeugung und Nachweis einzelner Photonen

Nachdem wir uns mit der Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Atom auseinandergesetzt haben, sind wir in der Lage, konkrete Modelle für Erzeugung und Nachweis einzelner Photonen zu entwickeln.

2.2.1 Einzelphotonenquelle

Betrachten wir ein einzelnes Zwei-Niveau-System, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Es wird von einem Laser der Frequenz ω_1 nichtresonant vom Zustand $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ angeregt, und in der Abbildung wird dieser Vorgang durch einen gekrümmten Pfeil dargestellt³. Anschließend zerfällt es per spontaner Emission wieder in Zustand $|1\rangle$, wobei ein Photon der Frequenz ω_0 emittiert wird. Die Absorptionsrate ist proportional zur Intensität des Anregungslasers, wodurch der Koeffizient k_{12} einstellbar ist. Weil die Anregungen nichtresonant geschehen, besteht keine Kohärenz zwischen Anregungen und Zerfällen, und die Koeffizienten k_{12} und k_{21} sind somit unabhängig voneinander. Diese Tatsache macht die Rechnung

³Für ein echtes Zwei-Niveau-System ist eine nichtresonante Anregung nicht möglich. Dazu braucht man zusätzliche Energieniveaus, z.B. das vibronische Seitenband eines Farbzentrums im Kristall (siehe §2.3.2)

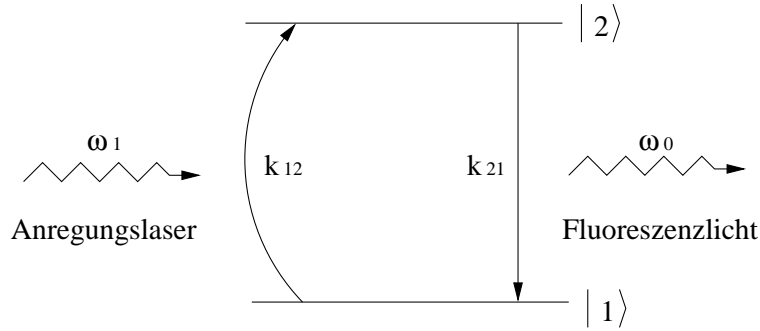


Abbildung 2.2: Nichtresonante Anregung und spontane Emission eines vereinfachten Zwei-Niveau-Systems

erheblich einfacher. Die Dynamik des vereinfachten Zwei-Niveau-Systems kann durch eine einfache Ratengleichung beschrieben werden

$$\frac{d\rho_2}{dt} = k_{12}\rho_1 - k_{21}\rho_2 \quad (2.32)$$

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -k_{12}\rho_1 + k_{21}\rho_2. \quad (2.33)$$

ρ_2 ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich im Zustand $|2\rangle$ befindet, und ρ_1 die Wahrscheinlichkeit, dass das System im Zustand $|1\rangle$ ist. Es ist klar, dass immer $\rho_1 + \rho_2 = 1$ gilt. Die Lösung für $\rho_2(t + \tau)$ bei gegebenen $\rho_2(t)$ ergibt sich aus dem Gleichungssystem zu

$$\rho_2(t + \tau) = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} [1 - \exp(-\tau/\tau_0)] + \rho_2(t)\exp(-\tau/\tau_0), \quad (2.34)$$

wobei für die charakteristische Zeitkonstante τ_0 gilt

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{12} + k_{21}}. \quad (2.35)$$

Das Fluoreszenzlicht stellt eine Lichtquelle dar, aber welche statistischen Eigenschaften hat das Licht dieser Quelle? Um diese Frage zu beantworten, berechnen wir die $g^{(2)}(\tau)$ Funktion des Fluoreszenzlichts. Angenommen, ein Detektor im Abstand r zu dem Zwei-Niveau-System, das sich im Koordinatenursprung befindet, misst das ausgesendete Fluoreszenzlicht. Es wurde gezeigt [25], dass der Operator der elektrischen Feldstärke zur Zeit t an der Position des Detektors direkt mit dem atomaren Übergangoperator zur Zeit $t - r/c$ korreliert. Es gilt

$$\hat{E}^+(\vec{r}, t) \propto \hat{\pi}(0, t - \frac{r}{c}). \quad (2.36)$$

Anschaulich ergibt sich die Relation aus der Tatsache, dass ein atomarer Übergang von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$ zur Zeit $t - r/c$ stattfinden müssen, wenn zur Zeit t ein Photon vom Detektor

detektiert wird. Damit kann $g^{(2)}(\tau)$ durch die atomaren Übergangsoperator ausgedrückt werden anstatt wie in Gleichung (2.24) durch den Operator der elektrischen Feldstärke

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t+\tau) \hat{\pi}(t+\tau) \hat{\pi}(t) \rangle}{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle^2} \quad (2.37)$$

Hier handelt sich um den Erwartungswert eines Produkts von zwei Observablen zu verschiedenen Zeitpunkten. Das *quantum regression theorem* [26] kann helfen, diesen Erwartungswert zu berechnen. Angenommen, der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} zur Zeit $t + \tau$ kann durch Linearkombination der Erwartungswerte der Operatoren \hat{A}_i zur Zeit t ausgedrückt werden

$$\langle \hat{A}(t + \tau) \rangle = \sum_i \alpha_i(\tau) \langle \hat{A}_i(t) \rangle, \quad (2.38)$$

dann sagt dieses Theorem voraus:

$$\langle \hat{B}(t) \hat{A}(t + \tau) \hat{C}(t) \rangle = \sum_i \alpha_i(\tau) \langle \hat{B}(t) \hat{A}_i(t) \hat{C}(t) \rangle. \quad (2.39)$$

Die Besetzung ρ_2 kann als Erwartungswert des Operators $\hat{\pi}^\dagger \hat{\pi}$ interpretiert werden. Gleichung (2.34) liefert dann die zeitliche Entwicklung dieses Operators:

$$\langle \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \rangle = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} [1 - \exp(-\tau/\tau_0)] \langle \hat{I}(t) \rangle + \exp(-\tau/\tau_0) \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle, \quad (2.40)$$

wobei \hat{I} der Einheitsoperator ist und immer den Erwartungswert 1 hat. Mit Hilfe von Gleichungen (2.38) und (2.39) ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle &= \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} [1 - \exp(-\tau/\tau_0)] \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle \\ &\quad + \exp(-\tau/\tau_0) \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \hat{\pi}(t) \rangle \\ &= \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} [1 - \exp(-\tau/\tau_0)] \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Die einzige Unbekannte zur Berechnung von $g^{(2)}(\tau)$ ist jetzt $\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle$. Da die Zeit, in der der Anregungslaser eingeschaltet ist, viel größer ist als die Übergangszeit, können wir annehmen, dass das System im Gleichgewicht ist, womit die zeitlichen Änderungen von ρ_1 und ρ_2 gleich Null sind. In dieser Situation ist der Erwartungswert von $\hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t)$ unabhängig von der Zeit und gleich $\rho_2(\infty)$. Aus Gleichungen (2.32) und (2.33) kann $\rho_2(\infty)$ für den Gleichgewichtszustand berechnet werden:

$$\rho_2(\infty) = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}}, \quad (2.42)$$

und damit

$$\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}}. \quad (2.43)$$

Wenn die Gleichungen (2.41) und (2.43) in Gleichung (2.37) eingesetzt werden, ergibt sich die Kohärenz zweiter Ordnung

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp(-\tau/\tau_0). \quad (2.44)$$

Für $\tau = 0$ nimmt die Kohärenz zweiter Ordnung den Wert Null an. Das bedeutet, dass es nicht möglich ist, zwei Photonen gleichzeitig zu detektieren. Die Photonen des Fluoreszenzlichts halten also wirklich „Abstand“ voneinander. Dadurch eignet sich ein solches Zwei-Niveau-System als Einzelphotonenquelle.

2.2.2 Einzephotonennachweis

Weil wir nicht in der Lage sind, die zeitlichen Änderungen des elektromagnetischen Feldes auf Einzelphotonenniveau im Bereich von Nanosekunden zu verfolgen, können wir nicht durch direkte Intensitätsmessung entscheiden, ob eine Licht emittierende Quelle wirklich eine Einzelphotonenquelle ist. In §2.2.1 wurde gezeigt, dass nichtklassisches Licht aus einer Einzelphotonenquelle eine andere Photonenstatistik aufweist als klassisches Licht. Also ist es möglich durch Messung der Kohärenz zweiter Ordnung eine Einzelphotonenquelle nachzuweisen. In Abbildung 2.3 wird der sogenannte Hanbury-Brown-Twiss-Aufbau sche-

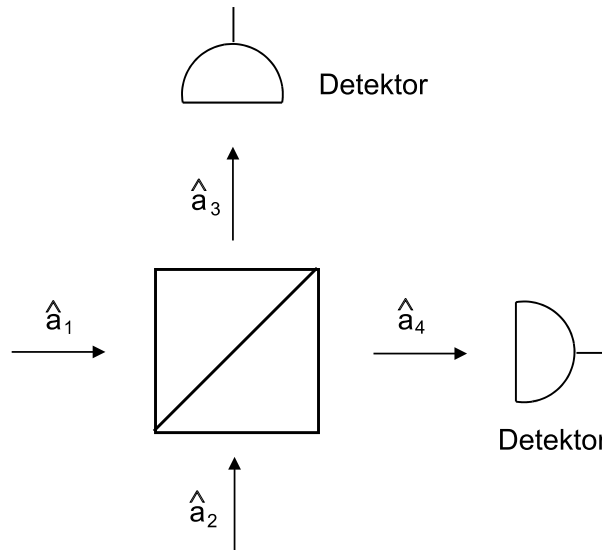


Abbildung 2.3: Der Hanbury-Brown-Twiss-Aufbau (HBT). Das zumessende Lichtfeld kommt in den Eingang 1, und die Detektionsereignisse an beiden Ausgängen 3 und 4 werden durch zwei Detektoren gemessen.

matisch aufgezeichnet. Der zentrale Teil dieses Aufbaus ist der Strahlteiler, dessen Ein- und Ausgänge jeweils mit den Photonenvernichtungsoperatoren bezeichnet sind. Die Relationen zwischen den Aus- und Eingängen sind

$$\hat{a}_3 = \mathcal{R}\hat{a}_1 + \mathcal{T}\hat{a}_2 \quad \hat{a}_4 = \mathcal{T}\hat{a}_1 + \mathcal{R}\hat{a}_2. \quad (2.45)$$

Dabei ist \mathcal{T} der Transmissionskoeffizient, und \mathcal{R} der Reflexionskoeffizient des Strahlteilers. Wegen der Energieerhaltung gilt immer $\hat{n}_1 + \hat{n}_2 = \hat{n}_3 + \hat{n}_4$, daher müssen \mathcal{T} und \mathcal{R} den folgenden Relationen genügen:

$$|\mathcal{R}|^2 + |\mathcal{T}|^2 = 1 \quad \mathcal{R}\mathcal{T}^* + \mathcal{T}\mathcal{R}^* = 0. \quad (2.46)$$

Angenommen, ein Lichtfeld in einem beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ mit dem Erwartungswert der Photonenzahl $\langle \hat{n}_1 \rangle$ trifft auf Eingang 1 des Strahlteilers und an Eingang 2 liegt das Vakuumfeld an. Dieser Zustand wird als $|\psi\rangle_1 |0\rangle_2$ bezeichnet. Mit den Gleichungen (2.45) und (2.46) können die Erwartungswerte der Photonenzahl an beiden Ausgängen leicht berechnet werden:

$$\langle \hat{n}_3 \rangle = {}_2\langle 0 | {}_1\langle \psi | \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3 | \psi \rangle_1 | 0 \rangle_2 = {}_2\langle 0 | {}_1\langle \psi | |\mathcal{R}|^2 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 | 0 \rangle_2 = |\mathcal{R}|^2 \langle \hat{n}_1 \rangle \quad (2.47)$$

und

$$\langle \hat{n}_4 \rangle = |\mathcal{T}|^2 \langle \hat{n}_1 \rangle. \quad (2.48)$$

Wir betrachten nun die Korrelation der Photonen zwischen den beiden Ausgängen. Der Erwartungswert des Produktes $\langle \hat{n}_3 \hat{n}_4 \rangle$ kann ebenso mit den Gleichungen (2.45) und (2.46) berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_3 \hat{n}_4 \rangle &= \mathcal{R}^* \mathcal{R} \mathcal{T} \mathcal{T}^* {}_1\langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 + \mathcal{R}^* \mathcal{T} \mathcal{R}^* \mathcal{T} {}_1\langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 {}_2\langle 0 | \hat{a}_2 \hat{a}_2^\dagger | 0 \rangle_2 \\ &= |\mathcal{R}|^2 |\mathcal{T}|^2 {}_1\langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 \\ &= |\mathcal{R}|^2 |\mathcal{T}|^2 \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1 \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Aus den Gleichungen (2.47), (2.48) und (2.49) lässt sich die Photonenzahlkorrelationsfunktion zwischen den beiden Ausgängen konstruieren. Der Vergleich mit Gleichung (2.24) zeigt [25]

$$g_{3,4}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{n}_3 \hat{n}_4 \rangle}{\langle \hat{n}_3 \rangle \langle \hat{n}_4 \rangle} = \frac{\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1 \rangle}{\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle^2} = g_1^{(2)}(\tau). \quad (2.50)$$

Wenn also ein Lichtfeld am Eingang 1 in den Strahlteiler eingekoppelt wird, liefert die Messung der Photonenzahlkorrelationsfunktion zwischen beiden Ausgängen die Information über $g^{(2)}(\tau)$ dieses Lichtfelds. Mit dem HBT-Aufbau ist man somit in der Lage, eine Einzelphotonenquelle nachzuweisen.

2.3 Optische Eigenschaften von Diamant

In §2.2 wurde ein Modell für die Erzeugung einzelner Photonen vorgestellt. In dieser Arbeit wollen wir dafür ein geeignetes physikalisches System finden. Wie in der Einleitung schon erwähnt, werden die Farbzentren in Diamant benutzt. Also ist jetzt der Zeitpunkt, die optischen Eigenschaften von Diamant unter die Lupe zu nehmen. Diamant besteht aus mit sp^3 -Bindungen gebundenen Kohlenstoffatomen, die in einem kubisch flächenzentrierten (fcc) Raumgitter angeordnet sind. An jedem Gitterplatz befindet sich eine Basis aus zwei

identischen Atomen auf Position $(0,0,0)$ und $(1/4,1/4,1/4)$. Diese Struktur wird auch als "Diamantgitter" bezeichnet. Unter normalem Druck ist Diamant in einem metastabilen Zustand, wobei immer eine Tendenz zu dem thermodynamisch stabilen Zustand Graphit besteht. Diamant ist ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 5.48 eV. Deswegen ist reiner Diamant transparent für sichtbares Licht, was aber nicht bedeutet, dass Diamant für diesen spektralen Bereich nicht interessant ist. Die Natur lässt kein reines Material entstehen, und genau die Defekte im Kristall sind es, die Diamanten viele interessante Eigenschaften verleihen.

2.3.1 Klassifikation von Diamanten

Die Absorptions- und Lumineszenzspektren von Diamanten zeigen viele Linien, deren Intensitäten stark von Probe zu Probe variieren. Der Grund dafür sind die verschiedenen Verunreinigungen in Diamant. Wegen der Starrheit des Gitters und des kleinen Radius der Kohlenstoffatome ist es für die Fremdatome schwer, in Diamant einzudringen. Die dominanten Verunreinigungen sind Bor- und Stickstoffatome, deren Konzentration auch die Klassifikation von Diamanten bestimmt. Die Konzentration der Fremdatome wird mit Infrarotspektroskopie abgeschätzt. Diese basiert auf der Absorption des infraroten Lichts durch Gitterschwingung. Die Symmetrie des Diamantgitters verbietet Einphononabsorption, aber die substituierenden Fremdatome brechen die Symmetrie und erzeugen neue Absorptionslinien im Spektrum. Die Stärke dieser Linien hängt linear von der Konzentration der Fremdatome ab. Die folgende Klassifikation von Diamanten wurde in den 50er Jahren vorgeschlagen, und hat sich heute etabliert.

Typ Ia Diamanten

Diamanten dieses Typs enthalten die höchste Menge an Stickstoffverunreinigung (bis zu 3000 ppm). Die N-Atome sind nicht einzeln verteilt. Es gibt zwei wichtige Formen von dem Aggregationszustand der Stickstoffverunreinigung. Die A-Form ist eine Bindung zwischen zwei benachbarten substituierenden N-Atomen, und die B-Form besteht aus vier tetraedrisch geordneten N-Atomen mit einer Fehlstelle im Zentrum. Die beiden Formen geben die Namen für die zwei Untergruppen der Ia-Diamanten, IaA und IaB. Außerdem gibt es noch eine Vielfalt von anderen Formen. Ca. 98% der natürlichen Diamanten sind vom Typ Ia.

Typ Ib Diamant

Diamanten dieses Typs enthalten weniger N-Verunreinigung (bis zu 800 ppm), und zwar sind die N-Atome in einzelner substituierender Form, deren neutraler Zustand ein Donator mit optischer Ionisationsenergie von 2.2 eV ist. Deswegen haben Ib-Diamanten eine typische gelbliche Farbe. Die Ib-Diamanten kommen in der Natur selten vor (ca. 0,2%). Aber viele synthetische Diamanten können in diese Klasse eingeordnet werden.

Typ IIa Diamant

Die Konzentration der N-Verunreinigung in Typ IIa Diamanten ist nicht mit Hilfe der In-

frarotabsorption messbar, was in der Praxis eine Konzentration von weniger als ein paar ppm bedeutet. Aber sie können noch viele andere Verunreinigungen enthalten. Nur die sehr sauber hergestellten synthetischen IIa-Diamanten sind die reinsten Diamanten.

Typ IIb Diamant

Diamanten dieses Typs kommen extrem selten in der Natur vor. Sie können nur in der Premiummine in Südafrika gefunden werden. Sie enthalten grosse Mengen an Bor-Atomen (bis zu 50 ppm), die im Diamant Akzeptoren sind. Deswegen sind IIb-Diamanten auch natürlich positiv leitende Halbleiter. Der Übergang zwischen Valenzband und Akzeptor-Niveau verleiht IIb-Diamanten eine leicht blaue Farbe.

2.3.2 Punktdefekte im Diamant

Die üblichen Punktdefekte in Diamant sind Gitterfehler und chemische Verunreinigungen. Gitterfehler können Fehlstellen oder Zwischengitteratome sein. Ein bekannter Gitterfehler in Diamanten ist die neutrale Fehlstelle, die bei Bestrahlung von Diamanten mit Elektronen, Neutronen, oder Ionen in grosser Menge erzeugt wird. Diese sind für das optische Absorptionssystem RG1 mit einem elektronischen Übergang von 1,673 eV verantwortlich [8]. Obwohl nur wenige Elemente als Verunreinigungen im natürlichen Diamant vorkommen, kann beim Züchtungsprozess je nach der verwendeten Technik eine Vielfalt von Elementen in synthetische Diamanten eingebaut werden, z.B. S, Si, Ni, As, Ta und W. Durch Ionenimplantation können noch weitere Elemente eingebracht werden. Die Fremdatome im Diamanten erzeugen eine Menge Punktdefekte, die optisch oder mit ESR (Elektronenspinresonanz) detektierbar sind.

Wenn ein Punktdefekt auch in der Lage ist, sichtbares Licht zu absorbieren, wird er auch als Farbzentrum bezeichnet. Da die Energie des Grund- und des angeregten Zustands eines Farbzentrums innerhalb der Bandlücke liegen muss, bietet Diamant wegen seiner breiten Bandlücke einen großen Spielraum für verschiedene Farbzentren. Mehr als 500 solcher Zentren sind dokumentiert [44]. Typische Absorptions- bzw. Lumineszenzspektren sind in der Abbildung 2.4 dargestellt. Diese stammen von einem Farbzentrum namens N3, was eine Anordnung dreier Stickstoffatome in Diamant ist. Die Spektren bestehen normalerweise aus einer schmalen Null-Phononen-Linie (Englisch „zero phonon line“, im folgenden Text als ZPL bezeichnet) und einem breiten, vibronischen Seitenband. Die ZPL stammt von dem direkten elektrischen Übergang, dessen Linienbreite nur durch lokale Gitterverspannungen bestimmt ist. Wenn bei der Absorption bzw. der Emission gleichzeitig ein Phonon in einer Gitterschwingungsmode angeregt wird, können Signale kürzerer Wellenlängen im Absorptionsspektrum bzw. längerer Wellenlängen im Lumineszenzspektrum detektiert werden. Der Name „vibronisch“ deutet auf einen Phonon-Elektron-Übergang hin. Die Struktur des Seitenbands ist für jedes Farbzentrum einzigartig, und wird zur dessen Identifizierung benutzt. Für uns erlaubt das Seitenband die Absorption von Licht kürzerer Wellenlängen als die ZPL, wodurch die nichtresonante Anregung eines Farbzentrums realisiert werden kann.

Wenn die Defekte nicht homogen verteilt sind, werden sie von der Differenz des che-

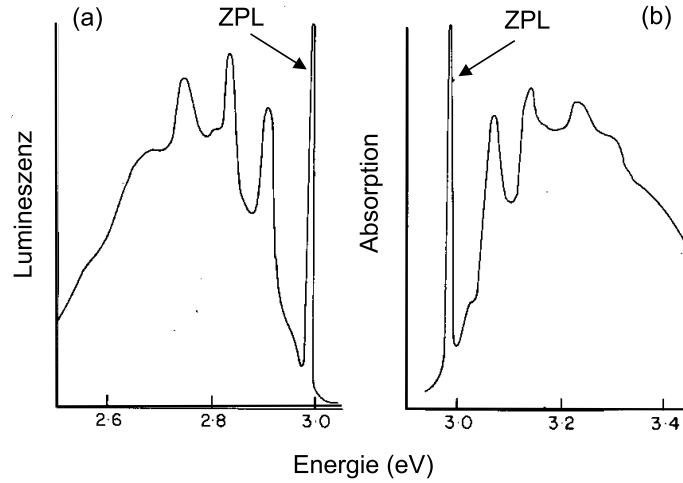


Abbildung 2.4: Die Lumineszenz- und Absorptionspektren von dem 2,985 eV System (N3) bei 80 K [12]. ZPL steht für „Zero Phonon Line“ (siehe Text).

mischen Potentials zur Diffusion angetrieben. Der Fluss J_N von Defekten einer Sorte in einem Festkörper ist mit dem Gradienten der Konzentration N dieser Sorte durch eine phänomenologische Beziehung verknüpft, die als Ficksches Gesetz bezeichnet wird:

$$J_N = -D\vec{\nabla} \cdot N. \quad (2.51)$$

Die Konstante D ist die Diffusionskonstante. Sie ist temperaturabhängig, und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.52)$$

Die Energie E_a wird als die Aktivierungsenergie bezeichnet, die den Energieaufwand beschreibt, der nötig ist um einen Punktdefekt aus dem lokalen Potentialminimum zu heben. k_B ist die Boltzmannkonstante. Die Konstanten D_0 und E_a können experimentell bestimmt werden.

2.3.3 Ramanstreuung

Ramanstreuung ist inelastische Streuung von Licht am Kristallgitter. Die Energie in den Moden der Gitterschwingung ist durch Phononen quantisiert. Wegen der Impuls- und Energieerhaltung gelten für Ramanstreuung erster Ordnung die Auswahlregeln

$$\omega = \omega' \pm \Omega \quad \vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{K}, \quad (2.53)$$

wobei sich ω und \vec{k} auf das einfallende Photon und ω' und \vec{k}' auf das gestreute Photon beziehen. Ω und \vec{K} sind die Frequenz und der Wellenvektor des Phonons, das sich an dem Prozess beteiligt.

Die Ramanstreuung wird von der Dehnungsabhängigkeit der elektronischen Polarisierbarkeit ermöglicht. Die Polarisierbarkeit α bei einem bestimmten Phononenzustand kann in eine Potenzreihe in der Phononamplitude u entwickelt werden

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (2.54)$$

Wenn $u(t) = u_0 \cos(\Omega t)$, und wenn für das einfallende elektrische Feld $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ gilt, dann hat das induzierte elektrische Dipolmoment in erster Ordnung der Phononamplitude die Komponente

$$\alpha_1 E_0 u_0 \cos(\omega t) \cos(\Omega t) = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t]. \quad (2.55)$$

Somit kann nach Absorption oder Emission eines Phonons der Frequenz Ω Licht der Frequenzen $\omega - \Omega$ (Stokes-Linie) und $\omega + \Omega$ (Anti-Stokes-Linie) emittiert werden. Die Energie des Phonons ist durch die Dispersionsrelation von Phononen in dem gegebenen Kristall und die Auswahlregeln (2.53) eindeutig bestimmt. Deswegen zeigt die Ramanstreuung erster Ordnung eine schmale Linie im Spektrum. Die Position dieser Linie spiegelt die Beschaffenheit des Kristalls wider. Diese Methode der Materialuntersuchung bezeichnet man als Ramanspektroskopie.

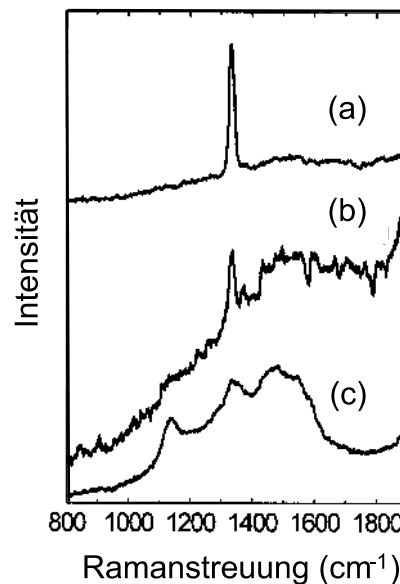


Abbildung 2.5: Ramanspektren von 3 CVD-Diamantproben angeregt mit einem Laser der wellenlänge 532 nm, (a) Material der höchsten Qualität, und (c) der schlechtesten. Die kurven wurden zur besseren Übersicht in vertikaler Richtung geordnet [33].

Ramanspektroskopie wird mit monochromatischen Lasern durchgeführt. Normalerweise wird als Resultat der Betrag der Änderung des Lichtwellenvektors in Einheit cm^{-1} angegeben. Der Diamantkristall zeigt eine scharfe Ramanlinie bei 1332 cm^{-1} . Die Breite

dieser Linie ist durch die mechanischen Spannungen innerhalb des Diamanten bestimmt. Die sp^2 -Bindungen des Graphits zeigen dagegen ein breites Maximum bei 1580 cm^{-1} . Das Verhältnis zwischen den Intensitäten beider Linien ist also ein Kriterium zur Bestimmung der Qualität der CVD-Diamanten⁴. Abbildung 2.5 zeigt die Ramanspektren von drei unterschiedlichen CVD-Diamantproben. Die Abhängigkeit der Form der Ramanlinie von der Qualität des Kristallgitters ist eindeutig zu erkennen. Da wir Farbzentren in Diamanten mit Laser anregen wollen, taucht die Ramanlinie der Diamanten auch unvermeidlich in den Spektren auf. Bei der Wahl der Anregungsquelle muss darauf geachtet werden, dass die Ramanlinie nicht im Bereich des Fluoreszenzspektrums auftritt. Andererseits wird die Ramanlinie wegen der linearen Abhängigkeit der Intensität von der Anregungsleistung oft zur Normierung der Intensität des Fluoreszenzlichts benutzt.

Ramanstreuung zweiter Ordnung wird durch den Term $\alpha_2 u^2$ in der Polarisierbarkeit verursacht. Die inelastische Streuung ist dabei verbunden mit der Emission oder der Absorption zweier Phononen, oder der Absorption eines Phonons und Emission eines anderen. Dieser Prozess erzeugt ein kontinuierliches und kompliziertes Spektrum, das hier nicht weiter besprochen wird.

2.4 Theorie der Ionenimplantation

Ionenimplantation ist die einzige Methode, Diamanten nach ihrem Züchtungsprozess noch effektiv zu dotieren. Sie ist in der Lage, die gewünschten Verunreinigungen gezielt in Diamanten einzubringen, wodurch die Eigenschaften der Diamanten modifiziert werden können. Allerdings bleiben die implantierten Ionen nur in einer Region nahe der Oberfläche, mit anderen Worten können nur dort die Eigenschaften des Diamanten geändert werden. Bei der Implantation entstehen auch unerwünschte Schäden am Gitter, die nachher ausgeheilt werden müssen. Trotzdem erlaubt es die Ionenimplantation, Farbzentren kontrolliert zu erzeugen, weswegen sie in dieser Arbeit verwendet wird. Deshalb wird an dieser Stelle die allgemeine Theorie der Ionenimplantation und Defektausheilung kurz vorgestellt.

2.4.1 Abbremsmechanismen

Wenn ein energetisches Ion in einen Festkörper eindringt, verliert es seine kinetische Energie durch Stöße mit Elektronen und Gitteratomen des Targets. Die Abbremsmechanismen bestimmen die Bahn des Ions im Target und die von ihm erzeugten Schäden. Die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des Bremsvorgangs wurde von Lindhardt, Scharff und Schiøtt im Jahr 1963 geliefert (LSS-Theorie) [24]. Diese Theorie beschränkt sich auf die Wechselwirkung zwischen Ionen und amorphem Festkörpern. Der „Channeling“-Effekt, ein typisches Phänomen von Kristallen, und die Diffusion von Implantaten und Defekten im Targetmaterial sind nicht in dieser Theorie enthalten. Dennoch liefert sie befriedigende Ergebnisse für die meisten praktischen Anwendungen.

⁴Synthetische Diamanten, die mit der Methode „Chemical Vapor Deposition“ hergestellt sind.

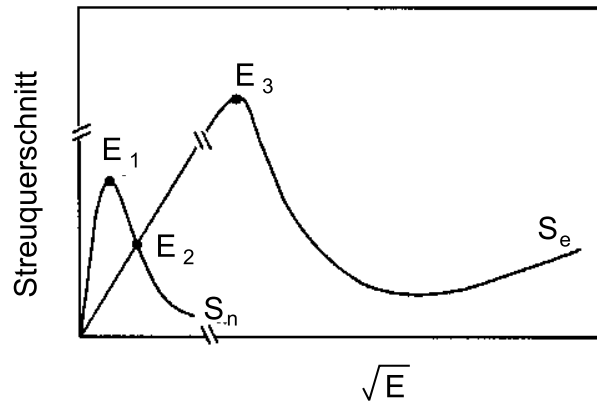


Abbildung 2.6: Qualitativer Verlauf der Bremsquerschnitte S_e und S_n [11].

Der Verlust der Ionenergie im Targetmaterial kann allgemein durch Streuquerschnitte beschrieben werden. Der gesamte Streuquerschnitt besteht hauptsächlich aus zwei Teilen, den elastischen Stößen mit Gitteratomen S_n und den inelastischen Stößen mit den Elektronen S_e .

$$S_{ges} = S_e + S_n = -\frac{1}{N} \left(\left[\frac{dE}{dz} \right]_e + \left[\frac{dE}{dz} \right]_n \right) \quad (2.56)$$

N ist dabei die Atomdichte des Targets, E die kinetische Energie der Ionen und z deren Eindringtiefe. In der LSS-Theorie werden die Elektronen im Festkörper als freies Elektronengas betrachtet, das von den positiven Ladungen der eindringenden Ionen beeinflusst wird. Die Wechselwirkung führt zum Energieverlust der Ionen proportional zu ihrer Geschwindigkeit. Das bedeutet:

$$\left[\frac{dE}{dz} \right]_e \propto \sqrt{E}. \quad (2.57)$$

Für sehr hohe Ionenenergien versagt dieses Modell, und quantenmechanische Korrekturen müssen eingeführt werden. In diesem Bereich beschreibt dann die Bethe-Bloch-Theorie den Energieverlust. Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Gitteratomen wird gut mit Hilfe der klassischen Streutheorie am Coulomb-Potential beschrieben. Für den Streuquerschnitt bei der Rutherford-Streuung ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E^2} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}}, \quad (2.58)$$

wobei M_1 und Z_1 die Massen- bzw. Kernladungszahl der eindringenden Ionen sind, und M_2 und Z_2 die des Targetmaterials (für Diamant 12 und 6). θ ist der Streuwinkel der Ionen im Laborsystem. Für schwere Teilchen mit kleiner Geschwindigkeit oder bei relativ fernen Stößen (großer Stoßparameter) kann der Abschirmungseffekt der Elektronen nicht vernachlässigt werden. Korrekturen müssen für das Coulombpotential eingeführt werden. Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Verlauf der Streuquerschnitte in Abhängigkeit der

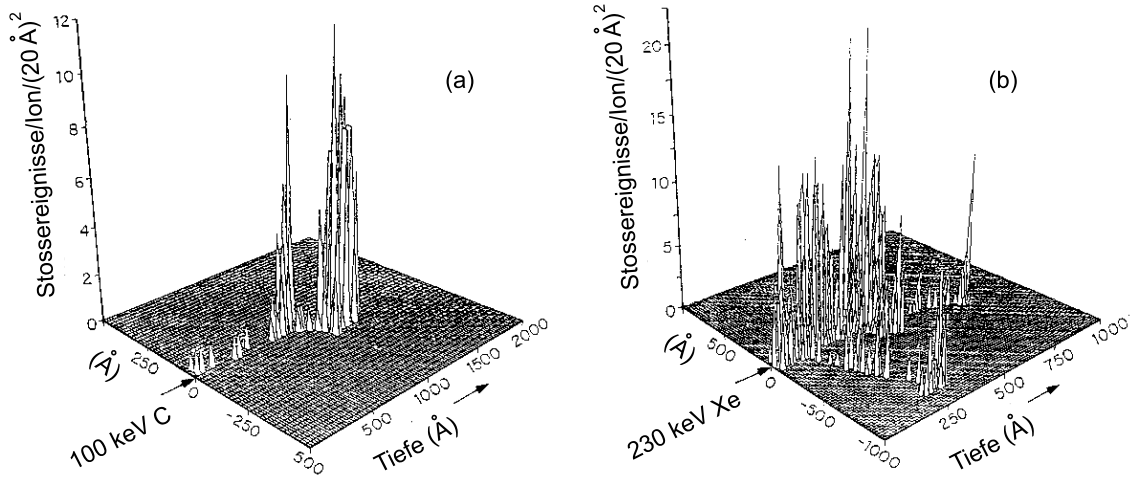


Abbildung 2.7: Kollisionskaskade nach dem Eintritt in Diamanten von einem einzelnen 100 keV C -Ion (a) und einem einzelnen Xe -Ion (b) [33].

Ionengeschwindigkeit. Es gibt drei wichtige Energien E_1 , E_2 und E_3 . Die Ionenenergie in den meisten praktischen Implantationsprozessen liegt zwischen E_1 und E_3 . Es ist leicht zu erkennen, dass im niedrigen Energiebereich Stöße mit den Gitteratomen und im hohen Energiebereich Stöße mit den Elektronen dominant sind. Das erklärt auch die Tatsache, dass die meisten Schäden am Gitter am Ende der Ionenbahn erzeugt werden. Die Energie E_2 , bei der der atomare und der elektronische Streuquerschnitt gleich sind, beträgt für Diamant ca. 15 keV . Wenn die Streuquerschnitte bekannt sind, kann, unter der Annahme, dass diese unabhängig voneinander sind, die Eindringtiefe der Ionen im Target berechnet werden

$$R = \frac{1}{N} \int_{E_{in}}^0 \frac{dE}{S_e(E) + S_n(E)}. \quad (2.59)$$

Diese Integration läuft von der Anfangsenergie bis Null. Da der Abbremsprozess der eindringenden Ionen im Target ein statistischer Prozess ist, ist die Verteilung der Eindringtiefen, an denen die Ionen zur Ruhe kommen, auch von statistischer Natur. Diese kann gut durch eine Gauß-Verteilung approximiert [33] werden:

$$n(z) = \frac{\phi}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(z - R_p)^2}{2\sigma_p^2} \right]. \quad (2.60)$$

ϕ ist die Ionendosis, σ_p die Standardabweichung der Eindringtiefe, und R_p die mittlere Eindringtiefe der Ionen. Diese Approximation liefert ein einfaches physikalisches Bild. Realistischere Informationen können mit dem Simulationsprogramm TRIM (TRansport of Ions in Material) gewonnen werden [33]. Das TRIM-Programm ist ein Monte-Carlo-Programm. Es verfolgt die Bahn eines einzelnen Ions im Target, und berechnet jeden Stoß. Wenn ein Atom beim Stoß aus seinem Gitterplatz herausgerissen wird, wird die Bewegung dieses Atomes bzw. dessen mögliche Stöße mit anderen Atomen berechnet. Nachdem alle Atome

nach einem Ion-Atom-Stoß zur Ruhe gekommen sind, nimmt das Programm die Berechnung der Ionenbahn wieder auf, bis das Ion am Ende alle seine kinetische Energie verloren hat. Dann wird diese Prozedur wiederholt, bis sich eine vernünftige Statistik ergibt. Die Parameter des Programms sind die experimentellen Bedingungen (Typ der Ione, Targetmaterial, und dessen Zusammensetzung und Dichte usw.) und ein intrinsischer Parameter E_d , die Verlagerungsenergie (siehe §2.4.2). Das Programm geht von einer statistisch homogenen Verteilung der Atome im Target aus, die aus der gegebenen Dichte berechnet werden kann. Die Stöße erfolgen nach dem Zufallsprinzip. Auch wenn bei der Simulation kein „Channeling“-Effekt und keine spontane Rekombination von Fehlstellen und Zwischengitteratomen berücksichtigt werden, liefert es exzellente Einsichten in den Implantationsprozess. In Abbildung 2.7 werden zwei TRIM-Simulationen von Implantationsprozessen in Diamanten mit C- bzw. Xe-Ionen gezeigt. Diese bieten eine anschauliche Darstellung der Defektdaskaden (siehe §2.4.2).

2.4.2 Schäden im Diamant und ihre Ausheilung

Die bisher dargestellte Theorie der Ionenimplantation hat die Möglichkeit der Verlagerung von Gitteratomen nicht einbezogen. Aber die bei der Implantation entstehenden Schäden beeinflussen massgeblich die elektronischen und optischen Eigenschaften des implantierten Materials. Die meisten von ihnen müssen nach der Implantation durch thermische Behandlung ausgeheilt werden.

Eine wichtige Größe ist die Verlagerungsenergie E_d , die für Diamant ca. 35 eV beträgt [12]. Wenn bei einem Stoß zwischen einem Ion und einem Gitteratom die kinetische Energie $E > E_d$ vom Ion auf das Gitteratom übertragen wird, so wird das Gitteratom von seinem Gitterplatz herausgerissen. Das freigewordene Gitteratom wird dann durch weitere Stöße abgebremst. Am Ende wird seine kinetische Energie kleiner als E_d , und es kommt als Zwischengitteratom zur Ruhe. Wenn, wie in Abbildung 2.8 gezeigt, die Fehlstelle und das Zwischengitteratom genügend weit voneinander getrennt sind, kann keine spontane Rekombination mehr stattfinden, und es bildet sich eine stabile Konfiguration. Wenn $E \gg E_d$, was bei der Implantationen der Fall ist, dann werden auf dem Weg des ausgeschlagenen Gitteratoms weitere Gitteratome von Gitterplätzen gelöst, und eine Kollisionskaskade entsteht (siehe Abbildung 2.7).

Da die Ionenimplantation einen Zustand weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt erzeugt, beeinflusst die Diffusion von Gitterdefekten stark die Konfiguration des Targetmaterials nach der Ionenimplantation. Während die Zwischengitteratome schon bei Zimmertemperatur beweglich sind, fangen die Fehlstellen erst ab ca. 600°C an zu diffundieren [33]. Das führt zum Nichtgleichgewicht zwischen Fehlstellen und Zwischengitteratomen am Ende der Ionenbahnen. Dieses ist wichtig für die Durchführung des Ausheilungsprozesses.

Die sp^3 -Bindungen des Diamanten sind nur in einem metastabilen Zustand. Der Übergang zu den stabilen sp^2 -Bindungen des Graphits passiert in der Natur allerdings nur sehr langsam. Aber wenn bei der Ionenimplantation zu viele sp^3 -Bindungen aufgebrochen werden, beschleunigt sich dieser Prozess. Die kritische Schadendichte, ab der die Graphitierung die Rekonstruktion des Diamantgitters durch thermische Behandlung unmöglich

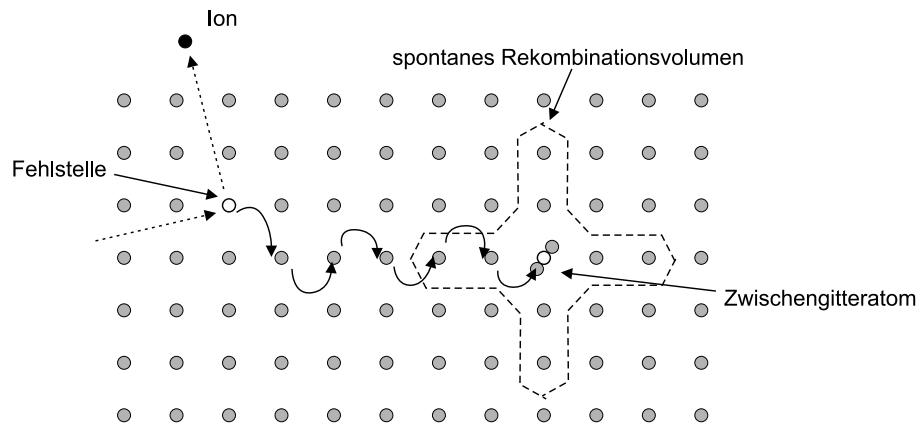


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Entstehung eines Fehlstelle-Zwischengitterpaars (nach [11]).

macht, beträgt ca. 10^{22} Fehlstellen/cm³ [33]. Für hochenergetische Ionenimplantation kann die kritische Fehlstellendichte höher werden [32], weil die Schäden tief im Diamanten entstehen, und die Spannung der Diamantkappe die Relaxation in Graphit verhindert.

Das Verschwinden von Defekten durch thermische Behandlung heißt Ausheilung. Die treibende Kraft ist das Streben nach dem thermischen Gleichgewicht oder mindestens einem energetisch günstigen Zustand. Die folgenden Mechanismen treten dabei auf:

- Wanderung zu Defektsenken (z.B. Oberflächen, Versetzungslinie oder Korngrenzen);
- Rekombination von Defekten (z.B. Rekombination einer Fehlstelle mit einem Zwischengitteratom);
- Reaktion mit anderen Defekten (z.B. das Entstehen von NV-Zentren nach Elektronenbestrahlung und thermischer Behandlung in Ib Diamanten).

Das Ausheilungsverhalten wird durch eine Ratengleichung beschrieben [3]:

$$\frac{dC_j}{dt} = -K C_j^\alpha. \quad (2.61)$$

C_j ist dabei die Konzentration eines Defektes j . Die Reaktionsordnung α ist abhängig von der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Partner, die in komplizierten Fällen auch eine gebrochene Zahl sein kann. Da die Beweglichkeit der Defekte von der Temperatur abhängig ist, ist auch zu erwarten dass K eine Funktion der Temperatur ist. Es gehorcht dabei einem ähnlichen Ausdruck wie die Diffusionskonstante:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.62)$$

Hohe Temperaturen beschleunigen den Ausheilungsprozess. Allerdings muss das Heizen im Vakuum oder unter Schutzgas stattfinden, da der Diamant sonst verbrennen kann.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau zur Realisierung einer Einzelphotonenquelle mit Hilfe von Farbzentren im Diamant beschrieben. Die einzelnen Farbzentren werden durch ein konfokales Mikroskop adressiert. Das Fluoreszenzlicht kann durch eine Monomode-Glasfaser in ein selbstgebautes Gitterspektrometer eingekoppelt werden, um das Fluoreszenzspektrum zu messen, oder mit Hilfe eines HBT-Aufbaus das „Anitbunching“ der Photonen nachzuweisen. Zur Präparation der Proben wurde auch ein Vakuumofen gebaut, um die thermische Behandlung der Diamanten nach der Ionenimplantation durchzuführen.

3.1 Die Diamantproben

Die monokristallinen IIA- und IB-Diamanten wurden von Drukker International gekauft. Es handelt sich dabei um synthetische HPHT-Diamanten¹, die mit einem Laser in Würfel mit einer Kantenlänge von 0,5 mm geschnitten wurden. Zwei einander gegenüberstehende Oberflächen sind poliert, wodurch das Ein- und Auskoppeln von Licht ermöglicht wird. Die IB-Diamanten zeigen die typische gelbliche Farbe, während die IIA-Diamanten dagegen farblos sind. Die untersuchten CVD-Diamanten stammen vom Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik in Freiburg. Es handelt sich dabei um CVD-Fenster optischer Qualität. Die Fenster liegen in Form von Scheiben mit einem Durchmesser von 5 mm und verschiedenen Dicken vor, und weisen nach Herstellerangaben die beste derzeit erreichbare CVD-Qualität auf. Diese Fenster sind nahezu transparent bis auf einen leichten Grauschleier. Die CVD-Diamanten sind, durch den Herstellungsprozess bedingt, polykristallin und enthalten Si-Verunreinigungen.

Die Si-Ionenimplantation wurde von der Microbeam-Gruppe der Experimentalphysik III an der Universität Bochum durchgeführt. Dabei kam der 4 MeV Tandem Beschleuniger des Dynamitron-Tandem-Laboratoriums zum Einsatz. Höhere Ionenenergien werden durch Beschleunigung von mehrfach ionisierten Ionen erreicht. Dort wurde auch ein Teil der

¹Die Diamanten wurden bei hoher Temperatur und unter hohem Druck (High Temperature High Pressure) hergestellt.

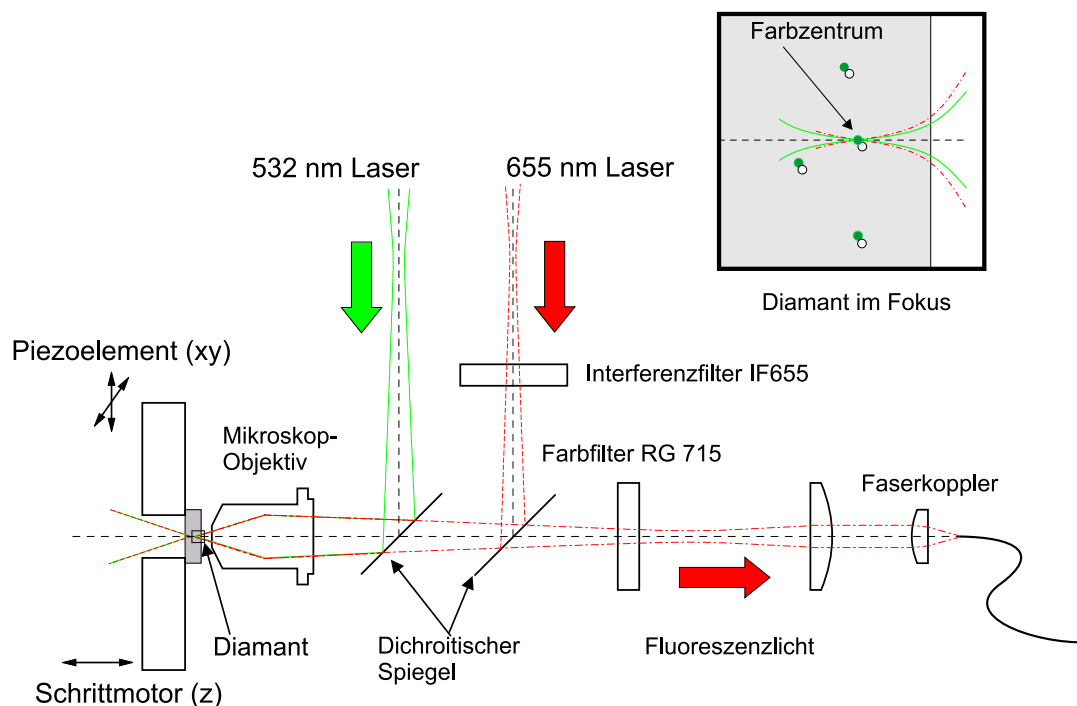


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des konfokalen Mikroskops.

Proben unter Schutzgas bei 1300°C ausgeheizt.

Um den eventuell bei der thermischen Behandlung von Diamanten entstehenden Graphit abzuätzen, werden die Diamanten nach dem Heizen in eine Lösung aus $\text{K}_2\text{Gr}_2\text{O}_7$ in 70%iger Schwefelsäure eingelegt, und 2 Minuten lang bei 180°C gekocht.

3.2 Konfokales Mikroskop

Das konfokale Mikroskop wurde zum größten Teil im Rahmen der Zulassungsarbeit von Sonja Meyer aufgebaut, und zur Untersuchung der NV-Zentren verwendet. Eine schematische Darstellung des konfokalen Mikroskops ist in Abbildung 3.1 gezeigt. In einer Modifikation des alten Aufbaus wird ein neuer Anregungslaser mit einer Wellenlänge von 655 nm hinzugefügt, dessen Strahlengang exakt mit dem des alten frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm übereinstimmt. Dabei kommt eine Laserdiode zum Einsatz. Das Licht dieser Diode geht zuerst durch ein anamorphes Prismenpaar, um dessen elliptisches Strahlprofil zu korrigieren, und wird dann in eine Monomode-Glasfaser eingekoppelt. Aus dieser Glasfaser erhält man die TEM₀₀-Mode, die zur Anregung verwendet werden kann. Der neue Anregungslaser wurde eingebaut, um die SiV-Zentren besser untersuchen zu können. Wie die typischen Absorptions- und Lumineszenzspektren in Abbildung 2.4 zeigen, kann zum einen Licht nicht von einem Farbzentrum absorbiert werden, wenn dessen Wellenlänge wesentlich länger als die der ZPL dieses Farbzentrums ist, und zum anderen ist die Absorptionseffizienz des Anregungslichts sehr gering, wenn dessen Wel-

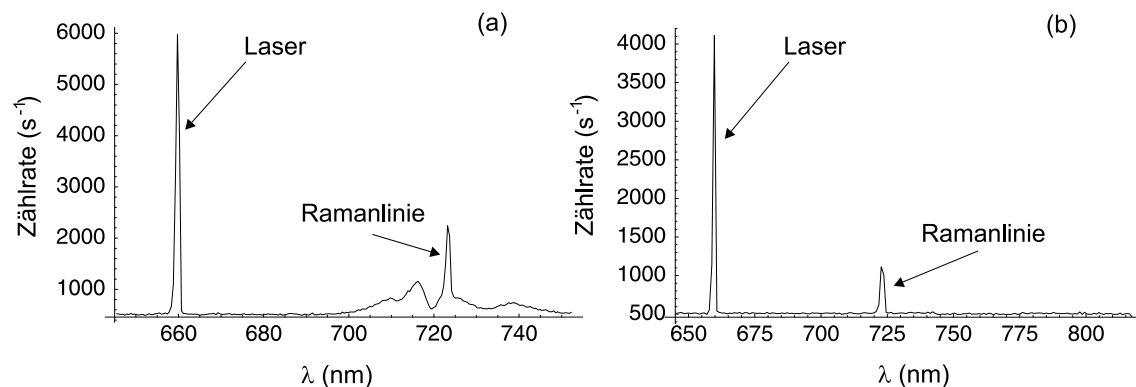


Abbildung 3.2: Spektren des an der Diamantoberfläche reflektierten Lichts aus der Laserdiode, ohne den IF655 (a) und mit dem IF 655 (b). Die Laserlinie ist dabei von dem RG715 stark abgeschwächt.

lenlänge wesentlich kürzer als die der ZPL ist. Wenn die SiV-Zentren, deren ZPL bei 738 nm liegt, effizient angeregt werden sollen, und gleichzeitig kein störendes Fluoreszenzlicht der NV-Zentren (ZPL bei 638 nm) aufgesammelt werden soll, muss der Anregungslaser eine Wellenlänge zwischen den beiden ZPLs besitzen. Desweiteren wird auch die Ramanstreuung erster Ordnung mit einer Ramanverschiebung von 1332 cm^{-1} in Betracht gezogen. Die Ramanlinie soll nicht innerhalb des Spektrums von SiV-Zentren liegen. Nach diesen Überlegungen wurde eine Laserdiode der Wellenlänge von 655 nm von Laser Components ausgewählt. Die Diode hat eine maximale Leistung von 30 mW unter CW-Betrieb, aber um die Diode für lange Zeit zu betreiben, wird eine Ausgangsleistung von ca. 22 mW eingestellt. Durch die Einkopplung in die Monomode-Glasfaser gehen ca. 50% der Ausgangsleistung verloren. Deswegen stehen am Ende nur ca. 10 mW zur Anregung zur Verfügung. Durch Änderung der Einkopplung kann die Anregungsleistung kontinuierlich geändert werden.

Allerdings emittiert diese Diode auch zu einem weiteren Teil Licht anderer Wellenlängen. Das erweist sich als problematisch, wenn die zu untersuchende Region nahe an der Diamantoberfläche liegt. Das Licht längerer Wellenlängen dieser Diode wird an der Diamantoberfläche reflektiert, und geht durch den dichroitischen Spiegel, der das kurzwellige Anregungslicht zum größten Teil reflektieren und das langwellige Fluoreszenzlicht weitgehend durchlassen soll, und den Farbfilter RG715 zu den Detektoren. Im schlimmsten Fall deckt es den Spektralbereich ab, in dem das Spektrum des gewünschten Fluoreszenzlichts erwartet wird. Deswegen wird ein Interferenzfilter IF655 für das rote Anregungslicht eingesetzt, und dabei wird ein Verlust der Hälfte der Anregungsleistung in Kauf genommen. Die Messungen des Spektrums des an der Diamantoberfläche reflektierten Lichts aus dieser Diode werden mit und ohne den IF655 durchgeführt, und das Ergebnis ist in Abbildung 3.2 dargestellt. In dem ohne den IF655 aufgenommenen Spektrum wird das Licht der Wellenlängen zwischen 700 nm und 750 nm detektiert, während in dem mit dem IF655 aufgenommenen Spektrum nur die Linie des abgeschwächten Anregungslasers und die Ramanlinie zu sehen sind.

Die beiden Anregungslaser werden über die jeweiligen dichroitischen Spiegel in das Mikroskopobjektiv eingekoppelt. Der dichroitische Spiegel für den anderen Anregungslaser wird ausgebaut. Das Mikroskopobjektiv hat eine hohe numerische Aperatur von 0,85, die die Fokussierung des Lasers auf eine Strahltaile von ca. 250 nm ermöglicht. Der zu untersuchende Diamant ist auf einem Piezoelement befestigt, das den Diamanten in x- und in y-Richtung bewegen kann. Das Piezoelement ist wiederum auf einen Schrittmotor montiert, der die Bewegung in z-Richtung steuert. Das Fluoreszenzlicht wird mit dem gleichen Mikroskopobjektiv aufgesammelt, und geht durch den dichroitischen Spiegel zum Faserkoppler. In seinem Weg steht noch ein Farbfilter, der den Rest des Lichts des Anregungslasers herausfiltert. An dem Faserkoppler wird das Fluoreszenzlicht in eine Monomode-Glasfaser eingekoppelt. Der Glasfaserkern mit einem Durchmesser von 5 μm funktioniert wie die Blende in einem normalen konfokalen Mikroskop. Der kleine Kern unterdrückt auch stark die Einkopplung von Raumlicht, so dass der Aufbau ohne Lichtschutz auskommen kann. Die Glasfaser wird dann entweder mit dem Spektrometer oder mit dem HBT-Aufbau verbunden, so dass das Fluoreszenzlicht untersucht werden kann.

Die räumliche Auflösung des konfokalen Mikroskops beträgt ca. 0,5 μm in x- und y-Richtung und ca. 2,5 μm längs der z-Achse. Es ist ausreichend um die einzelnen NV-Farbzentren in Ib-Diamanten zu untersuchen.

3.3 Spektrometer und HBT-Aufbau

Das Fluoreszenzlicht aus dem konfokalen Mikroskop wird zum einen spektral vermessen, damit die fluoreszierenden Zentren identifiziert werden können. Dabei kommt ein selbstgebautes Gitterspektrometer zum Einsatz. Zum anderen soll auch nachgewiesen werden, ob das Fluoreszenzlicht tatsächlich aus einem einzelnen Farbzentrum stammt, was mit Hilfe der in §2.2.2 vorgestellten HBT-Anordnung verifiziert wird.

Das Spektrometer ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Es wurde ursprünglich gebaut um das Spektrum von NV-Zentren zu vermessen. Da die NV-Zentren ein ziemlich breites Spektrum besitzen, war das Auflösungsvermögen des Gitterspektrometers ausreichend [28]. In dieser Arbeit sind allerdings Fälle aufgetaucht, in denen es feinere Strukturen in Spektren aufzulösen galt. Deswegen wurde das Spektrometer umgebaut.

Es gibt zwei Größen, die das Auflösungsvermögen eines Gitterspektrometers bestimmen. Die erste ist die Anzahl der beleuchteten Linien des Gitters. Wenn wir das Rayleigh-Kriterium zur Bestimmung der kleinsten auflösbaren Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ zweier scharfer Spektrallinien benutzen, ist die spektrale Auflösungsgrenze eines Gitters [42]

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN, \quad (3.1)$$

wobei λ die zu messende Wellenlänge ist, m die Beugungsordnung, und N die Anzahl der beleuchteten Gitterlinien. Die zweite entscheidende Größe ist die Breite der Detektorfläche. Angenommen, die Detektorfläche hat die Breite b , und das zu messende Licht wird von einer Linse der Brennweite f auf den Detektor fokussiert. Die kleinste detektierbare

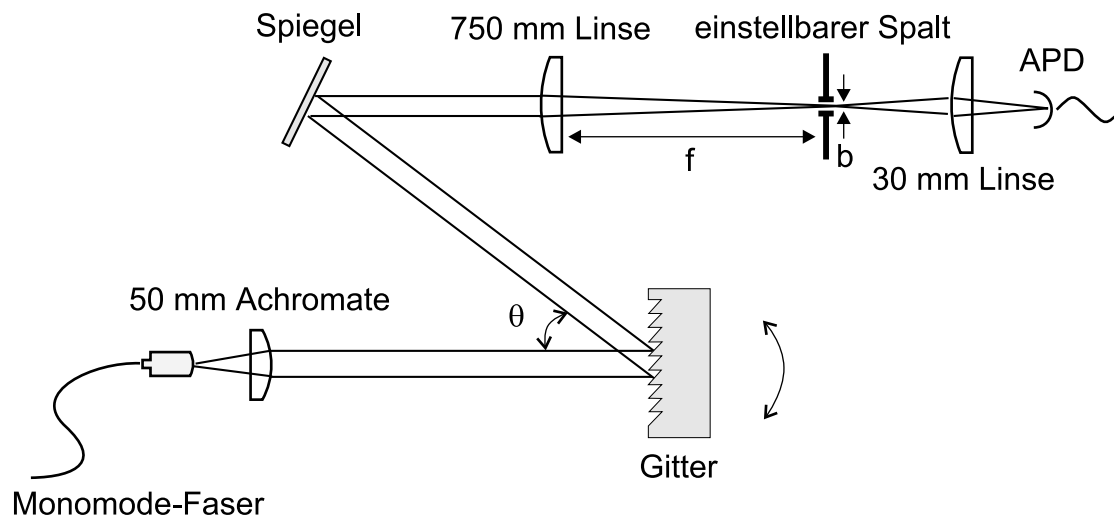


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus vom Spektrometer mit einstellbarem Auflösungsvermögen.

Winkeländerung des Gitters $\Delta\theta$ ist dann gleich b/f . Da $\Delta\lambda$ und $\Delta\theta$ durch

$$\Delta\lambda = \frac{d \cos\theta \Delta\theta}{m} = \frac{bd \cos\theta}{mf} \quad (3.2)$$

verbunden sind, wobei d der Abstand zwischen zwei Gitterlinie ist, schränkt die Breite der Detektorfläche die spektrale Auflösung ein. Deswegen wurden zwei Verbesserungen am Aufbau vorgenommen. Zu einem wird das Licht aus der Monomode-Faser von einer achromatischen Linse mit einer Brennweite von 50 mm kollimiert, und hat dann einen Strahldurchmesser von ca. 1,4 cm. Das Reflexionsgitter ist wie in Abbildung 3.3 gezeigt geritzt, und reflektiert den Hauptteil der einfallenden Intensität in die erste Beugungsordnung. Das Gitter hat 1800 Linien pro Zentimeter. Damit werden ca. 2500 Linien des Gitters beleuchtet. Wenn wir das Licht in der ersten Beugungsordnung für die Messung benutzen, kann nach Gleichung (3.1) eine Auflösung von unter 0,3 nm für das Licht der Wellenlänge von ca. 700 nm erzielt werden. Das Licht der ersten Beugungsordnung wird nach einem Spiegel von einer Linse der Brennweite 750 mm fokussiert. An der Stelle des Fokuses steht ein Spalt, dessen Breite die Rolle der Detektorbreite spielt. Der Spalt wird dann von einer weiteren Linse auf den eigentlichen Detektor abgebildet. Wenn die Breite des Spaltes verkleinert wird, erhöht sich das Auflösungsvermögen des Spektrometers, aber gleichzeitig sinkt die Transmission, was zu längeren Messzeiten führt. Um verschiedene Spektren optimal zu vermessen, ist die Breite des Spaltes einstellbar. Der Spalt besteht aus zwei Rasierklingen, von denen eine fest steht und die andere mit einer Mikrometerschraube verfahren werden kann. Da die absolute Breite des Spaltes nicht leicht zu bestimmen ist, wurde eine Kalibrierung mit einer Hg-Spektrallinie Linie bei 690,7 nm aus einer Hg-Lampe durchgeführt. Diese Linie wurde gewählt, weil die zu untersuchende Fluoreszenzlinie in ihrer Nähe liegt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 dargestellt, wobei an die Messdaten Gauß-Funktionen

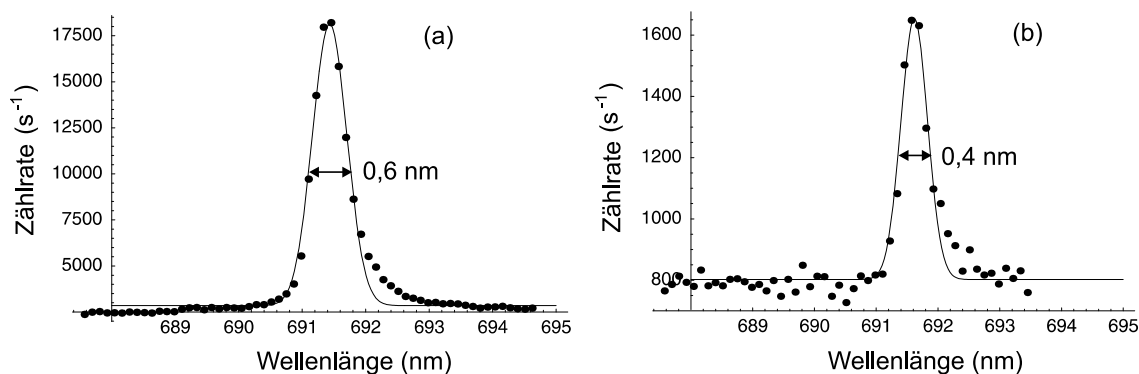


Abbildung 3.4: Spektrum der 690,7 nm Linie von Hg-Lampe gemessen mit verschiedener Spaltbreite, wobei bei (a) die Spaltbreite um 0,4 mm größer ist als die bei (b). Die durchgezogene Linien sind die Gauß-Funktionen, die an die Messdaten angepasst wurden

angepasst wurden. Die starke Abnahme der Intensität im Spektrum mit besserer Auflösung ist durch die schlechtere Transmission des schmäleren Spalts verursacht. Die Linie hat eine leichte asymmetrische Form, weil der Spalt sich nicht symmetrisch auf- und zumachen lässt. Aber für die relativ breiten Spektren der Farbzentren im Diamant stellt dies kein Problem dar. Mit diesem Aufbau lassen sich also je nach Bedarf Auflösungen bis zu 0,4 nm erreichen.

Der HBT-Aufbau wird wie in Abbildung 3.5 dargestellt aufgebaut, wobei ein 50/50 Strahlteiler zum Einsatz kommt. In diesem Aufbau liefert eine Photonendetektion in Detektor 1 das Startsignal und eine Detektion in Detektor 2 das Stoppsignal einer Einzelmessung. Die Zeitdifferenz zwischen beiden Signalen wird von der Elektronik gemessen und in einem Histogramm dargestellt. Das Startsignal wird über eine Verzögerungsstrecke um 60 ns

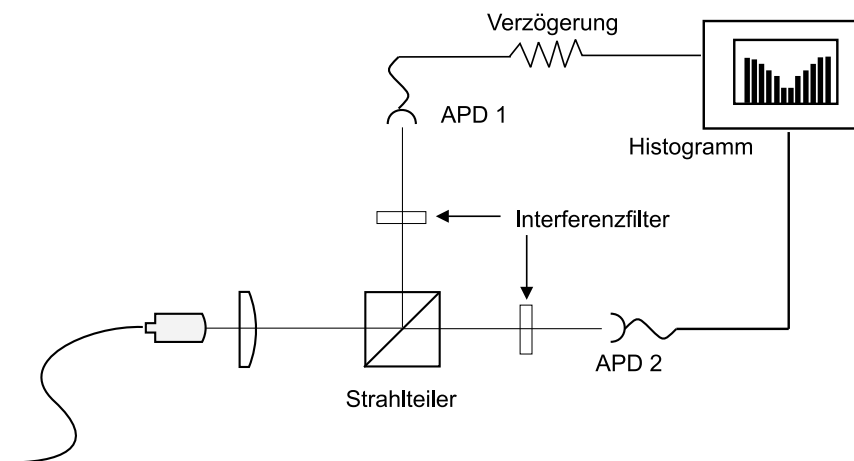


Abbildung 3.5: Experimentelle Realisierung des HBT-Aufbaus. Als Detektoren werden Si-Avalanche-Photonendiode (APD) verwendet.

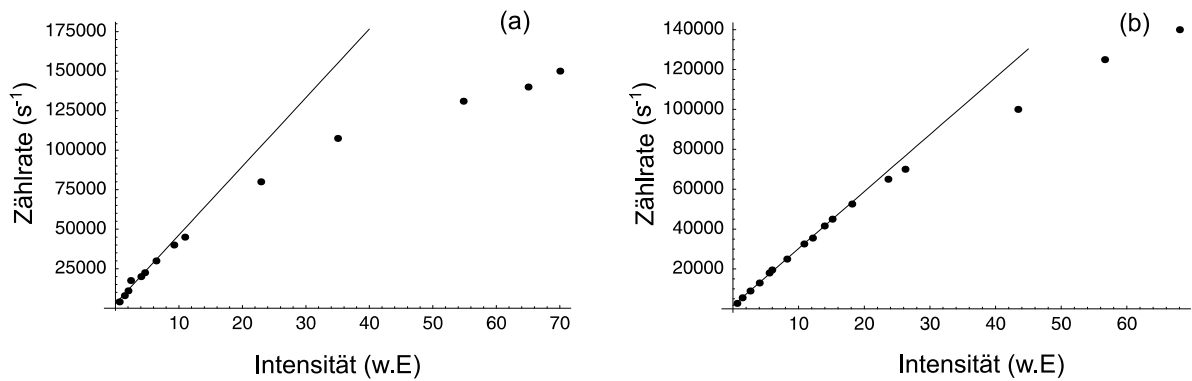


Abbildung 3.6: Die Kalibrierung der beiden in HBT-Aufbau eingesetzten APD. Aufgetragen sind die Zählrate gegen die Intensität des gemessenen Lichtfelds. (a) vom Detektor 1 und (b) vom Detektor 2. Die Lichtintensität wird in einer willkürlichen Einheit angegeben.

verzögert, wodurch die $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion auch für negative Zeitdifferenzen gemessen werden kann. Aus Gleichung (2.44) wissen wir, dass $g^{(2)}(\tau)$ für $\tau \gg \tau_0$ den Wert 1 annimmt. In unseren Messungen beträgt τ_0 einige Nanosekunden, deswegen wird ein künstliches Stoppsignal eingeführt, wenn die Zeitdifferenz größer als 120 ns ist. Dadurch wird die Messeffizienz erhöht, weil die Zeit für eine Einzelmessung begrenzt ist. Vor die beiden Detektoren kann jeweils ein Interferenzfilter eingesetzt werden. Diese Filter transmittieren nur Licht eines bestimmten Spektralbereichs, wodurch Hintergrundlicht (hier hauptsächlich die Ramanstreuung des Anregungslasers) unterdrückt wird, und die Kohärenz zweiter Ordnung des Fluoreszenzlichts ungestört gemessen werden kann.

Außer um $g^{(2)}(\tau)$ zu messen, wird der HBT-Aufbau auch einfach zur Detektion der Farbzentren eingesetzt. Besonders nützlich ist er für Farbzentren, die ein schmales Spektrum besitzen. Wenn vor einem Detektor ein Interferenzfilter eingebaut ist, der nur das Fluoreszenzlicht dieser Farbzentren durchlässt, und der andere Detektor das gesamte mit dem konfokalen Mikroskop aufgesammelte Licht sieht, liefert der Vergleich der Zählraten der beiden Detektoren eindeutige Hinweise auf die Existenz der gesuchten Farbzentren. Die eingesetzten Detektoren sind Si-Avalanche-Photonen-Detektoren (abgekürzt: APD), in denen ein ankommendes Photon eine Elektronenlawine auslöst und ein messbares elektrisches Signal erzeugt. Dadurch werden Detektionseffizienzen für einzelne Photonen von ca. 50% erreicht. Bevor die Elektronenlawine abgeklungen ist, können die Detektoren kein weiteres Photon detektieren, diese Abklingzeit wird als Totzeit bezeichnet, wodurch die Detektoren bei hoher Lichtintensität in Sättigung gehen. Der Detektor im Spektrometer misst in der Regel nur kleine Zählraten, aber die beiden Detektoren in dem HBT-Aufbau können gelegentlich sehr starkes Licht detektieren. Deswegen müssen sie kalibriert werden. Das Ergebnis wird in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Zählrate hängt für Detektor 1 unter 35000 Ereignissen pro Sekunde und für Detektor 2 unter 45000 Ereignissen pro Sekunde weitgehend linear von der Lichtintensität ab.

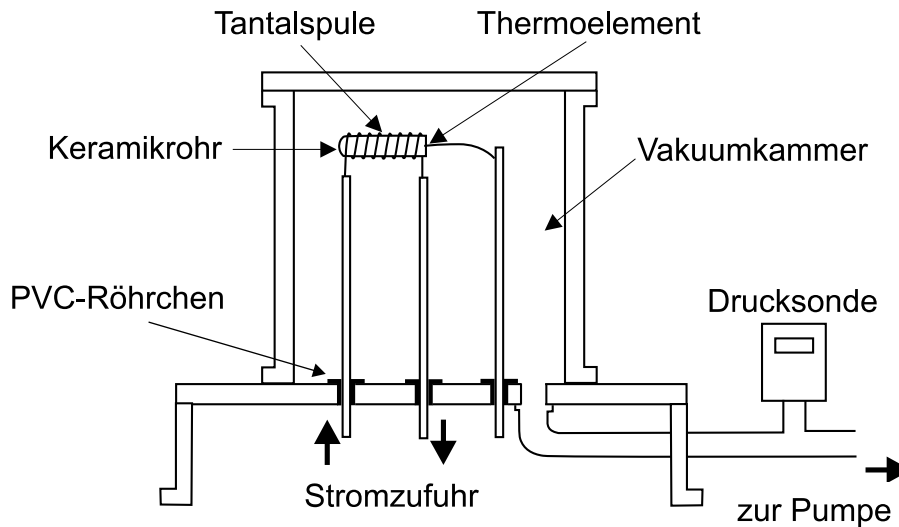


Abbildung 3.7: Der selbstgebaute Vakuumofen zur thermischen Behandlung von Diamanten nach der Ionenimplantation.

3.4 Thermische Behandlung der Diamanten

Zur thermischen Behandlung der Diamantproben nach der Ionenimplantation wurde im Rahmen der Zulassungsarbeit von Johannes Schachaneder ein Vakuumofen gebaut, weil Diamanten nur ohne Kontakt zu Sauerstoff geheizt werden können. Der Ofen ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Durch die Bodenplatte kommen vier Stangen aus Edelstahl in die Vakuumkammer, die mit PVC-Röhrchen von der Stahlplatte elektrisch isoliert sind. Zwei davon dienen zur Stromzufuhr, und werden am Ende mit einer Spule aus einem 0,5 mm dicken Tantaldraht verbunden. Diese Spule ist um ein Keramik-Röhrchen gewickelt, in dem die Diamanten geheizt werden. Durch die Tantalspule fließt ein Strom von bis zu 8 A, wodurch in dem Keramikröhrchen eine Temperatur bis zu 1000°C erreicht wird. In dem selben Keramikröhrchen befindet sich auch ein elektrisch nichtisoliertes Thermoelement. Der Thermostrom wird von den zwei anderen Stangen aus der Vakuumkammer geführt und mit einem Multimeter gemessen. Das Keramikröhrchen isoliert das Thermoelement von der Tantalspule, damit die Temperaturmessungen nicht vom Heizstrom verfälscht werden. Um die Tantalspule sind noch zwei Schilde aus Tantalfolie angebracht, die die Wärmeabstrahlung verhindern sollen. Sie wurden der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 3.7 nicht dargestellt. An der Innenwand der Vakuumkammer ist eine Aluminiumfolie angebracht, die eine bessere Reflexion der Wärmestrahlung aufweist als die Oberfläche des Stahlrohrs. Dadurch bleibt die Kammerwand auch nach längerer Heizzeit kühl. Dies ist wichtig, weil sonst die Gummidichtringe schmelzen könnten. An der Leitung zur Pumpe ist über ein T-Stück eine Drucksonde angeschlossen, die den Druck in der Kammer kontrolliert. Mit dieser Anordnung wird ein Druck von unter 10^{-2} mbar in der Vakuumkammer erreicht, unter dem die Diamanten ohne Schaden ausgeheizt werden können.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Mit den im vorigen Kapitel vorgestellten Instrumenten wurden an den verschiedenen Diamantproben Messungen durchgeführt. Dieses Kapitel ist in drei Abschnitte aufgeteilt, die jeweils einen Versuch zur Realisierung einer Einzelphotonenquelle mit Hilfe der Farbzentren in Diamant beschreiben. Dabei werden die Proben bezüglich der räumlichen Verteilung, des Spektrums und des Sättigungsverhaltens der Fluoreszenz unter dem Anregungslaser untersucht. In jedem Abschnitt werden die gemessene Daten ausgewertet und diskutiert. Die noch offen Fragen werden dabei auch besprochen.

4.1 Rubineinschluss in Ib Diamanten

In den früheren Untersuchungen von NV-Zentren in unserer Gruppe mit dem grünen Laser ist eine besondere Art stark fluoreszierender Zentren in Ib Diamanten aufgefallen [28]. Diese Zentren kommen nur selten vor (die geschätzte Dichte liegt unter 10^8 cm^{-3} , während die Dichte von NV-Zentren in Ib-Diamanten auf $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt wird.), zeigen allerdings sehr intensive Fluoreszenz (die Sättigungsintensität ist ca. 70 fach höher als für die NV-Zentren). Ihre Spektren weisen eine schmale Linie bei einer Wellenlänge von 694 nm mit einem schwachen Seitenband auf. Christoph Braig hat das Spektrum mit höherer Auflösung gemessen, und es zeigt sich, dass die Linie bei 694 nm aus zwei dicht nebeneinander stehenden Linien besteht [4]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Fluoreszenzlicht dieser Zentren weitergehend untersucht, die zunächst als X_{694} -Zentren bezeichnet werden.

4.1.1 Räumliche Ausdehnung und Spektrum

Abbildung 4.1 zeigt eine Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene eines X_{694} -Zentrums. Da das Fluoreszenzlicht aus diesem Zentrum sehr stark ist, wurde vor den Detektor ein Graufilter mit definierter Transmission eingesetzt, um die Linearität des Detektors zu garantieren (siehe §3.3). Auf dem Scan zeigt sich das Zentrum als runder Fleck mit einem Durchmesser von ca. 500 nm, was der Auflösung des konfokalen Mikroskops entspricht. Deshalb stimmt dieses Bild wahrscheinlich nicht mit der wirklichen Form des Zentrums überein.

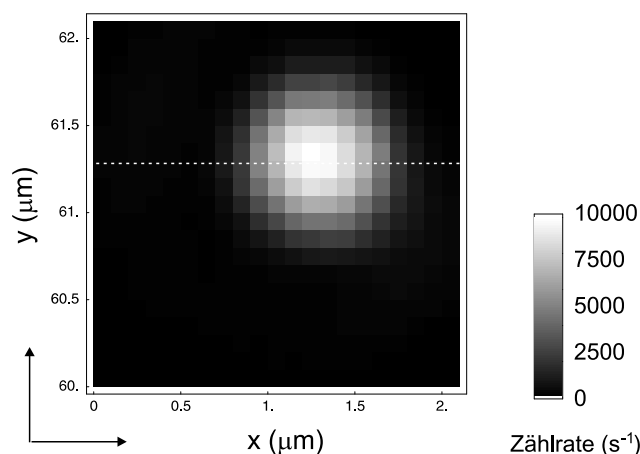


Abbildung 4.1: Fluoreszenzmessung in der xy -Ebene eines X_{694} -Zentrums, aufgenommen hinter einem Graufilter mit einer Transmission von 8%.

Deswegen wurden die Zählraten entlang der auf dem Scan eingezeichneten Linie gegen die x -Positionen aufgetragen, und mit dem Verlauf der Zählraten auf einem Scan eines einzelnen NV-Zentrums verglichen, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die an die Messdaten angepassten Gauß-Funktionen in beiden Messungen eine gleiche Halbwertsbreite im Rahmen der Messfehler besitzen. Also ist die Ausdehnung dieses Zentrums auf dem Scan apparativ bedingt, und die tatsächliche Größe dieses Zentrums muss kleiner als 250 nm sein. Die Form dieses Zentrums ist deshalb mit dem konfokalen Mikroskop nicht aufzulösen, und es handelt sich bei dem X_{694} -Zentrum doch möglicherweise um einen Punktdefekt.

Um das Zentrum zu identifizieren, wird ein Spektrum des Fluoreszenzlichts aufgenommen,

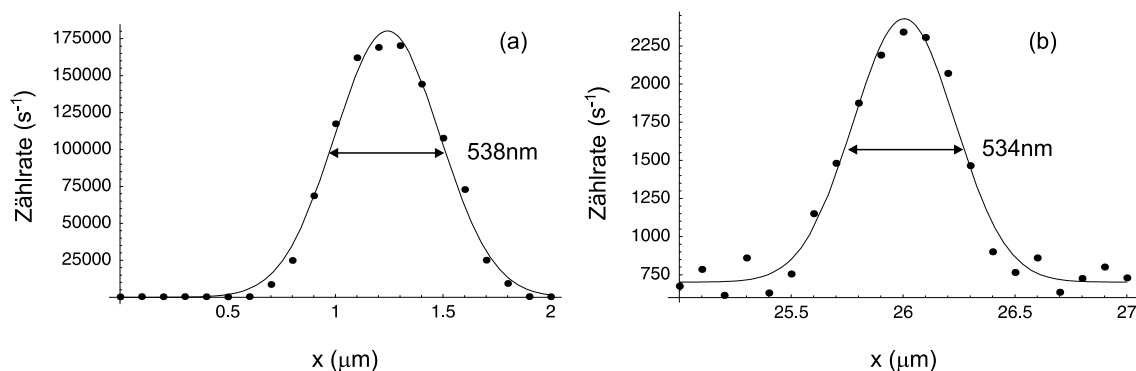


Abbildung 4.2: Zählraten in x -Richtung über ein X_{694} -Zentrum (a) und ein einzelnes NV-Zentrum (b). Die Zählraten des X_{694} -Zentrum wurde mit der Transmissionskoeffizient des eingesetzten Graufilters berechnet. Die durchgezogenen Linien sind die an die Messdaten angepassten Gauß-Funktionen.

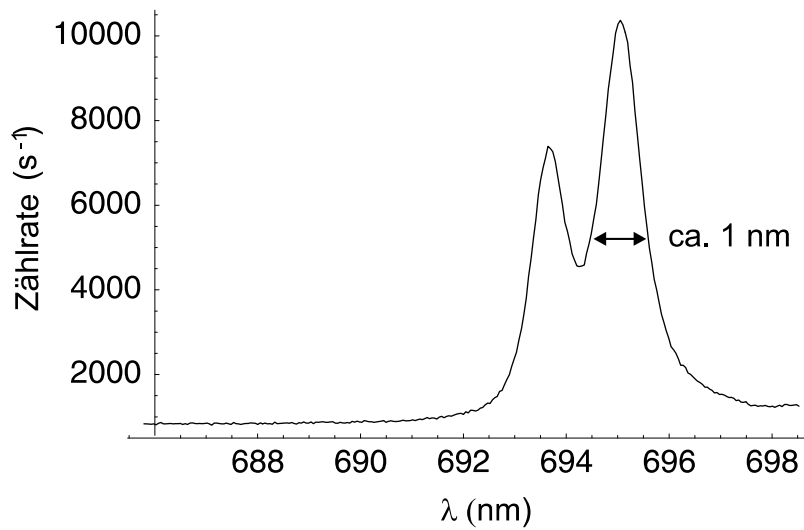


Abbildung 4.3: Spektrum des X_{694} -Zentrums, aufgenommen mit einer Auflösung von 0,5 nm.

wobei die Auflösung des Spektrometers bei ca. 0,5 nm liegt. Das Spektrum ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Weil uns nur die Hauptlinie bei 694 nm interessiert, und es viel Zeit kostet, mit hoher Auflösung ein Spektrum samt Seitenband aufzunehmen, wurde die Messung nur auf den Bereich um 694 nm beschränkt. Die Halbwertsbreiten der beiden Linien sind deutlich größer als die Auflösung des Spektrometers, wodurch das Spektrum in guter Näherung die wirkliche Linienform zeigt, die wieder Informationen über mögliche Linienverbreiterungsmechanismen liefern kann. Die Zentren der beiden Linien liegen bei 693,5 nm bzw. 694,9 nm.

Die Position und die Form des Spektrums ähnelt sehr dem bekannten Spektrum von Rubin¹, das im ersten Laser eingesetzt wurde. Die beiden Fluoreszenzlinien von Rubin werden in der Literatur als R_1 und R_2 bezeichnet, und liegen bei 692,8 nm und 694,3 nm [39]. Die hier gemessenen Werte weichen geringfügig von diesen Werten ab, was sich aber durch einen systematischen Fehler des einfachen Gitterspektrometers erklären lässt. Also empfiehlt sich ein Vergleich des Spektrums des X_{694} -Zentrums mit einem von dem gleichen Spektrometer aufgenommenen Rubinspektrum. Das Rubinspektrum wird aus der Fluoreszenz von Cr^{3+} -Ionen in einem Saphirfenster mit der größten Auflösung des Spektrometers aufgenommen. Die beiden Spektren sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Um die Energieverteilung des Fluoreszenzlichts zu untersuchen, wurden die Zählraten gegen die Energie aufgetragen. Die Messdaten wurden durch eine Summe von zwei Lorentz-Funktionen

$$I(E) = a_1 \frac{\gamma_1^2}{(E - E_1)^2 + \gamma_1^2} + a_2 \frac{\gamma_2^2}{(E - E_2)^2 + \gamma_2^2} + d \quad (4.1)$$

mit den Parametern a_1 , E_1 , γ_1 , a_2 , E_2 , γ_2 und d angepasst. Dabei beschreiben die Parameter

¹ Al_2O_3 -Kristall (Saphir) mit Cr-Verunreinigungen, die manche Al^{3+} -Ionen ersetzen. Dabei sind die Cr^{3+} -Ionen die optisch aktive Zentren.

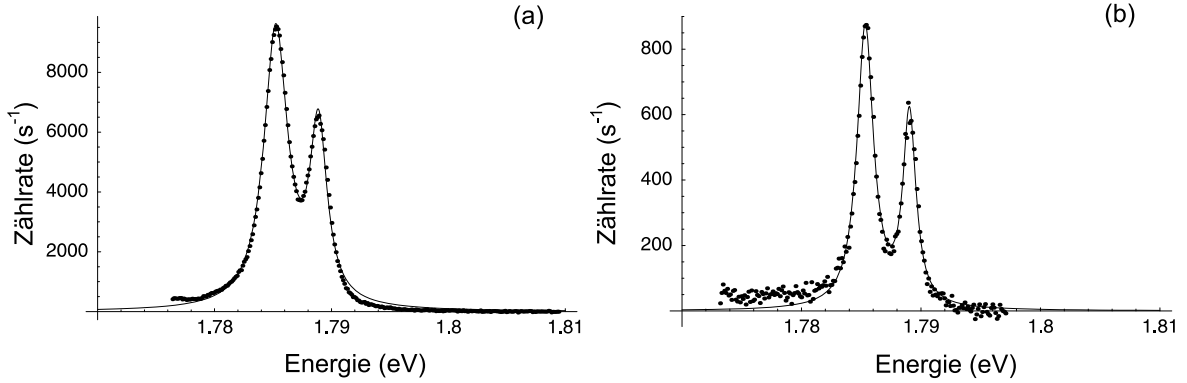


Abbildung 4.4: Spektren von dem X_{694} -Zentrum (a) und Saphirfenster (b). Die durchgezogene Linie sind von der Anpassungsfunktion (Gleichung (4.1)).

a_1 und a_2 die Amplituden der jeweiligen Lorentz-Funktionen, E_1 und E_2 die zentralen Positionen der beiden Linien, γ_1 und γ_2 die Halbwertsbreiten, und d die Dunkelzählrate des Detektors. Die so gewonnenen Werte für diese Parameter sind:

	X_{694}	Rubin
E_1	$1,78523 \pm (6,6 \times 10^{-6})$ eV	$1,78534 \pm (1,2 \times 10^{-5})$ eV
E_2	$1,78888 \pm (8,7 \times 10^{-6})$ eV	$1,78903 \pm (1,6 \times 10^{-5})$ eV
γ_1	$1,23 \pm 0,01$ meV	$0,83 \pm 0,019$ meV
γ_2	$0,88 \pm 0,014$ meV	$0,65 \pm 0,024$ meV

Die beiden Linien des X_{694} -Zentrums sind also gegenüber denen des Rubins leicht rotverschoben, und auch etwas breiter. Wenn es sich bei dem X_{694} -Zentrum wirklich um fluoreszierende Cr^{3+} -Ionen wie im Rubin handelt, kann es sich auf keinen Fall um einen Punktdefekt im Diamant handeln, sondern um einen Einschluss eines Rubinkristalls in Diamant, weil für diesen optischen Übergang der Cr^{3+} -Ionen ein Kristallgitter des Rubins notwendig ist. Um diese Vermutung zu bestätigen, sind allerdings weitere Untersuchungen nötig.

4.1.2 Lebensdauer und Sättigungsverhalten

Der Grund, warum Rubin als erstes Lasermaterial verwendet wurde, ist die sehr lange Lebensdauer seiner zwei dicht nebeneinander liegenden metastabilen angeregten Zustände. Sie beträgt bei Zimmertemperatur ca. 3,4 ms. Um die Lebensdauer des angeregten Zustands des X_{694} -Zentrums zu messen, wird das konfokale Mikroskop (siehe Abbildung 3.1) modifiziert. Die gepulste Anregung wird mit einem Choppermotor im Zwischenfokus des grünen Anregungslasers realisiert, der den Strahl periodisch an- und ausschaltet. Hinter dem dichroitischen Spiegel wird eine Photodiode installiert, die die Leistung des von diesem Spiegel transmittierten Laserlichts misst. Das Signal der Photodiode wird an einem Oszilloskop analysiert. Bei Messung des Fluoreszenzlichts mit Hilfe der APDs wird bei

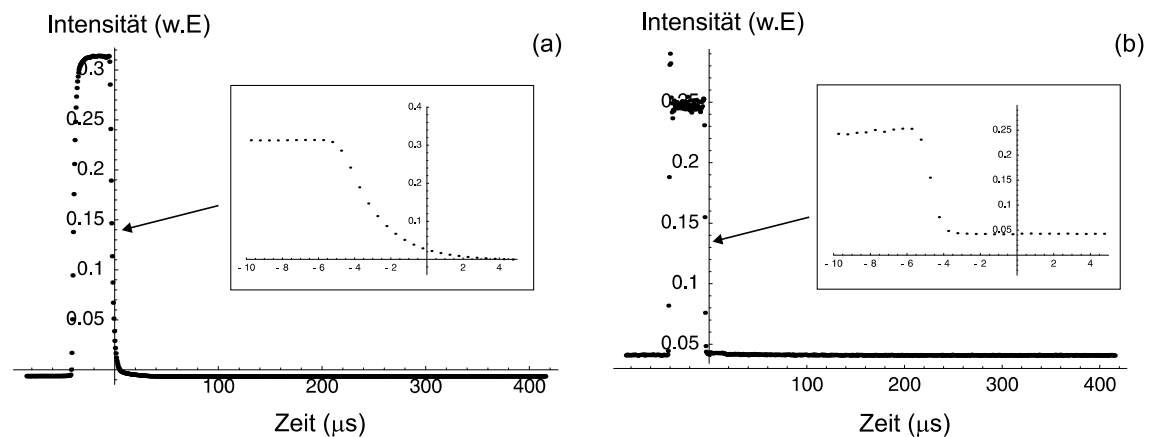


Abbildung 4.5: Form der Anregungspulse aufgenommen mit der Photodiode (a) und der APD (b). Die Abkürzung w.E. steht für willkürliche Einheit.

jeder Photonendetektion ein 400 ns langes TTL-Signal erzeugt, das ebenfalls vom Oszilloskop registriert wird. Am Oszilloskop werden die zu gleichen Zeitpunkten (relativ zum Ausschaltzeitpunkt des Anregungslasers) registrierten TTL-Signale aus vielen Messungen addiert. Dadurch entsteht eine Art Histogramm der zum jeweiligen Zeitpunkt detektierten Photonen.

Bevor die tatsächliche Lebensdauer gemessen werden kann, muss zunächst die Form der Anregungspulse untersucht werden. Dafür wird der Anregungslaser auf die Oberfläche des Diamanten fokussiert, und das reflektierte Licht wird mit Hilfe einer APD gemessen. Der Choppermotor dreht sich mit einer Frequenz von 650 Hz. Die mit der Photodiode und der APD gemessenen Signale sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Nullpunkt der Zeit ist durch die abfallende Flanke des Signals aus der Photodiode definiert, und hat somit keine physikalische Bedeutung. Die Vergrößerung des Bereichs um den Nullpunkt zeigt, dass die charakteristische Zeit für das Ausschalten des Anregungslasers, in der die Anregungsleistung auf die Hälfte abfällt, unter $1 \mu\text{s}$ liegt. Dabei ist die eingesetzte Photodiode zu langsam um die Intensitätsänderung aufzulösen. Da die erwartete Lebensdauer im Bereich von Millisekunden liegt, stört die weniger als $2 \mu\text{s}$ breite Flanke der Anregungspulse die Messung nicht.

Mit diesem Verfahren wurde nun die Lebensdauerermessung eines X_{694} -Zentrums durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Die schwarzen Punkte stellen die von der Photodiode gemessene Anregungsleistung dar und die grauen Punkte das von der APD gemessene Fluoreszenzlicht. Erstaunlicherweise ist die Zeitkonstante deutlich kleiner als die erwarteten 3,4 ms von Rubin. Desweiteren lassen sich die Daten nicht durch einen einfachen exponentiellen Abfall beschreiben. Abbildung 4.7 stellt die Zerfallskurve logarithmisch dar. Die Punkte am Anfang und Ende des Datensatzes lassen sich jeweils gut durch eine Gerade beschreiben. Damit liegt es nahe, den Abfall durch zwei Exponentialfunktionen zu

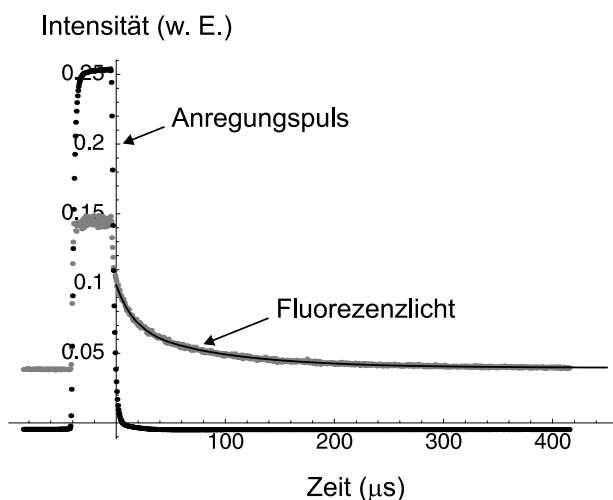


Abbildung 4.6: Lebensdauermessung des X_{694} -Zentrums, Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Anpassung des Modells aus Gleichung (4.2).

modellieren:

$$I(t) = \frac{a_1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{a_2}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + d, \quad (4.2)$$

wobei a_1 , τ_1 , a_2 , τ_2 und d die Parameter sind. a_1 und a_2 beschreiben die Amplituden der beiden Exponentialfunktionen, τ_1 und τ_2 die Zeitkonstanten, und d den Untergrund. In der Tat beschreibt diese Funktion den Verlauf der Messdaten sehr gut. Die Zeitkonstanten der durchgezogenen Linie sind $15.3 \pm 0.40 \mu\text{s}$ und $86,7 \pm 1.42 \mu\text{s}$.

Aber wie kommen diese zwei Zeitkonstanten zu Stande? Die einfachste Antwort ist, dass die zwei zu den beiden Linien gehörenden angeregten Zustände mit verschiedenen Zeitkon-

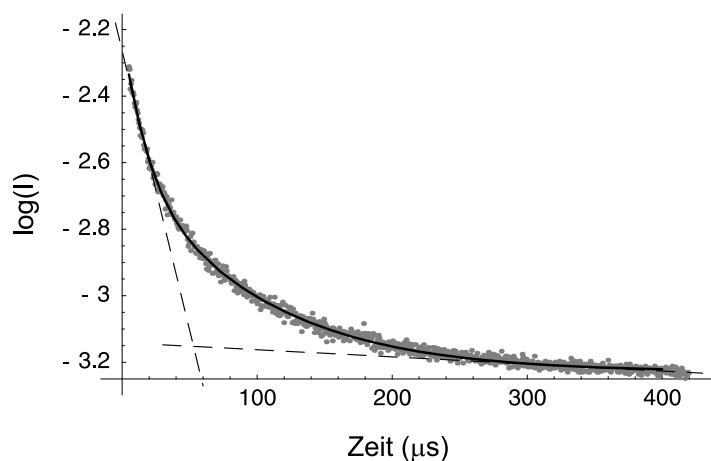


Abbildung 4.7: Logarithmische Darstellung der Zerfallskurve, dabei ist die durchgezogene Linie die Summe zweier exponentieller Zerfälle, deren Zeitkonstanten den Steigungen der beiden Geraden entsprechen.

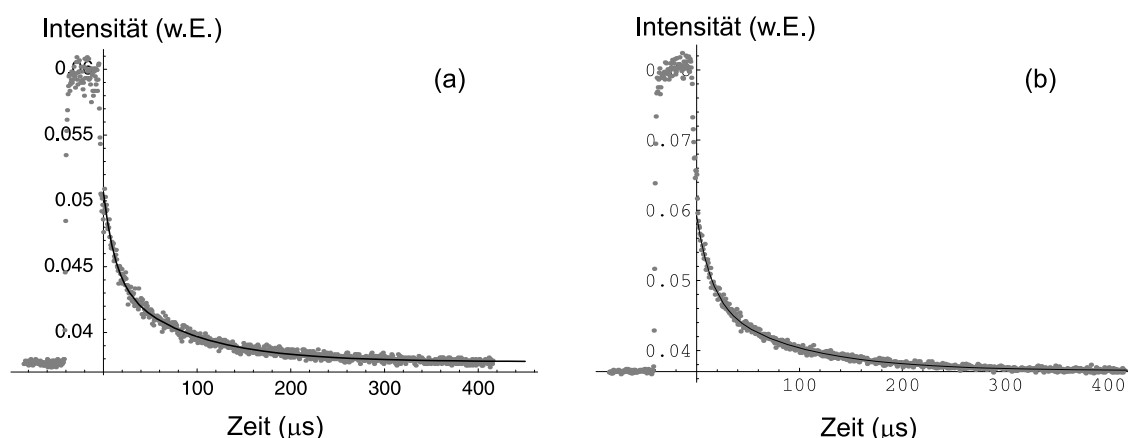


Abbildung 4.8: Lebensdauermessungen des Fluoreszenzlichts bei 693,5 nm (a) bzw. 694,9 nm (b).

stanten zerfallen. Um dies zu überprüfen, wird das Spektrometer auf die Wellenlängen 693,5 nm bzw. 694,9 nm eingestellt, und somit kann eine Lebensdauermessung für die jeweilige Wellenlänge durchgeführt werden. Weil beide Linien eine Lorentzform aufweisen, und der Abstand zwischen ihnen größer als ihre Halbwertsbreiten ist, wird am Zentrum einer Linie nur wenig Licht der anderen Linie detektiert. Dadurch ist zu erwarten, dass das Verhältnis zwischen den Amplituden der beiden Exponentialfunktionen a_1/a_2 für die beiden Messungen völlig unterschiedlich ist. Die Messdaten sind in Abbildung 4.8 dargestellt, und für die Parameter des Modells aus Gleichung (4.2) ergeben sich:

Wellenlänge	693,5 nm	694,9 nm
a_1	$0,531 \pm 0,025$	$0,975 \pm 0,039$
a_2	$0,527 \pm 0,0072$	$0,891 \pm 0,0088$
τ_1	$12,4 \pm 0,59 \mu\text{s}$	$14,2 \pm 0,49 \mu\text{s}$
τ_2	$82,2 \pm 2,21 \mu\text{s}$	$84,8 \pm 1,95 \mu\text{s}$

Die Werte der Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 stimmen miteinander in Rahmen der Schätzungsfehler überein. Viel wichtiger ist der Wert a_1/a_2 . Er beträgt für die Linie der Wellenlänge von 693,5 nm $1,01 \pm 0,049$, und für die Linie der Wellenlänge von 694,9 nm $1,09 \pm 0,045$. Also wider Erwarten bleibt der Wert für die beiden Messungen fast gleich. Das bedeutet, dass jede der beiden angeregten Zustände mit den zwei gleichen Zeitkonstanten zerfällt. Dafür muss es einen physikalischen Grund geben.

Wenn das X_{694} -Zentrum trotz der viel kürzeren Lebensdauer ein Rubinkristall ist, muss ein Zerfall mit zwei Zeitkonstanten auch bei der Lebensdauermessung mit dem Fluoreszenzlicht des Saphirfensters zu sehen sein. Die Messung ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Die Zerfallskurve besteht aus einem schnellen und einem sehr langsamen Abfall der Intensität. Für die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 ergeben sich $3,16 \pm 0,11 \mu\text{s}$ bzw. $509 \pm 330,5 \mu\text{s}$, wobei der große Fehler für die lange Zeitkonstante daher kommt, dass der theoretische erwartete Wert in der Größenordnung von einigen Millisekunden liegt und daher nur der Anfang des

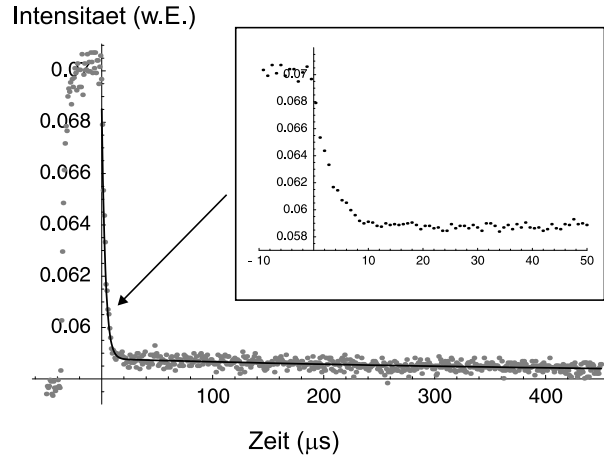


Abbildung 4.9: Die Lebensdauermessung mit dem Fluoreszenzlicht eines Saphirfensters

exponentiellen Abfalls aufgenommen wurde. Der Zeitbereich in dieser Messung wurde auf $500 \mu\text{s}$ beschränkt, um den schnellen Abfall zu detektieren. Die Zeitkonstante des schnellen Zerfalls unterscheidet sich signifikant von der charakteristischen Zeit für das Ausschalten des Anregungslasers von unter $1 \mu\text{s}$, die bei der Lebensdauermessung mit dem an der Diamantoberfläche reflektierten Laserlicht festgestellt wurde. Also kommt diese Zeitkonstante nicht von der Apparatur, sondern ist eine Eigenschaft des Fluoreszenzlichts des Rubins.

Auch wenn die Lebensdauermessungen unterschiedliche Ergebnisse für das X_{694} -Zentrum und das Saphirfenster gezeigt haben, zeigen sie allerdings, dass es sich bei dem X_{694} -Zentrum nicht um einen einzelnen Quantenemitter handelt, sondern sich viele gleichartige fluoreszierende Zentren in einem kleinen Volumen innerhalb des Ib-Diamanten konzentrieren. Wenn das X_{694} -Zentrum ein einzelner Quantenemitter wäre, könnte keine höhere Zählrate von ihm bei Sättigung wegen der längeren Lebensdauer des angeregten Zustands gemessen werden als von einem einzelnen NV-Zentrum. Das deutet stark auf einen Materialeinschluss hin. Die Information über die Anzahl der fluoreszierenden Zentren ist in dem Sättigungsverhalten des Fluoreszenzlichts enthalten. In Abbildung 4.10 sind die gemessenen Zählraten des Fluoreszenzlichts gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Die Daten lassen sich gut durch folgende Funktion anpassen:

$$F(P) = r_0 \frac{P}{P + P_{\text{Sätt}}} + \alpha P, \quad (4.3)$$

wobei r_0 die asymptotische Fluoreszenzzählrate für $P \rightarrow \infty$ ist, $P_{\text{Sätt}}$ die Sättigungsleistung, und αP eine Hintergrundfluoreszenz. Diese Funktion beschreibt das Sättigungsverhalten einer Menge identischer nichtresonant angeregter Zwei-Niveau-Systeme mit einem Hintergrund, der linear von der Anregungsleistung abhängt. Der Parameter r_0 ist proportional zu dem Produkt aus der Anzahl der Zwei-Niveau-Systeme und der Übergangsrate vom angeregten Zustand zum Grundzustand. Die Sättigungsleistung $P_{\text{Sätt}}$ ist proportional zu dieser Übergangsrate. Weil die Ausdehnung des X_{694} -Zentrums kleiner als die Strahltaile der Gauß-Mode des Anregungslasers am Fokus ist, kann die Anregungsleistung für alle fluo-

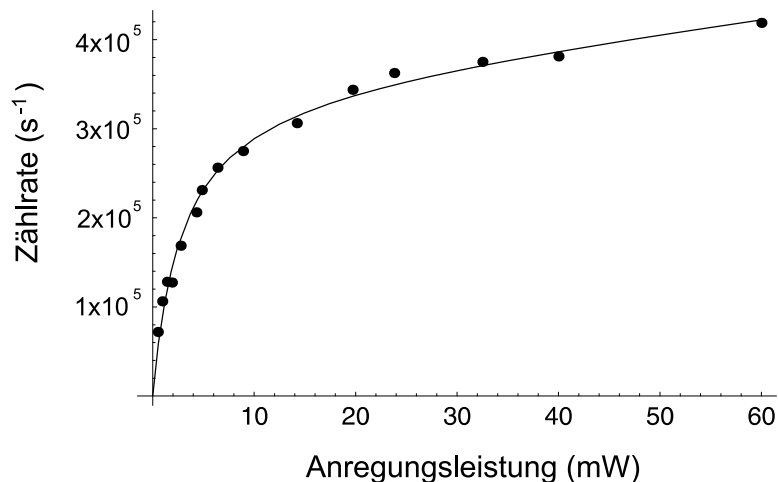


Abbildung 4.10: Untersuchung des Sättigungsverhaltens eines X_{694} -Zentrums, und die angepasste theoretische Funktion aus Gleichung (4.3).

reszierende Zentren als gleich angenommen werden. Deswegen beschreibt diese theoretische Funktion auch die hier gemessenen Daten

Wenn die X_{694} -Zentren Materialeinschlüsse sind, ist zu erwarten, dass ihre Größen variieren. Um dies zu überprüfen wurden Lebensdauer- und Sättigungsmessungen für drei verschiedene Zentren unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde auf die Spektren verzichtet, damit die durch Umstecken der Glasfaser verursachten Änderungen des Aufbaus vermieden werden können. Aus den vielen vorangegangenen Messungen ist bekannt, dass es mit dem grünen Anregungslaser nur zwei Sorten fluoreszierender Zentren innerhalb eines Ib-Diamanten zu detektieren gibt, NV-Zentren und X_{694} -Zentren. Diese lassen sich für die Identifikation einfach durch die Intensität des Fluoreszenzlichts voneinander unterscheiden. Die durch Anpassung gewonnenen Parameter für drei verschiedene X_{694} -Zentren sind in der folgenden Tabelle eingetragen:

	Zentrum 1	Zentrum 2	Zentrum 3
r_0	$(1,03 \pm 0,049) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$(6,2 \pm 0,26) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$(3,5 \pm 0,17) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$P_{Sätt}$	$1,74 \pm 0,23 \text{ mW}$	$2,45 \pm 0,26 \text{ mW}$	$2,85 \pm 0,33 \text{ mW}$
τ_1	$14,2 \pm 0,54 \text{ }\mu\text{s}$	$18,2 \pm 0,89 \text{ }\mu\text{s}$	$15,3 \pm 0,40 \text{ }\mu\text{s}$
τ_2	$75,5 \pm 1,83 \text{ }\mu\text{s}$	$97,5 \pm 5,45 \text{ }\mu\text{s}$	$86,7 \pm 1,42 \text{ }\mu\text{s}$

Die Daten zeigen, dass die X_{694} -Zentren durchaus verschiedene Anzahlen fluoreszierender Zentren enthalten können. Aber weil sie nur sehr selten vorkommen, konnten in dieser Arbeit keine Daten weiterer solcher Zentren gesammelt werden. Aus den vorliegenden Daten ist keine Gesetzmäßigkeit zwischen der Lebensdauer und der Anzahl der fluoreszierenden Zentren zu erkennen.

4.1.3 Schlussfolgerung und Diskussion

Das Spektrum eines X_{649} -Zentrums zeigt Ähnlichkeit mit dem von Rubin. Die Lebensdauerermessungen liefern zwei Zeitkonstanten für den Zerfall der angeregten Zustände, die im Bereich zwischen $10 \mu\text{s}$ und $100 \mu\text{s}$ liegen. Außerdem ist die Intensität des Fluoreszenzlichts eines X_{694} -Zentrums bei Sättigung bekannt. Die Daten erlauben eine Abschätzung der Anzahl der Emittoren des Fluoreszenzlichts. Die von der APD gemessene Zählrate des Fluoreszenzlichts bei Sättigung kann wie folgt berechnet werden:

$$C_{\text{Sätt}} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 N}{\tau}, \quad (4.4)$$

wobei γ_1 die Aufsammeleffizienz des konfokalen Mikroskops ist, γ_2 die Detektionseffizienz der APD, N die Anzahl der fluoreszierenden Zwei-Niveau-Systeme, und τ die Lebensdauer des angeregten Zustands. Wenn das X_{694} -Zentrum als ein System mehrerer Emittoren mit einer Zerfallszeitkonstante von ca. $50 \mu\text{s}$ betrachtet wird, bleiben in Gleichung (4.4) nur γ_1 und γ_2 unbekannt. Diese können aber aus den bekannten Daten der einzelnen NV-Zentren, die Information über $\gamma_1 \gamma_2$ enthalten, ermittelt werden. Dieser Vorgang ist berechtigt, weil das X_{694} -Zentrum eine kleinere Ausdehnung hat als die Strahltaile der zur Anregung bzw. Aufsammlung benutzten Gaußschen Mode. Wenn das Zentrum in Mitte des Fokuses des Anregungslasers sitzt, werden die Zwei-Niveau-Systeme näherungsweise mit der gleichen Intensität angeregt, und ihr Fluoreszenzlicht wird mit der fast gleichen Effizienz gesammelt. Die Zählrate eines X_{694} -Zentrums bei Sättigung ist ca. 70 mal höher als die eines einzelnen NV-Zentrums, und die Lebensdauer des angeregten Zustands ist ca. 4000 mal länger als die eines einzelnen NV-Zentrums. Damit lässt sich die Anzahl von Emittoren in einem X_{694} -Zentrum auf ca. $2,8 \times 10^5$ abschätzen. Angenommen, es handelt sich bei dem Zentrum um einen Rubinwürfel mit der Kantenlänge l und einer Cr^{3+} -Konzentration von $1,58 \times 10^{19}$ Ionen/ cm^3 , die in den normalerweise in Rubinlaser verwendeten Kristallen vorkommt [39], so ergibt sich eine Kantenlänge l von 260 nm. Das ist konsistent mit der auflösungsbegrenzten Größe auf dem Scan in der xy-Ebene. Die größte Unsicherheit in dieser Abschätzung liegt in der Lebensdauer τ des X_{694} -Zentrums, aber die Anzahl der Emittoren hängt linear von dieser Größe ab, und damit l nur von der dritten Wurzel aus τ . Deswegen ist die Abschätzung ausreichend.

Es kann als sichere Schlussfolgerung betrachtet werden, dass es sich bei den X_{694} -Zentren um im Ib-Diamant eingeschlossenen Rubinnanokristalle handelt, weil sie aus vielen in einem kleinen Volumen konzentrierten Emittoren bestehen, und die Emittoren fast gleiche Spektrallinien und Dichte wie die Cr^{3+} -Ionen in normalem Rubin besitzen. Die Rubinnanokristalle werden wahrscheinlich bei der Herstellung in den Diamanten eingeschlossen, aber aus Mangel von Kenntnissen über den genauen Herstellungsprozess kann die Frage, wie dieser Einschluss vonstatten geht, nicht beantwortet werden.

Eine andere Frage ist, wie die Änderung des Spektrums der Rubinkristalle im Diamant gegenüber aus dem Saphirfenster gemessenen Spektrum zustand kommt. Die Linienbreite und die Form der beiden Fluoreszenzlinien werden durch zwei Mechanismen bestimmt. Eine inhomogene Verbreiterung wird durch die zufälligen mechanischen Spannungen in dem

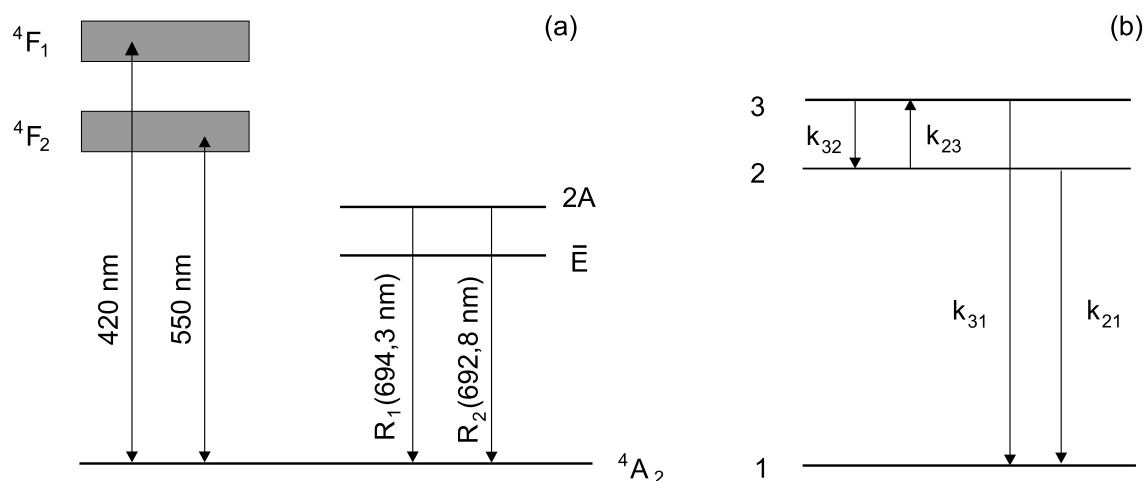


Abbildung 4.11: Vereinfachtes Termschema von Rubin [39] (a) und Drei-Niveau-Schema für den Zerfallsprozess (b).

Kristall verursacht, und ist nicht von der Temperatur abhängig. Eine homogene Verbreiterung kommt durch die Ramanstreuungen der Phononen zustande, ist aber nur bei höherer Temperatur wichtig [41]. Die beobachtete lorentzförmige Verbreiterung deutet auf eine inhomogene Verbreiterung hin. Da die Rubinnanokristalle von Diamant umgeben sind, sind sie zusätzlich durch den Diamant verursachten mechanischen Spannungen ausgesetzt, wobei die Cr^{3+} -Ionen im Inneren eines Rubinnanokristalls sicher andere mechanische Spannungen erfahren als die, die in dem Übergangsbereich von Rubin zum Diamant sitzen. Dadurch kann es zur Verbreiterung der Linien kommen.

Die Position der beiden Spektrallinien von Rubin ist druckabhängig, weshalb Rubinkristalle auch zur Druckmessung verwendet werden [14]. Bis zu einem Druck von 195 kbar hängt die Rotverschiebung $\Delta\lambda$ der R_1 -Linie bei 25°C linear vom Druck ab. Die Relation ist [35]:

$$P = 2,746 \times \Delta\lambda, \quad (4.5)$$

wobei P der Druck in kbar ist, und $\Delta\lambda$ in Å gemessen wird. Aus den in §4.1.1 ermittelten Wellenlänge der R_1 -Linie der Rubinnanokristalle und des Saphirfensters ergibt sich eine Verschiebung $\Delta\lambda$ von 0,43 Å. Gleichung (4.5) liefert dafür einen Druck von 1,18 kbar. Das deutet darauf hin, dass die Rubinnanokristalle nicht all zu klein sein können. Wenn die Nanokristalle so klein wären, dass sie eine Art Gitterfehler darstellen, müsste der durch die Gitterverzerrung hervorgerufene Druck viel größer sein. Die Rubinnanokristalle im Ib-Diamant haben wohl eine eigenständige Gitterstruktur, und das Diamantgitter wächst um sie herum. Dies ist mit einer räumlichen Ausdehnung der Rubinkristalle von ca. 260 nm kompatibel.

Um die Frage zu beantworten, warum beim Zerfall der angeregten Zustände zwei Zeitkonstanten beobachtet werden, müssen die Energieniveaus genauer betrachtet werden. In Abbildung 4.11 sind die für diese Überlegungen interessanten Energieniveaus von Rubin dargestellt. Die Namen der Energieniveaus stammen aus der Gruppentheorie, auf die hier

nicht weiter eingegangen wird. Elektronen im Grundzustand 4A_2 können in zwei breite Bänder 4F_1 und 4F_2 angeregt werden, und in unserem Fall ist das 4F_2 Band mit einer zentralen Wellenlänge von 550 nm entscheidend. Die beiden Bänder sind durch sehr schnelle strahlungslose Prozesse (in Größenordnung von Pikosekunden) mit den Niveaus $2A$ und \bar{E} verbunden. Weil die Quantenzahl des Gesamtpins dieser beiden Niveaus $1/2$ beträgt, ist ein elektrischer Dipolübergang in den Grundzustand mit einer Quantenzahl des Gesamtpins von $3/2$ verboten. Deswegen geht der Zerfall aus diesen beiden Zuständen sehr langsam vonstatten. Der Zerfall ist mit der Emission eines Photons verbunden, und macht die zwei Linien R_1 und R_2 im Fluoreszenzspektrum aus [39].

Zum Zeitpunkt Null ist der Anregungslaser ausgeschaltet, und wegen des schnellen Zerfalls aus dem höher liegenden Energieband landet man praktisch sofort in einem Drei-Niveau-System, wie in Abbildung 4.11 (b) gezeigt. Die Übergangsraten sind durch k_{ij} gegeben. Die Cr^{3+} -Ionen haben einen Wirkungsquerschnitt von $2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ für die stimulierte Emission bei Zimmertemperatur [39], womit sich ein Photon des Fluoreszenzlichts in Rubin mit typischer Konzentration von Cr^{3+} -Ionen im Schnitt 2,5 cm weit bewegen muss, bevor es eine stimulierte Emission induziert. Also ist stimulierte Emission in den Rubinnanokristallen völlig vernachlässigbar. Die Übergänge zwischen den beiden angeregten Niveaus werden durch Wechselwirkung mit Phononen ermöglicht. Damit lässt sich nun die Ratengleichung aufstellen:

$$\dot{n}_3 = -(k_{31} + k_{32})n_3 + k_{23}n_2 \quad (4.6)$$

$$\dot{n}_2 = -(k_{21} + k_{23})n_2 + k_{32}n_3 \quad (4.7)$$

$$\dot{n}_1 = -\dot{n}_2 - \dot{n}_3 \quad (4.8)$$

wobei n_1 , n_2 und n_3 die jeweiligen Populationen der Energieniveaus sind. Die Lösungen dieses Differentialgleichungssystems sind:

$$n_2(t) = \frac{\frac{1}{\tau_1} - \frac{5}{2}k_{32} - k_{31}}{\sqrt{\Delta}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{(k_{31} + k_{32} - \frac{1}{\tau_2})c_1 + k_{32}c_2}{\sqrt{\Delta}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.9)$$

$$n_3(t) = \frac{\frac{1}{\tau_1} - \frac{5}{2}k_{23} - k_{21}}{\sqrt{\Delta}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{(k_{21} + k_{23} - \frac{1}{\tau_2})c_1 + k_{23}c_2}{\sqrt{\Delta}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.10)$$

wobei c_1 und c_2 zwei Konstanten sind, die durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden können, und es gilt:

$$\Delta = (k_{21} + k_{23} + k_{31} + k_{32})^2 - 4(k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31} + k_{32}k_{21}) \quad (4.11)$$

und

$$\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{k_{21} + k_{23} + k_{31} + k_{32} \pm \sqrt{\Delta}}{2} \quad (4.12)$$

In den Populationen der Energieniveaus 3 bzw. 2 tauchen dabei zwei Zeitkonstanten auf. Weil die Rate der spontanen Emission proportional zur Population des angeregten Zustands ist, werden auch zwei Zeitkonstanten in der Lebensdaueremessung beobachtet. Die Übergangszeit zwischen den beiden angeregten Niveaus liegt im Mikrosekundenbereich [34],

deswegen gilt für das Fluoreszenzlicht aus dem Saphirfenster $k_{23}, k_{32} \gg k_{31}, k_{21}$, dadurch können die Ausdrücke für die beiden Zeitkonstanten vereinfacht werden:

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{23} + k_{32} \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{k_{21} + k_{31}}{2}. \quad (4.13)$$

Es ergibt sich dabei ein sehr schneller und ein viel langsamerer Zerfall, wie auch in der Lebensdauerermessung zu sehen ist. Allerdings werden für die im Ib-Diamant eingeschlossenen Rubinnanokristalle die Übergangsraten aus den angeregten Zuständen in den Grundzustand auf unbekannte Weise vergrößert, und sind dann vergleichbar mit den Übergangsraten zwischen den beiden angeregten Zuständen. Damit entstehen zwei Zeitkonstanten der gleichen Größenordnung, wie die Messergebnisse in §4.1.2 gezeigt haben.

Aber wieso nimmt die Lebensdauer der angeregten Zustände der Rubinnanokristalle im Ib-Diamant ab? Über die Antwort dieser Frage kann hier nur spekuliert werden. Die Lebensdauer der Zustände wird von vielen Faktoren beeinflusst, von denen hier nur einige diskutiert werden.

Der erste ist der mechanische Druck der Diamantumgebung. Leider steigt die Lebensdauer linear mit dem mechanischen Druck an [37]. Also kann dadurch die kürzere Lebensdauer nicht erklärt werden. Allerdings beträgt die Steigung der Lebensdauer-Druck-Kurve nur 0,22 ms/Gpa, weshalb der Druck von ca. 1 kbar auf den Rubinnanokristallen nur eine kleine Verlängerung der Lebensdauer zur Folge hat.

Weil die Nanokristalle eine wesentlich kleinere Ausdehnung als die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts besitzen, können die Cr^{3+} -Ionen als Emitter in einer dielektrischen Umgebung aus Diamant betrachtet werden. Dabei tritt ein QED-Effekt in Erscheinung. Die Lebensdauer wird um einen Faktor n_d/n_r verkleinert, wobei n_d der Brechungsindex von Diamant, und n_r der Brechungsindex von Rubin ist [31]. Mit $n_d = 2,41$ und $n_r = 1,76$ ergibt sich ein Faktor von 1,37. Auch wenn dieser Effekt die Lebensdauer verkleinert, kann er das beobachtete Phänomen nicht erklären.

Für die Rubinnanokristalle im Diamant ist ihr Kristallgitter direkt mit dem Gitter von Diamant verbunden, wodurch auch die Schwingungen beider Gitter gekoppelt sind. Es ist zu erwarten, dass dadurch zusätzliche Phononenmoden im Rubinnanokristall entstehen. Durch Wechselwirkungen zwischen Cr^{3+} -Ionen und den zusätzlichen Phononen kann es zur Reduzierung der Lebensdauer ihrer angeregten Zustände kommen. Aber weil keine Experimente durchgeführt wurden, um zu überprüfen, wie sich das Phononenspektrum in den Rubinnanokristallen ändert, und wie die Wechselwirkungen zwischen Phononen und Cr^{3+} -Ionen stattfinden, bleibt dies nur Spekulation.

4.2 SiV in CVD-Diamanten

Das Ziel dieser Arbeit ist der Bau einer Einzelphotonenquelle. Die Rubinnanokristalle im Ib-Diamant kommen dafür nicht in Frage, weil sie viele Emitter enthalten. Also müssen neue Farbzentren gesucht werden. Wie in §2.4.2 schon erwähnt, existieren im Diamant viele verschiedene Farbzentren, wobei das SiV-Zentrum besonders interessant für unsere Zwecke

ist. In diesem Absatz wird der Versuch beschrieben, die optisch auflösbaren einzelnen SiV-Zentren in CVD-Diamanten zu finden.

4.2.1 Eigenschaften des SiV-Zentrums

Das SiV-Zentrum kommt in natürlichen Diamanten nicht vor. 1981 wurde erstmals eine scharfe Linie bei 1,68 eV bei CL-Spektroskopie² der mit Si-Ionen implantierten Diamanten beobachtet [40]. Die quadratische Abhängigkeit der Intensität dieser CL-Linie von der Ionendosis hat zu der Hypothese geführt, dass bei der Ionenimplantation eine Art Si₂-Farbzentrum entsteht. Aber während der Ionenimplantation entstehen auch andere Defekte, wobei die neutralen Fehlstellen eine ZPL bei einer ähnlichen Wellenlänge besitzen, und für Verwechslungen gesorgt haben. Erst 1995 wurde die ZPL dieses Zentrums bei tiefen Temperaturen in 12 Linien aufgelöst [7], die drei ähnliche Gruppen mit je 4 Linien bilden. Dabei ergab sich, dass die relativen Stärken der optischen Absorption der drei Gruppen den Verhältnissen der Häufigkeiten entsprechen, mit denen die drei Isotope von Silizium (²⁸Si, ²⁹Si, und ³⁰Si) in der Natur vorkommen. Dadurch erhält man den Beweis, dass dieses Farbzentrum mit einer ZPL bei 738 nm Si-Atome enthalten. Die Tatsache, dass Diamanten mit Si-Verunreinigung diese Fluoreszenzlinie erst zeigen, nachdem sie mit Elektronen bestrahlt

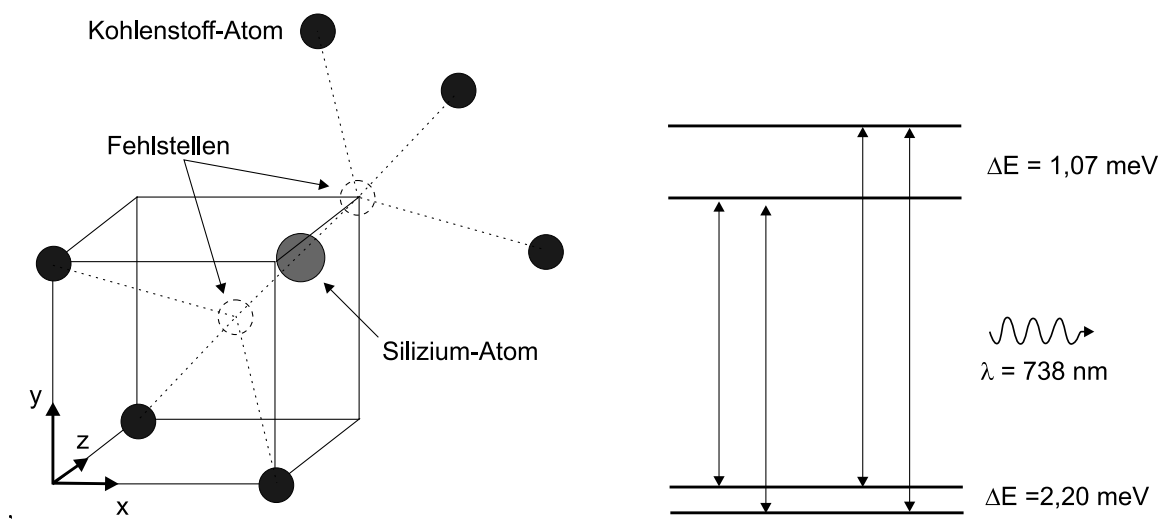


Abbildung 4.12: Theoretisches Modell (a) und Energieniveaus (b) des SiV-Zentrums.

und anschließend bei über 600°C ausgeheizt wurden, deutet auf eine Beteiligung von Fehlstellen an diesem Zentrum hin. Aufgrund der vier Linien innerhalb einer Gruppe wurde das in Abbildung 4.12 dargestellte Energieschema vorgeschlagen. Aber die wirkliche Konfiguration dieses Zentrums ist bislang nicht klar. Polarisierete Lumineszenzmessungen haben gezeigt, dass das Zentrum eine $\langle 110 \rangle$ -Symmetrieachse besitzt [5]. Theoretische Berechnungen haben ein Modell mit einem Si-Atom und einer benachbarten Fehlstelle vorgeschlagen

²Eine oft benutzte Methode um die Farbzentren in Diamant zu untersuchen, wobei die Farbzentren mit beschleunigten Elektronen angeregt werden (Engl. CathodoLuminescence).

[15]. Dabei ist es für das Si-Atom energetisch ungünstig, auf dem Gitterplatz des Kohlenstoffatoms zu sitzen, so dass es auf einem Zwischengitterplatz zu liegen kommt. Dadurch entsteht eine Konfiguration, in der ein Si-Atom im Zentrum von einer Art „Doppelfehlstelle“ sitzt, wie in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. Das Modell ist in der Lage, die Duplettstruktur des Grund- und des angeregten Zustands zu erklären, und liefert auch einen theoretischen Wert für die Übergangsenergie, der nah an der in Experimenten beobachteten Energie liegt. Im Übrigen sagt das Modell auch eine hohe Stabilität und eine Lebensdauer des angeregten Zustands von 3 ns voraus, was durch Messungen bestätigt wurde. Die CL-Messungen bei hoher Temperatur haben gezeigt, dass SiV-Zentren bis zu 1350°C stabil bleiben [36]. Die Lebensdauermessungen anhand des Fluoreszenzlichts dieser Zentren in CVD-Diamanten liefern Lebensdauern von 1 bis 4 ns bei verschiedenen Temperaturen und Diamantqualitäten [38]. Aus diesem Grund wird das Modell als richtig betrachtet, und in dieser Arbeit wird für dieses Zentrum die Bezeichnung „SiV“ verwendet.

Für die Anwendung als Einzelphotonenquelle sind das Fluoreszenzspektrum und die Rate des Strahlungsübergangs von Interesse. Weil die Aufspaltungen des Grund- und des angeregten Zustands sehr klein sind, sind diese feinen Strukturen bei Zimmertemperatur nicht zu beobachten. In der theoretischen Konfiguration hat das Si-Atom keine direkte Bindung an das Diamantgitter. Somit koppelt das Zentrum nur schwach an die Phononen im Diamant. Das resultiert in einem Fluoreszenzspektrum, das bei Zimmertemperatur aus einer scharfen ZPL mit einer Breite von unter 10 nm und einem sehr schwachen, vibronischen Seitenband besteht. Im Gegensatz dazu besitzen die meisten anderen Farbzentren breitbandige Fluoreszenzspektren. Die Lebensdauer des angeregten Zustands von unter 4 ns ist ebenfalls ungewöhnlich kurz. Die bekannten Daten vieler anderer Farbzentren sind wesentlich grösser, z.B. beim NV-Zentrum beträgt sie 13 ns. Das relativ schmale Fluoreszenzspektrum bei Zimmertemperatur und die kurze Lebensdauer machen das SiV-Zentrum zu einem guten Kandidat für eine Einzelphotonenquelle.

4.2.2 Untersuchung von CVD-Diamanten

Beim Herstellungsprozess von CVD-Diamanten kommen Si-Atome auf verschiedenen Weisen als Verunreinigung in die Diamanten, z.B. aus dem Si-Substrat, auf dem die Diamanten gewachsen sind, oder aus dem Quarzfenster des Reaktors. Dadurch lässt sich das Fluoreszenzlicht von SiV-Zentren in CVD-Diamanten oft detektieren. Christoph Braig hat in seiner Diplomarbeit die CVD-Fenster optischer Qualität aus Freiburg untersucht [4], und ist zu dem Schluss gekommen, dass die Dichte der SiV-Zentren in solchen Fenstern weit über dem Wert liegt, bei dem Einzeldefektspektroskopie möglich ist. Aber in dem Fall, in dem die Si-Atome durch Diffusion vom Substrat in den Diamant eingetreten sind, nimmt die Konzentration der Si-Verunreinigungen mit größerer Tiefe schnell ab. Dadurch ist zu erwarten, dass in dickeren Proben eine geringere Intensität der SiV-Linie an der Wachstumsseite zu detektieren ist. Deswegen wurde eine 1 mm dicke Probe aus Freiburg untersucht. (die vorher untersuchten Proben hatten alle eine Dicke von nur 0,25 mm.)

Weil die Probe zu dick ist um einen vollständigen Scan in z-Richtung aufzunehmen, wird eine Oberfläche der Probe markiert, und anschließend die Regionen nahe der jewei-

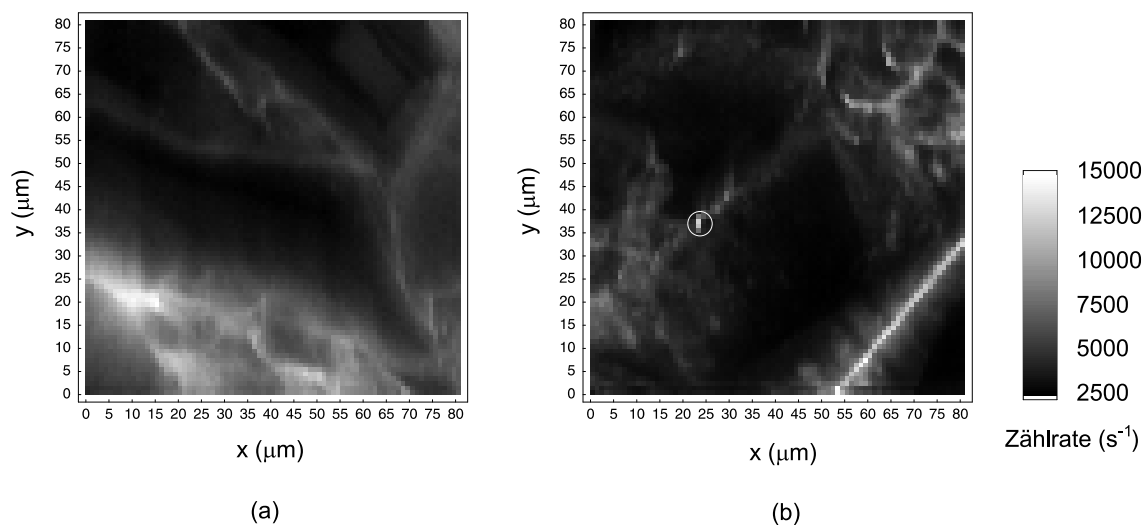


Abbildung 4.13: Fluoreszenzmessungen in der xy-Ebene, jeweils an einer Stelle in der Nähe einer der beiden Oberfläche des CVD-Fensters.

ligen Oberfläche separat untersucht. Dabei kommt der grüne Laser zum Einsatz. Zwei Messungen in der xy-Ebene, die jeweils nahe an einer Oberfläche aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.13 dargestellt, wobei keine signifikanten Unterschiede der Stärke der Fluoreszenz in den hellen Regionen zu erkennen sind. Es ist anzunehmen, dass die hellen Streifen auf den Scans den Korngrenzen des polykristallinen Diamanten entsprechen [4]. An der auf einem Scan gekennzeichneten Stelle wird das in Abbildung 4.14 dargestellte Spektrum aufgenommen, auf dem die ZPL des SiV-Zentrum bei 738 nm deutlich zu sehen ist. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der hellen Streifen ist nicht zu erwarten, dort einzelne SiV-Zentren optisch aufzulösen. Außerdem werfen die Messungen auch die Frage

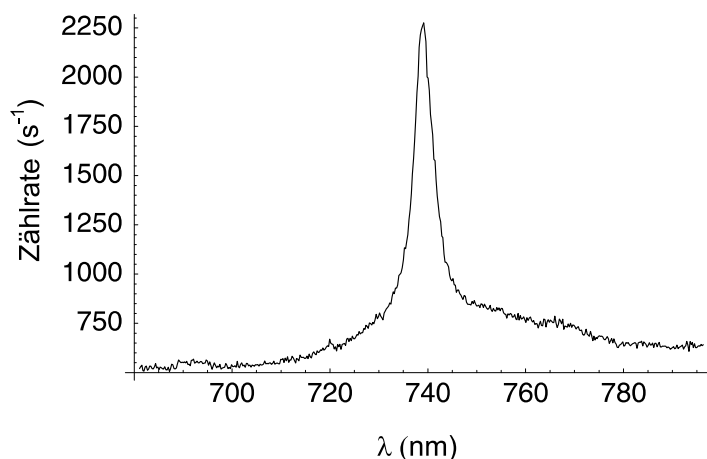


Abbildung 4.14: Spektrum, aufgenommen an der in Abbildung 4.13 (b) gekennzeichneten Stelle.

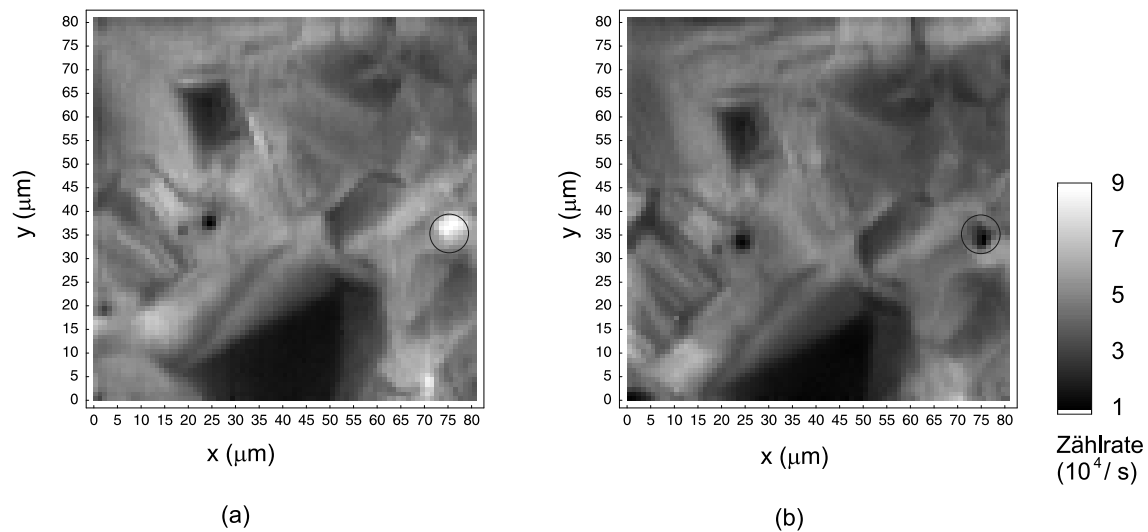


Abbildung 4.15: Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene des CVD-Fensters nach UV-Bestrahlung (a). Die Messung wurde nach ca. 20 Minuten an der gleichen Stelle wiederholt (b) mit geringerer Fluoreszenzintensität.

auf, warum sich die SiV-Zentren an den Korngrenzen konzentrieren.

Es wurde beobachtet, dass die Stärke der Fluoreszenz durch UV-Bestrahlung der Probe erhöht wird [19]. Der Versuch wurde auch hier durchgeführt. Dabei wurde die gesamte Probe mit einem Laser der Wellenlänge 351 nm eine Stunde lang bestrahlt. Danach zeigt eine Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene eine homogene Fluoreszenz über eine große Fläche (siehe Abbildung 4.15 (a)), und die vorherige Struktur entlang den Korngrenzen ist nicht mehr zu finden. Die Intensität des Fluoreszenzlichts steigt nach der UV-Bestrahlung auch ca. um das 10-fache. An der mit dem Kreis gekennzeichneten Stelle wurde das in Abbildung 4.16 dargestellte Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum zeigt, dass das Fluoreszenzlicht von SiV-Zentren stammt. Die Aufnahme hat ca. 20 Minuten gedauert, und danach wurde dann wieder eine Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene an derselben Position durchgeführt. Dieser in Abbildung 4.15 (b) dargestellte Scan zeigt, dass die Stärke der Fluoreszenz überall abgenommen hat. Noch interessanter ist die Stelle, an der das Spektrum aufgenommen wurde. Sie ist in der späteren Messung nur noch als dunkler Punkt zu sehen.

4.2.3 Schlussfolgerung und Diskussion

Die Fluoreszenzlinie des SiV-Zentrums lässt sich auf beiden Seiten des CVD-Fensters mit gleicher Stärke detektieren. Also ist keine Abnahme der Dichte der SiV-Zentren mit Entfernung von der Substratseite zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass auch andere Quellen als das Si-Substrat für die Si-Verunreinigung dieser CVD-Fenster verantwortlich sind.

Aus den Fluoreszenzmessungen in der xy-Ebene nach der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht kann man schließen, dass eine homogene Verteilung der SiV-Zentren über die

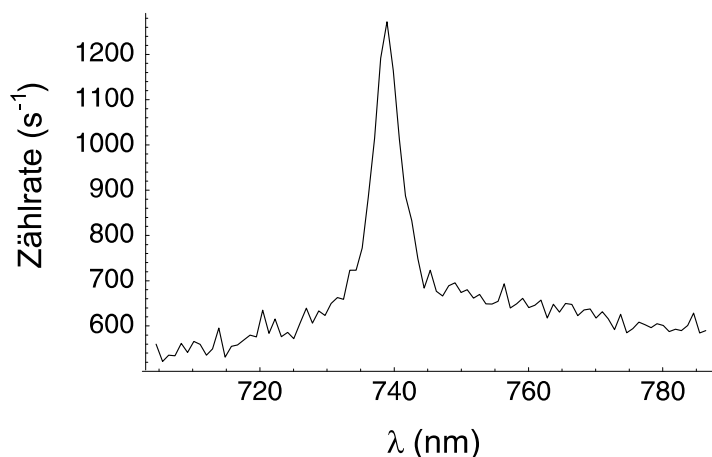


Abbildung 4.16: Spektrum, an der in Abbildung 4.15 gekennzeichneten Stelle aufgenommen.

ganze Probe existiert, aber nur die Zentren, die sich auf den Korngrenzen befinden, schon vor der UV-Bestrahlung fluoreszieren. Nach der UV-Bestrahlung werden alle Zentren aktiviert, und eine homogene, starke Fluoreszenz kann überall in der Probe beobachtet werden. Allerdings klingt diese Fluoreszenz allmählich ab. Die Tatsache, dass es fluoreszierende und nichtfluoreszierende SiV-Zentren gibt, deutet auf verschiedene Ladungszustände desselben Farbzentrums hin. Dieses Phänomen kann anhand des in Abbildung 4.17 dargestellten Energiediagramms erklärt werden [20].

Das fluoreszierende SiV-Zentrum ist negativ geladen, und liegt ca. 2,1 eV unterhalb des Leitungsbands. Dagegen ist das nichtfluoreszierende SiV-Zentrum neutral, und liegt ca. 3 eV unterhalb des Leitungsbands [20]. Wenn das Fermi-Niveau im Diamant höher liegt als der negativ geladene Zustand, dann ist dieser Zustand nach der Fermi-Dirac-Statistik fast immer besetzt, wodurch ein stabil fluoreszierendes SiV-Zentrum entsteht. Wenn dagegen das Fermi-Niveau unterhalb des neutralen Zustands liegt, können die SiV-Zentren kaum Elektronen festhalten, weil sie immer in die niedrigeren Energiezustände relaxieren können. Dieses Verhalten wurde schon bei den NV-Zentren beobachtet [30]. Die für die Einzelphotonenquelle benutzten NV-Zentren sind ebenfalls negativ geladen, und besitzen eine ZPL bei 638 nm. In Ib-Diamanten, die viele einzelne Stickstoffatome als Donatoren enthalten, liegt das Fermi-Niveau nahe am Leitungsband, wodurch die NV-Zentren in Ib-Diamanten fast alle negativ geladen sind. Aber nach Neutronen-Bestrahlung mit hoher Dosis nimmt die Absorption mit der ZPL bei 638 nm in Ib-Diamanten ab, und dagegen kommt es zu einer neuen Absorption mit einer ZPL bei 575 nm. Diese neue Absorption wird dem neutralen Zustand des NV-Zentrums zugeschrieben. Weil die bei Neutronen-Bestrahlung entstehenden Fehlstellen näher zum Valenzband in der Bandlücke sitzen, werden sie eher negativ aufgeladen. Dadurch wandert das Fermi-Niveau zu dem Valenzband, und der Ladungszustand der NV-Zentren wird geändert.

In unserer Probe sind die SiV-Zentren in der Tat homogen verteilt. Nur wegen der hohen Lage des Fermi-Niveaus an den Korngrenzen können dort viele SiV-Zentren fluo-

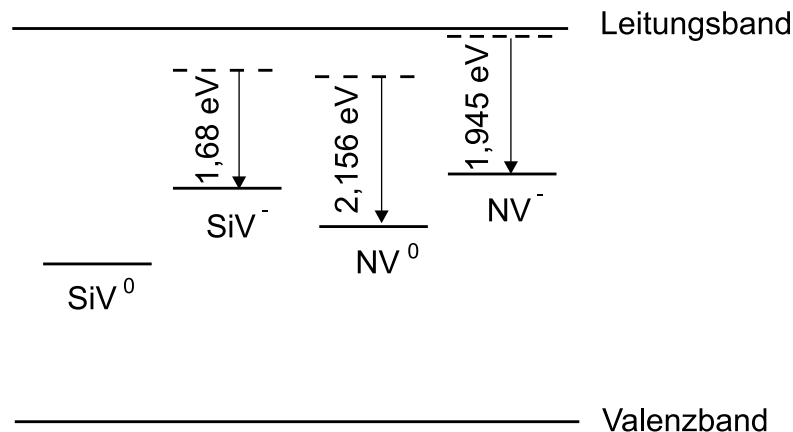


Abbildung 4.17: Energiediagramm der verschiedenen Ladungszustände des SiV-Zentrums bzw. des NV-Zentrums in der Bandlücke des Diamantgitters.

reszieren. Die UV-Bestrahlung regt die Elektronen vom Valenzband zu den SiV-Zentren an, wodurch fast alle SiV-Zentren negativ aufgeladen werden. Deswegen kann nach der UV-Bestrahlung eine homogene, wesentlich höhere Fluoreszenz beobachtet werden. Allerdings sind die dadurch entstehenden negativ geladenen SiV-Zentren nicht stabil. Wenn die Elektronen wieder in das Valenzband relaxieren, hören diese SiV-Zentren auf zu fluoreszieren. Wenn dabei der Anregungslaser des konfokalen Mikroskops auf die Zentren fokussiert ist, wird dieser Prozess beschleunigt, weil dadurch die Elektronen oft zwischen Grund- und angeregtem Zustand oszillieren, und die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass die SiV-Zentren in den neutralen Zustand übergehen.

Diese Messungen zeigen, dass SiV-Zentren in CVD-Diamanten nicht für die Anwendung als Einzelphotonenquelle geeignet sind. Zum einen lässt sich ihre Dichte nicht kontrollieren. Sie ist von den Bedingungen beim Herstellungsprozess bestimmt, auf die wir keinen direkten Zugriff haben. Oft gibt es zu viele SiV-Zentren in CVD-Diamanten um sie einzeln optisch aufgelöst zu detektieren. Zum anderen sind die SiV-Zentren nicht unbedingt stabil wegen der komplizierten Lage des Fermi-Niveaus im CVD-Diamant, und eine effektive Kontrolle des Fermi-Niveaus steht nicht zur Verfügung. Aus diesen Gründen wurden die CVD-Diamanten nicht weiter untersucht.

4.3 Si-Ionenimplantation vom Diamant

Nachdem der Versuch mit CVD-Diamanten gescheitert ist, muss ein neuer Weg beschritten werden. Wie in §2.4 schon erwähnt wurde, ist die Ionenimplantation die einzige Methode um Diamanten nach ihrem Herstellungsprozess noch effektiv zu dotieren. Außerdem ist die Ionenimplantation auch eine sehr gut entwickelte Technologie. Die Homogenität des Ionenstrahls, die Dosis und die Energie der Ionen können mit großer Genauigkeit kontrolliert werden. Damit lassen sich die Dichte und die Position der erzeugten SiV-Zentren gut kontrollieren.

4.3.1 Vorbereitung

Bevor die Diamanten mit Si-Ionen implantiert werden können, stehen viele Fragen offen. Mit welcher Energie und Dosis sollen die Diamanten implantiert werden? Bei welcher Temperatur und wie lange sollen die implantierten Diamanten ausgeheizt werden, damit SiV-Zentren in einem möglichst guten Diamantgitter erzeugt werden? Welche Typen von Diamant können implantiert werden, so dass die erzeugten SiV-Zentren negativ geladen bleiben und stabil fluoreszieren können?

Zuerst wird eine TRIM-Simulation für die Implantation von 10 MeV Si-Ionen in Diamant senkrecht zur Oberfläche durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

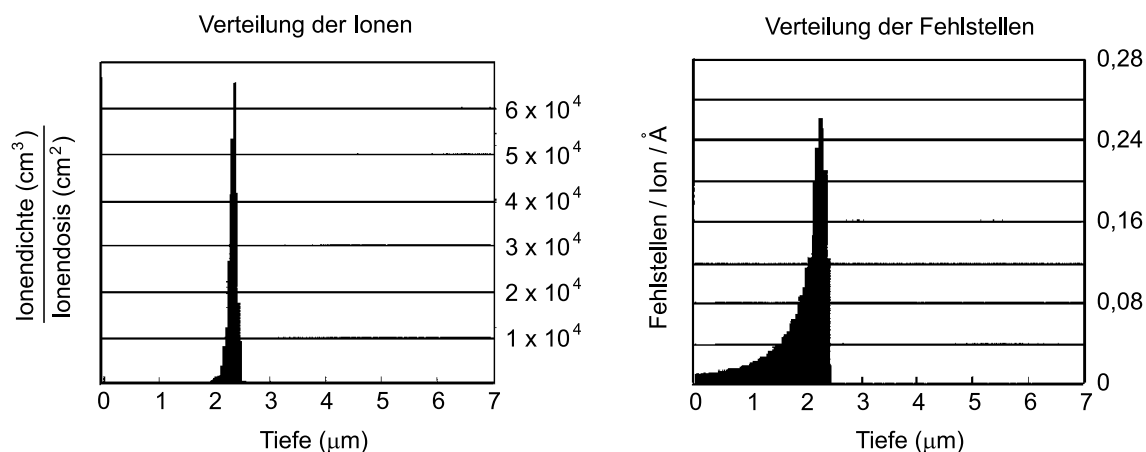


Abbildung 4.18: Verteilung der Ionen (a) und der Fehlstellen (b) in einer TRIM-Simulation der Implantation von 10 MeV Si-Ionen in den Diamant senkrecht zur Oberfläche.

stellt. Der Mittelwert der Eindringtiefe der Si-Ionen beträgt $2,3 \mu\text{m}$. Die Verteilung der Si-Ionen in der Richtung senkrecht zur Diamantoberfläche kann grob durch eine Gauß-Funktion mit einer vollen Halbwertsbreite von 164 nm beschrieben werden. Jedes Si-Ion induziert im Schnitt 1341 Fehlstellen auf seinem Weg im Diamant, und die Maxima der Fehlstellen- und Si-Ionendichte liegen ungefähr in der gleichen Tiefe. Da das verwendete konfokale Mikroskop in z -Richtung eine Auflösung von ca. $2,5 \mu\text{m}$ besitzt, kann diese Verteilung der Si-Ionen nicht aufgelöst werden. Weil sich bei den mit unserem Vakuumofen erreichbaren Temperaturen nur die Fehlstellen bewegen können, verteilen sich die erzeugten SiV-Zentren genauso wie die Si-Ionen. Also wird in dem konfokalen Mikroskop nur eine zweidimensionale Ebene aus den erzeugten SiV-Zentren beobachtet. Die Auflösung des konfokalen Mikroskop in x - und y -Richtung beträgt ca. 500 nm . Wenn die erzeugten SiV-Zentren einzeln aufgelöst werden, muss ihre mittlere Flächendichte unter $1 \mu\text{m}^{-2}$ liegen. In Si-Ionendosis übersetzt ergibt sich ein Wert von 10^8 cm^{-2} . Wenn man allerdings davon ausgeht, dass nicht jedes Si-Atom im Diamant ein SiV-Zentrum bildet, müssen höhere Dosen verwendet werden. Aus diesem Grund wurden Dosen zwischen 10^{10} und 10^{13} cm^{-2}

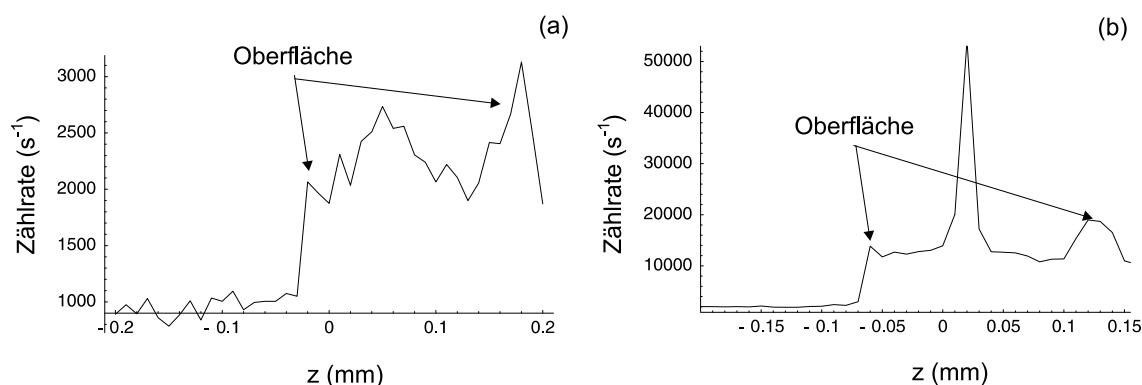


Abbildung 4.19: Scans in z-Richtung durch einen Ib- (a) und einen Iia-Diamant (b).

gewählt. Die Energie von 10 MeV wurde ausgewählt, weil bei großer Implantationstiefe das Diamantgitter auch bei höherer Fehlstellendichte wiederhergestellt werden kann [32].

In [7] wird berichtet, dass ein mit Elektronen bestrahlter Diamant, der Si-Verunreinigung enthält, am meisten Fluoreszenz der SiV-Zentren zeigt, wenn er eine halbe Stunde bei 800°C ausgeheizt wurde. Deswegen wurde zunächst eine thermische Behandlung bei 800°C gewählt, die jeweils für kurze Zeitintervalle von ca. 5 bis 20 Minuten dauert.

Im letzten Absatz wurde gezeigt, dass die SiV-Zentren nur stabil fluoreszieren können, wenn das Fermi-Niveau im Diamant höher liegt als das Energieniveau ihres negativ geladenen Zustands. In Ia-Diamanten liegt das Energieniveau der A-Form der Stickstoffatome-Aggregation 4 eV unterhalb des Leitungsbands [9]. Bei ihnen können keine Elektronen zu den SiV-Zentren gelangen. Außerdem verursachen die vielen fluoreszierenden Defekte mit N-Atomen einen hellen Hintergrund, der die Detektion der SiV-Zentren erschwert. Die Iib-Diamanten enthalten Bor-Atome, die Akzeptoren im Diamant darstellen, wodurch das Fermi-Niveau nahe dem Valenzband liegt. Das bedeutet, dass SiV-Zentren in Iib-Diamanten nicht negativ geladen bleiben und damit auch nicht stabil fluoreszieren können. Dagegen stellen die einzelnen N-Atome, die in Ib- und Iia-Diamanten vorhanden sind, die Donatoren im Diamant dar, die das Fermi-Niveau zum Leitungsband ziehen können. Deshalb fluoreszieren die einzelnen negativ geladenen NV-Zentren in Ib-Diamanten stabil. So kamen nur diese beiden Diamanttypen für die Ionenimplantation in Frage

Bevor die Ib- und Iia-Diamanten zur Ionenimplantation geschickt wurden, wurden sie zuerst untersucht. Abbildung 4.19 zeigt Scans in z-Richtung durch einen Ib-Diamanten und einen Iia-Diamanten. In dem Ib-Diamant wurde nur die Ramanstreuung detektiert. Der Iia-Diamant zeigt dagegen überall eine höhere Zählrate. Allerdings scheint die Hintergrundfluoreszenz in Iia-Diamanten ein sehr breites Spektrum zu besitzen, so dass auch bei längerer Integrationszeit in ihrem Spektrum keine Strukturen zu erkennen sind. In Abbildung 4.20 (a) ist ein Spektrum dieser Hintergrundfluoreszenz dargestellt. Deswegen stellt es auch keine Störung bei der Beobachtung des schmalen Spektrums der SiV-Zentren dar. Desweiteren beobachtet man sehr starke Fluoreszenz innerhalb einer Region des Iia-Diamanten, die in der xy-Ebene eine große Ausdehnung hat. Ein Spektrum aus dieser

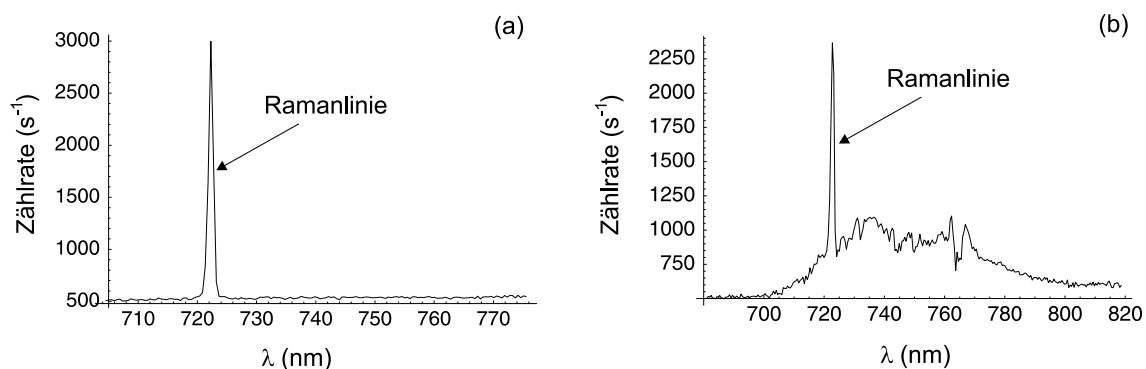


Abbildung 4.20: (a) Fluoreszenzspektrum der Hintergrundfluoreszenz und (b) der hellen Region aus dem Inneren eines IIA-Diamanten.

Region ist in Abbildung 4.20 (b) dargestellt. Es scheint mehrere ZPL zu besitzen, und deutet damit auf eine Beteiligung verschiedener Farbzentren hin. Aus Zeitgründen wurde kein Versuch unternommen, diese zu identifizieren. Da sich die erzeugten SiV-Zentren quasi auf der Oberfläche befinden, stört diese Fluoreszenz innerhalb des Diamanten nicht.

Die Oberfläche der Diamanten ist alles andere als frei von störender Fluoreszenz. Es existiert punktförmige Fluoreszenz auf der Oberfläche, deren Intensität schnell mit der Zeit abnimmt [4]. Aber es gibt auch stabile fluoreszierende Zentren. Eines davon wurde zwei Tage lang untersucht, und hat dabei kein Ausbleichen gezeigt. Eine Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene und ein Spektrum sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Messungen zeigen, dass die räumliche Ausdehnung dieses Zentrums unter dem Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops liegt. In dem Spektrum lässt sich keine ZPL erkennen. Diese wird möglicherweise von der Ramanlinie überdeckt, wodurch das Zentrum nicht identi-

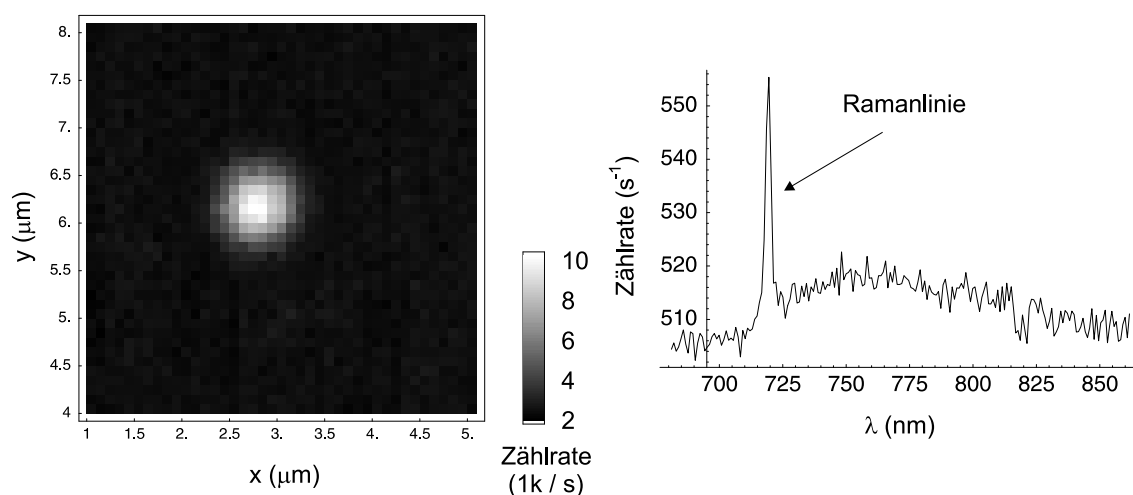


Abbildung 4.21: Fluoreszenzmessung in xy-Ebene und Spektrum eines unbekannten Zentrums auf einer Oberfläche eines Diamanten.

ziert werden kann. Um die störende Fluoreszenz zu vermeiden, wurde ein Interferenzfilter IF740 mit einem 10 nm breiten Transmissionsfenster um 740 nm vor einen der beiden Detektoren im HBT-Aufbau eingesetzt. Dieser Detektor kann fast nur das Fluoreszenzlicht aus SiV-Zentren messen. Der andere Detektor sieht dagegen all das Fluoreszenzlicht aus dem konfokalen Mikroskop. Durch den Vergleich der Zählraten der beiden Detektoren lässt sich das SiV-Zentrum leicht von anderen Zentren unterscheiden.

4.3.2 Ib Diamanten

Von den implantierten Ib-Diamanten wird zuerst die mit einer Ionendosis von 10^{13} cm^{-2} bestrahlte Probe untersucht. Dieser Diamant wurde 5 Minuten lang bei 800°C ausgeheizt. In Abbildung 4.22 sind Scans in z-Richtung dieses Diamanten vor und nach dem Heizen dargestellt. Abbildung 4.23 zeigt die Spektren, die jeweils vor und nach dem Heizen von der implantierten Oberfläche aufgenommen wurden.

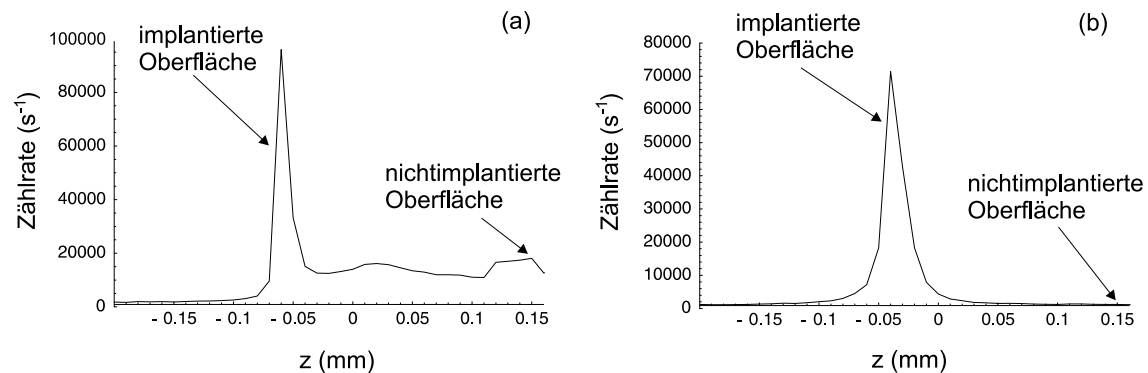


Abbildung 4.22: Scans in z-Richtung eines mit Si-Ionen implantierten Ib-Diamanten, aufgenommen vor dem Heizen und nach 5-minütigen Heizen bei 800°C (b).

Vor dem Heizen ist die implantierte Oberfläche schon deutlich von der nichtimplantierten Oberfläche zu unterscheiden, da sie wesentlich mehr Fluoreszenz zeigt. Im Spektrum des Fluoreszenzlichts der implantierten Oberfläche ist neben der Linie des Anregungslasers, die durch die Reflektion des Anregungslichts an der Oberfläche zustande kommt, und bei Spektromaufnahmen nahe der Oberfläche immer zu sehen ist, und der Ramanlinie erster Ordnung ein breites Spektrum zu sehen. Das ist das RG1-Fluoreszenzsystem³ der neutralen Fehlstellen mit einer ZPL bei 741 nm, die bei der Ionenimplantation erzeugt wurden.

Nach dem Heizen lässt sich statt der Linie des SiV-Zentrums ein unbekanntes Spektrum mit hoher Intensität beobachten. Die Fluoreszenz war dabei so stark, dass die Einkopplung in die Glasfaser verschlechtert werden musste, um die Sättigung der Detektoren zu vermeiden. Trotzdem kann man durch Vergleich des Verhältnisses der Zählraten an der Oberfläche

³Die neutralen Fehlstellen zeigen Absorptionen mit verschiedenen ZPLs, die als RG1, 2, ..., 8-System bezeichnet werden, wobei nur das RG1-System die Photonenlumineszenz zeigt [18].

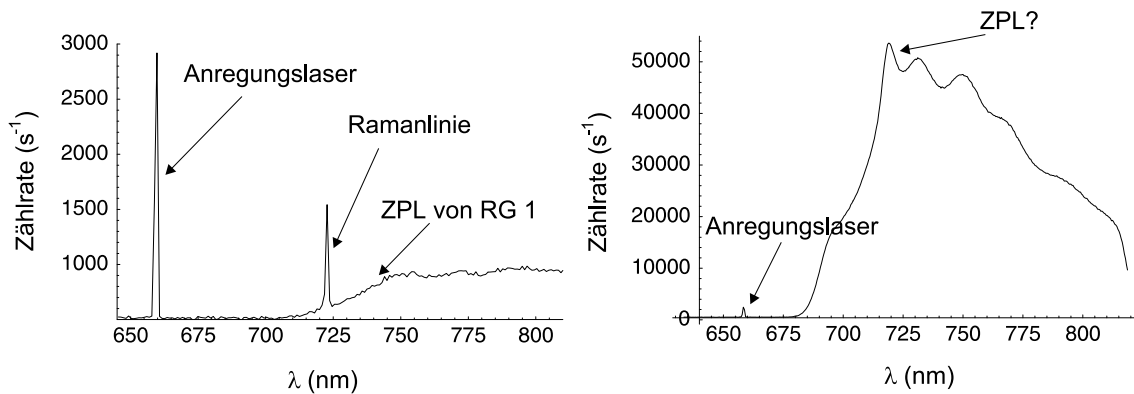


Abbildung 4.23: Spektren der implantierten Oberfläche eines Ib-Diamanten vor (a) und nach 5-minütigen Heizen bei 800°C (b). Die Ionendosis beträgt 10^{13} cm^{-2}

und im Diamanten (Ramanstreuung) erkennen, dass die Fluoreszenz nach dem Heizen wesentlich stärker geworden ist. Die steigende Flanke bei 690 nm des zweiten Spektrums ist durch den verwendeten Farbfilter RG695 bedingt, und das tatsächliche Spektrum erstreckt sich wahrscheinlich noch weiter in Richtung kürzerer Wellenlänge. Von seiner Form und Position her könnte der Peak bei ca. 720 nm als ZPL angesehen werden. Die Ramanlinie hat eine ähnliche Wellenlänge, aber ihre Intensität korreliert strikt mit der des Anregungslasers, der in diesem Spektrum fast nicht erkennbar ist. Deswegen stammt der Peak sicher von der Fluoreszenz.

Weiterhin wurde auch ein Ib-Diamant mit einer Dosis von 10^{12} cm^{-2} , der 5 Minuten bei 800°C ausgeheizt, untersucht, wobei sich dieselben Effekte beobachten ließen. Das Spektrum des Fluoreszenzlichts der implantierten Oberfläche nach dem Heizen ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Wenn die Zählrate an der Peakwellenlänge bei 720 nm mit der Zählrate des Anregungslasers normiert wird, ergibt sich, dass die Intensität des Fluoreszenzlichts

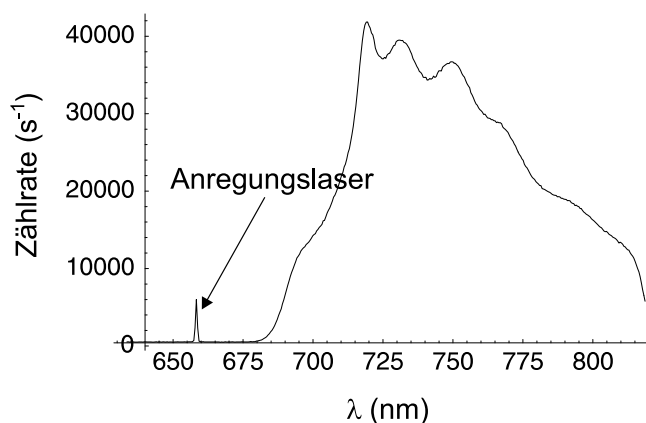


Abbildung 4.24: Spektrum der implantierten Oberfläche eines Ib-Diamanten mit einer Dosis von 10^{12} cm^{-2} nach 5-minütigem Heizen bei 800°C.

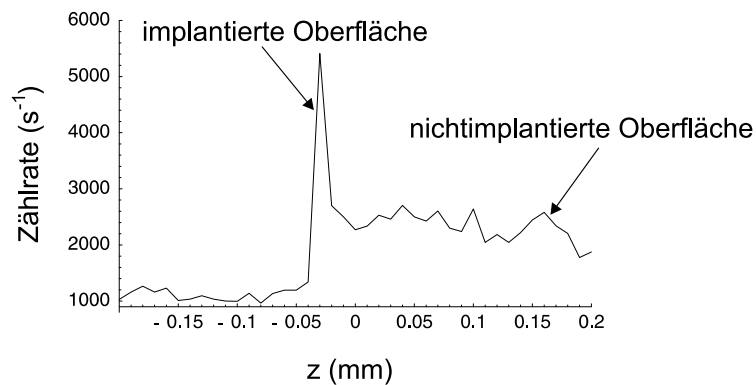


Abbildung 4.25: Scan in z-Richtung eines mit Si-Ionen implantierten Ila-Diamanten nach der thermischen Behandlung.

dieses Diamanten ungefähr um einen Faktor 3,5 kleiner ist als die des Diamanten mit der Dosis von 10^{13} cm^{-2} .

4.3.3 Ila Diamanten

Zu Beginn wurde ein Ila-Diamant mit einer Dosis zwischen 10^{11} und 10^{12} cm^{-2} untersucht. Er wurde in drei Schritten jeweils 15 Minuten lang bei 800°C ausgeheizt, und dann 5 Minuten bei 1000°C .

Die Spektren des Fluoreszenzlichts der implantierten Oberfläche sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Vor dem Heizen ist das RG1-Fluoreszenzsystem der neutralen Fehlstellen deutlich zu sehen, und die Ramanlinie ist sehr klein gegenüber seiner ZPL. Der Vergleich zu dem Spektrum des Ib-Diamanten vor dem Heizen im vorigen Absatz zeigt, dass die Fluoreszenz der neutralen Fehlstellen im Ila-Diamant wesentlich stärker ist. Nachdem dieser Diamant 45 Minuten bei 800°C geheizt wird, nimmt die Intensität der ZPL des RG1-Systems stark ab, so dass die Zählrate bei 741 nm mit der der Ramanlinie vergleichbar ist. Aber es existieren immer noch eine große Anzahl neutraler Fehlstellen, und die ZPL des SiV-Zentrums ist nicht zu erkennen. Durch das 5-minütige Heizen bei 1000°C werden fast alle neutralen Fehlstellen ausgeheilt, so dass von ihnen im Spektrum keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden kann. Gleichzeitig tritt die ZPL des SiV-Zentrums bei 738 nm in Erscheinung, und in diesem Spektrum wird keine Fluoreszenz mehr von anderen Farbzentren beobachtet. Dadurch scheint die Erzeugung von SiV-Zentren durch Si-Ionenimplantation in Ila-Diamant mit anschließender thermischer Behandlung zu funktionieren. Dabei wird eine dünne Schicht der SiV-Zentren erzeugt, wie der Scan in z-Richtung in Abbildung 4.25 zeigt, wobei ihre Dichte allerdings zu groß ist, um sie in der xy-Ebene mit dem konfokalen Mikroskop aufzulösen.

Eine Messung des Sättigungsverhaltens der erzeugten SiV-Zentren wurde durchgeführt, und das Ergebnis ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Bis zu der maximalen Anregungsleistung von 5 mW kann der Verlauf der Daten gut durch eine Gerade beschrieben werden.

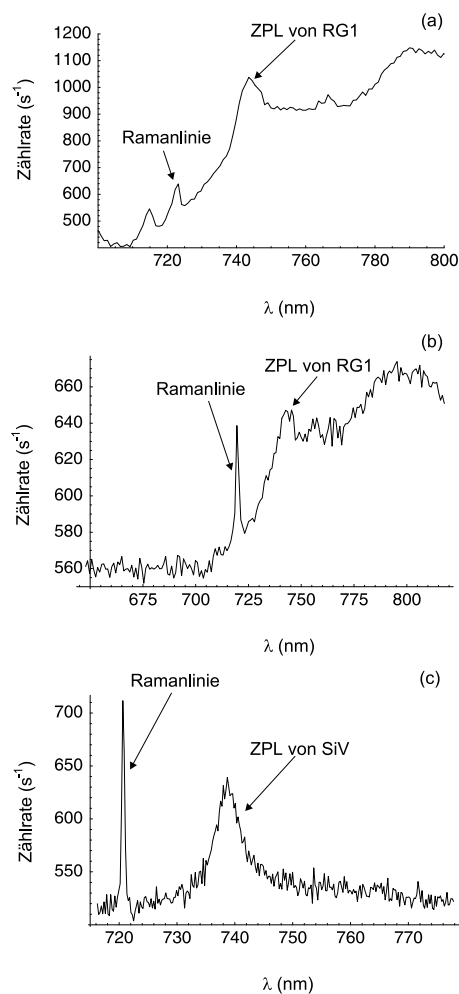


Abbildung 4.26: Spektren der implantierten Oberfläche des IIa-Diamanten, vor dem Heizen (a), nach insgesamt 45-minütigem Heizen bei 800°C (b) und nach weiterem 5-minütigem Heizen bei 1000°C (c).

Um die Reproduzierbarkeit der thermischen Behandlung zu überprüfen und kleinere Dichten von SiV-Zentren zu erzielen, wurden zwei weitere IIa-Diamanten mit Dosen von jeweils 10^{11} bzw. 10^{10} cm⁻² implantiert, wobei der Fehler der Ionendosis nach Angabe von Dr. Jan Meijer (Univ. Bochum) unter 10% liegt. Der Diamant mit der Dosis von 10^{11} cm⁻² wurde zwei mal 5 Minuten lang bei 1000°C ausgeheizt, und nach jedem Heizen wurde ein Spektrum an der implantierten Oberfläche aufgenommen. Die beiden Spektren sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Die mit der Intensität der Ramanlinie normierte Intensität des Fluoreszenzlichts der SiV-Zentren ist nahezu identisch. Im Vergleich zu dem Spektrum der vorigen Probe ist die normierte Intensität der ZPL des SiV-Zentrums kleiner, was bedeutet, dass eine geringere Dichte der erzeugten SiV-Zentren erzielt wurde. Allerdings ist diese Dichte immer noch zu groß, da in einer Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene eine homogene Intensitätsverteilung an der Oberfläche hinter dem IF740 beobachtet wurde.

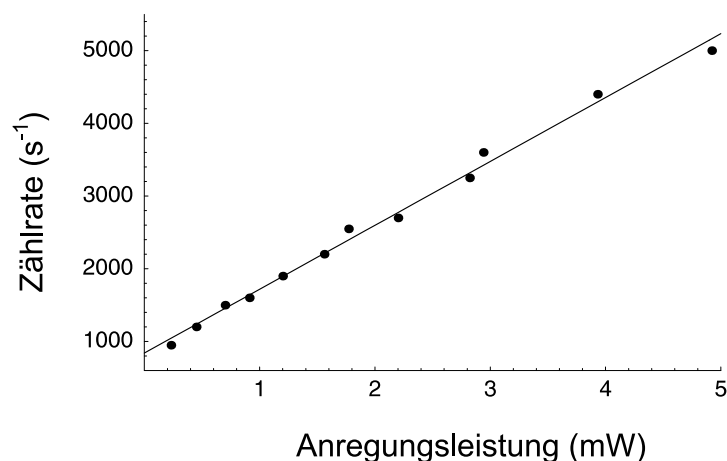


Abbildung 4.27: Zählrate des Fluoreszenzlichts der erzeugten SiV-Zentren in Abhängigkeit von der Anregungsleistung, gemessen hinter dem IF740 (die durchgezogene Linie ist eine Gerade).

Sind die erzeugten SiV-Zentren auch stabil? Um diese Frage zu beantworten, wird die Probe mit der Dosis von 10^{11} cm^{-2} nach der thermischen Behandlung eine Stunde mit UV-Licht der Wellenlänge 351 nm bestrahlt. Bei den CVD-Diamanten wurde beobachtet, dass die Fluoreszenz der SiV-Zentren nach der gleichen UV-Bestrahlung fast um das 10-fache zunahm. Abbildung 4.29 zeigt die Scans in z-Richtung der SiV-Zentren enthaltenden Oberfläche dieser Probe vor und nach der UV-Bestrahlung, wobei sich keine Veränderung beobachten lässt. Mit anderen Worten: alle SiV-Zentren fluoreszieren schon vor der UV-Bestrahlung, was bedeutet, dass im thermischen Gleichgewicht alle SiV-Zentren negativ geladen sind. Also sind die erzeugten SiV-Zentren in den Iia-Diamanten stabil. Es wurde auch kein Ausbleichen durch lange Messungen beobachtet.

Die Probe mit der Dosis von 10^{10} cm^{-2} wurde ebenfalls 5 Minuten lang bei 1000°C ausgeheizt. Abbildung 4.30 stellt die Scans in z-Richtung der beiden Oberflächen dieser

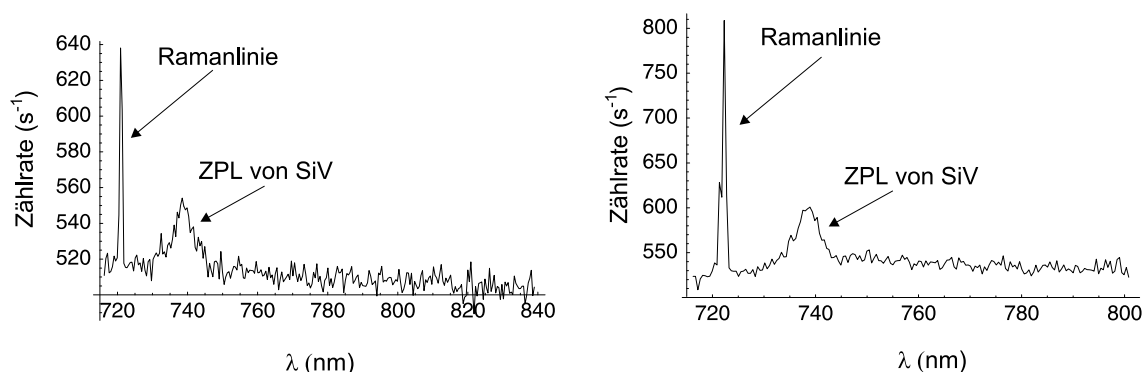


Abbildung 4.28: Spektren an der implantierten Oberfläche des Iia-Diamant mit einer Dosis von 10^{11} cm^{-2} nach erstem (a) und zweitem Heizen (b).

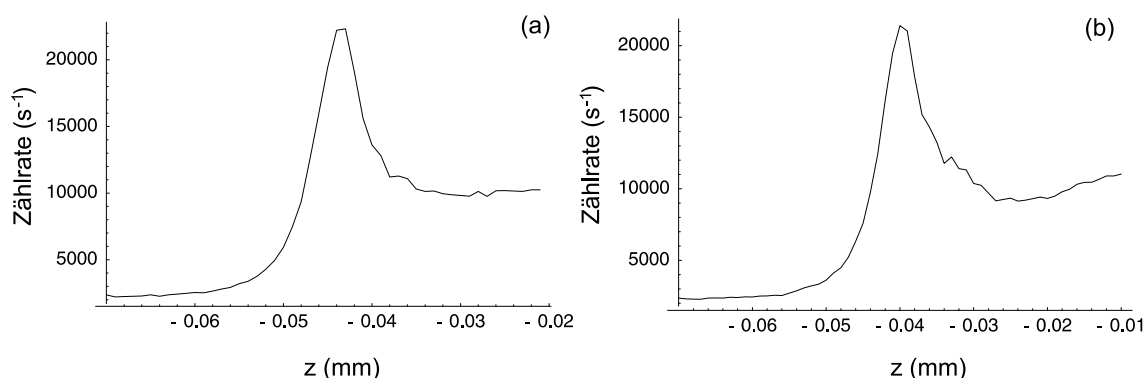


Abbildung 4.29: Scans in z-Richtung der SiV-Zentren enthaltenden Oberfläche der Probe mit der Dosis von 10^{11} cm^{-2} , vor (a) und nach der UV-Bestrahlung (b).

Probe nach dem Heizen dar. Die implantierte Oberfläche lässt sich nicht von der anderen unterscheiden, was bei den Proben mit höheren Ionendosen nicht der Fall war. Also nimmt die Dichte der erzeugten SiV-Zentren gegenüber dem Diamant mit der Dosis von 10^{11} cm^{-2} weiter ab. Das bedeutet allerdings noch nicht, dass die SiV-Zentren sich einzeln optisch auflösen lassen. Der Vergleich der Spektren in Abbildung 4.28 mit dem Spektrum eines einzelnen NV-Zentrums zeigt, dass die über das gesamten Spektrum integrierte Zählrate der SiV-Zentren kleiner ist als die eines einzelnen NV-Zentrums, obwohl das Fluoreszenzlicht von mehreren SiV-Zentren stammt. Das bedeutet, dass die Fluoreszenz eines einzelnen SiV-Zentrum relativ schwach ist. Deshalb lässt sich aus den fast identischen Zählraten an den beiden Oberflächen nicht schließen, dass die Dichte von SiV-Zentren in dieser Probe eine optische Auflösung einzelner Zentren zulässt. Nur weil die Intensität des Fluoreszenzlichts der SiV-Zentren so schwach ist, werden sie von dem Rauschen der Detektion überdeckt. Dabei können nur die Langzeitmessungen helfen.

Um eine Abschätzung der Dichte der erzeugten SiV-Zentren zu gewinnen, geht man von

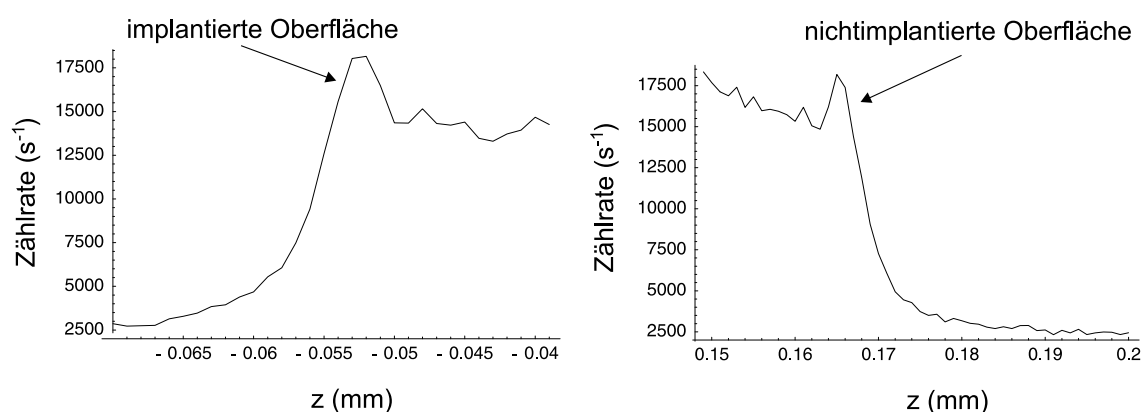


Abbildung 4.30: Scans in z-Richtung der beiden Oberflächen der Probe mit der Dosis von 10^{10} cm^{-2} nach der thermischen Behandlung.

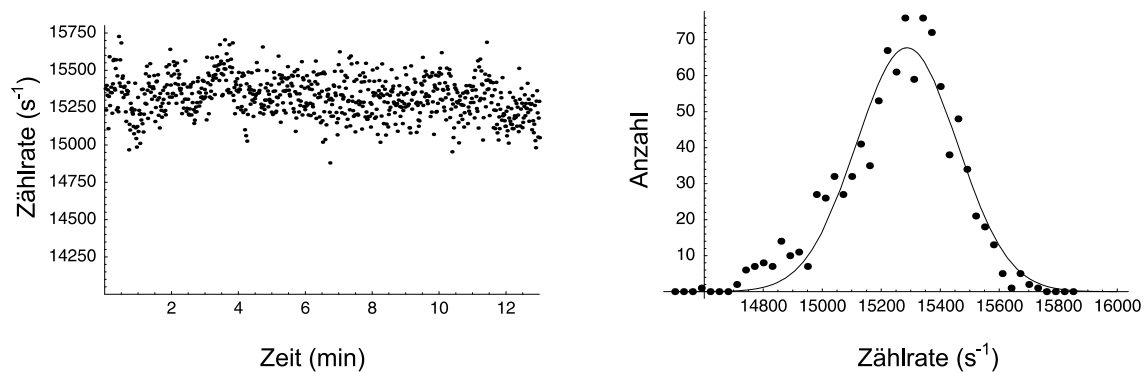


Abbildung 4.31: Zeitlicher Verlauf der Anregungsleistung und Histogramm der Zählraten. An die Daten im Histogramm wurde eine Gauß-Funktion angepasst.

der Annahme aus, dass der Ionenstrahl bei der Implantation homogen ist, was zur Folge hat, dass die Dichte der Si-Atome im Diamant Poisson-verteilt ist. Dadurch weist die Dichte der erzeugten SiV-Zentren ebenfalls eine Poisson-Verteilung auf. Nach Angabe von Dr. Jan Meijer (Univ. Bochum) wird zur Implantation ein homogener Ionenstrahl mit wesentlich größerem Durchmesser als die Abmessungen der Proben benutzt, wodurch die obige Annahme gerechtfertigt ist. Die Poisson-Verteilung sagt eine räumliche Schwankung der Dichte der SiV-Zentren von $\sqrt{\bar{\rho}}$ voraus, wobei $\bar{\rho}$ deren mittlere Dichte ist. In unserer Messung wird die Verteilung der SiV-Zentren in der xy-Ebene beobachtet. Weil der Fokus des konfokalen Mikroskops in dieser Ebene einen festen Durchmesser von ca. 500 nm besitzt, übersetzt sich diese Dichte direkt in die Anzahl der SiV-Zentren im Fokus, die wiederum linear mit der Intensität der ZPL der SiV-Zentren korreliert ist. Eine Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene mit dem IF740 liefert somit die Informationen über die räumliche Verteilung der SiV-Zentren, aus der sich deren Dichte abschätzen lässt, weil hinter dem IF740 fast nur das Fluoreszenzlicht der SiV-Zentren auf den implantierten Obeflächen der IIA-Diamanten zu detektieren ist.

In der Probe mit der Dosis von 10^{11} cm^{-2} befinden sich im Fokus durchschnittlich ca. 200 Si-Atome nach der Ionenimplantation, was eine räumliche Schwankung der Intensität von 7% hätte, wenn alle Si-Atome SiV-Zentren gebildet hätten. Um Fehler in der Abschätzung in Grenzen zu halten, werden folgende möglicherweise störende Faktoren betrachtet:

- Das Rauschen der Photonendetektion. Der Detektor zeigt bei einer mittleren Zählrate \bar{n} Schwankungen der Größe $\sqrt{\bar{n}}$. Um dieses Rauschen kleiner als 1% zu halten, müssen an jeder Position auf den implantierten Oberflächen mindestens 10000 Photonen detektiert werden.
- Die Stabilität des Anregungslasers. Weil die Intensität des Fluoreszenzlichts von der Anregungsleistung abhängt, müssen auch die Schwankungen des Anregungslasers klein sein. Die Intensität des Anregungslasers wurde dazu durch die Reflexion an der Diamantoberfläche 13 Minuten lang mit einer Integrationszeit von einer Sekunde

gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Dabei wurde ein Histogramm der Zählraten aufgestellt, und an die Daten eine Gauß-Funktion angepasst. Der Mittelwert und die Standardabweichung dieser Gauß-Funktion betragen 15253 bzw. 148 s^{-1} . D.h. die Schwankungen in der Anregungsleistung sind im Wesentlichen durch die Poissonstatistik der gemessenen Zählraten bedingt und die Stabilität der Leistung ist für die folgenden Messungen bei weitem ausreichend.

- Die Eigenschaften der Diamantoberfläche. Da die Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene praktisch an der Oberfläche aufgenommen werden, spielen deren Eigenschaften bei den geringen Zählraten der SiV-Zentren auch eine Rolle. Ein $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ Scan in Schritten von jeweils $1 \mu\text{m}$ in x- und y-Richtung wurde an einer unbehandelten Oberfläche eines Iia-Diamanten aufgenommen, wobei die Integrationszeit an jedem Punkt 25 Sekunden betrug. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Abgesehen von einigen hellen Punkten, die wahrscheinlich von den unbekanntem Zentren auf der Oberfläche stammen, sind die Zählereignisse weitgehend homogen über die Oberfläche verteilt. Die Gaußsche Anpassungsfunktion liefert eine mittlere Photonenzahl von 8600 und eine Standardabweichung von 612. Diese Schwankungen sind nicht sehr klein, und werden in den folgenden Messungen berücksichtigt.

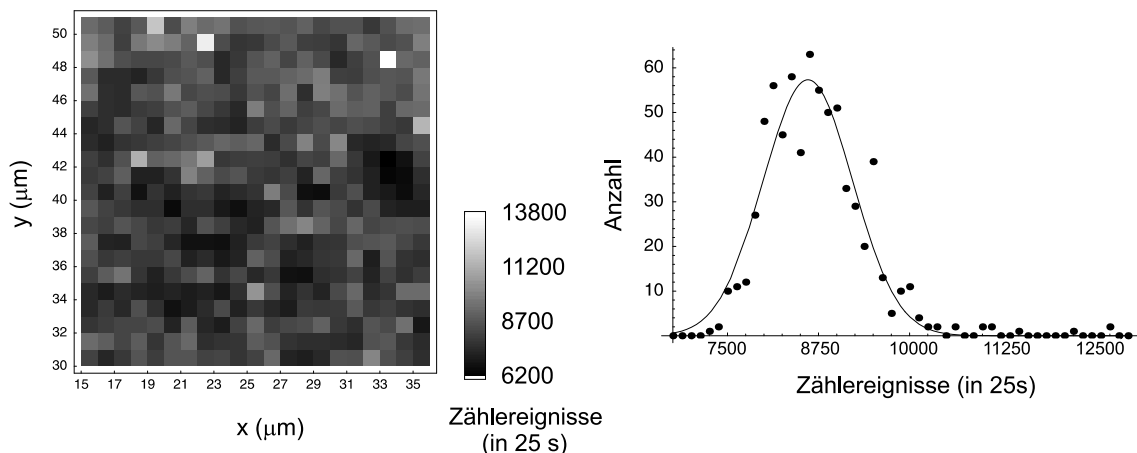


Abbildung 4.32: Fluoreszenzmessung in der xy-Ebene einer unbehandelten Oberfläche eines Iia-Diamant und das dazugehörige Histogramm der Zählereignisse in 25 Sekunden. An die Daten in dem Histogramm wurde eine Gauß-Funktion angepasst.

Zunächst wird ein $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ großer Scan in Schritten von jeweils $1 \mu\text{m}$ in x- und y-Richtung an der implantierten Oberfläche der Probe mit einer Dosis von 10^{11} cm^{-2} mit einer Integrationszeit von 10 Sekunden durchgeführt, Das Ergebnis ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Nach dem Abzug der mittleren Zählereignisse des Hintergrunds wurde ein Histogramm der Zählereignisse aufgestellt. Aus der Gaußschen Anpassungsfunktion ergeben sich eine mittlere Photonenzahl von 13310 und eine Standardabweichung von 1403. Unter der Annahme, dass die gezählten Photonen aus dem Fluoreszenzlicht der SiV-Zentren,

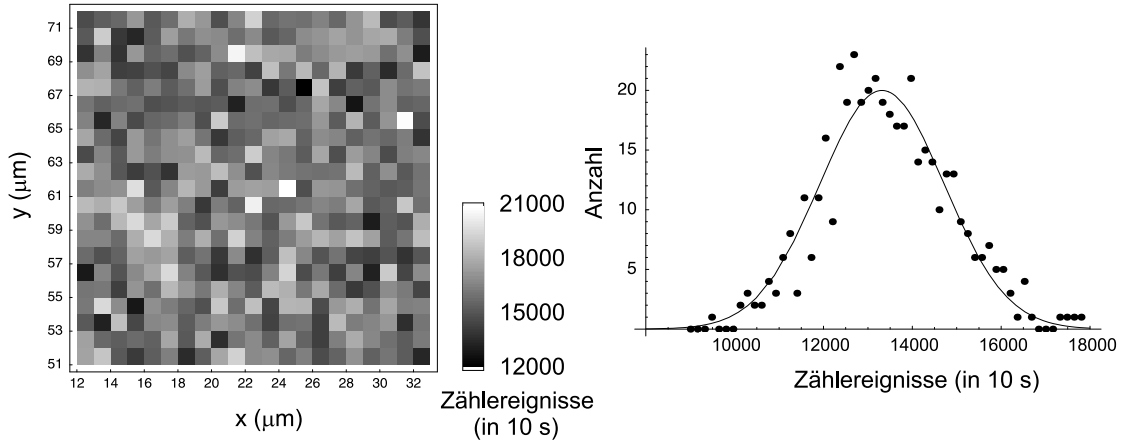


Abbildung 4.33: Fluoreszenzmessung in der xy -Ebene der implantierten Oberfläche der Probe mit der Dosis von 10^{11} cm^{-2} und das dazugehörige Histogramm der Zählereignisse in 10 Sekunden, wobei Hintergrund abgezogen wurde. An die Daten in dem Histogramm wurde eine Gauß-Funktion angepasst.

die im Fokus des konfokalen Mikroskops sind, und dem Hintergrund kommen, werden die Standardabweichungen der beiden Quellen quadratisch addiert. Deswegen können die Schwankungen des Hintergrunds mit einer Standardabweichung von 245 Zählereignissen in 10 Sekunden vernachlässigt werden. Also beträgt die räumliche Schwankung des Fluoreszenzintensität der SiV-Zentren 10,5 %, was einer mittleren Anzahl von 90,7 für die SiV-Zentren im Fokus entspricht. Aus der mittleren Zählrate und der mittleren Anzahl von SiV-Zentren im Fokus kann dann die mittlere Zählrate eines einzelnen SiV-Zentrums auf $14,7 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden.

Die Fluoreszenzmessungen mit einer Integrationszeit von 25 Sekunden an der implantierten Oberfläche der Probe mit der Dosis von 10^{10} cm^{-2} sind in Abbildung 4.34 dargestellt, wobei die beiden Messungen an dem selben Ort zweimal hintereinander aufgenommen wurden. Die Messungen zeigen überall eine größere Zählereignisse als lediglich Hintergrund. Da die Aufnahme eines einzelnen Scans über 3 Stunden dauert, zeigen die beiden Messungen auch, dass die räumliche Verteilung des Fluoreszenzlichts der SiV-zentren reproduzierbar ist, und keiner zeitlichen Änderung unterliegt. Nach dem Abziehen des Hintergrunds wurden die Daten in ein Histogramm eingezeichnet. Dabei wurden an die Daten in Abbildung 4.35 sowohl eine Gauß-Funktion als auch eine Poisson-Verteilungsfunktion

$$N(Z) = a \exp(-\bar{n}) \frac{\bar{n}^{Z/c}}{(Z/c)!} \quad (4.14)$$

angepasst, wobei N die Anzahl der Ereignisse ist, Z die Zählereignisse und a , \bar{n} und c die zu ermittelnden Parameter. a ist eine Normierungskonstante, die hier nicht wichtig ist. \bar{n} ist die mittlere Anzahl der SiV-Zentren im Fokus und c beschreibt die mittleren Zählereignisse eines einzelnen SiV-Zentrums. Die Summe der quadratischen Fehler bei der Anpassung einer Gauß-Funktion beträgt 290,6 und bei der Anpassung einer Poisson-Verteilungsfunktion

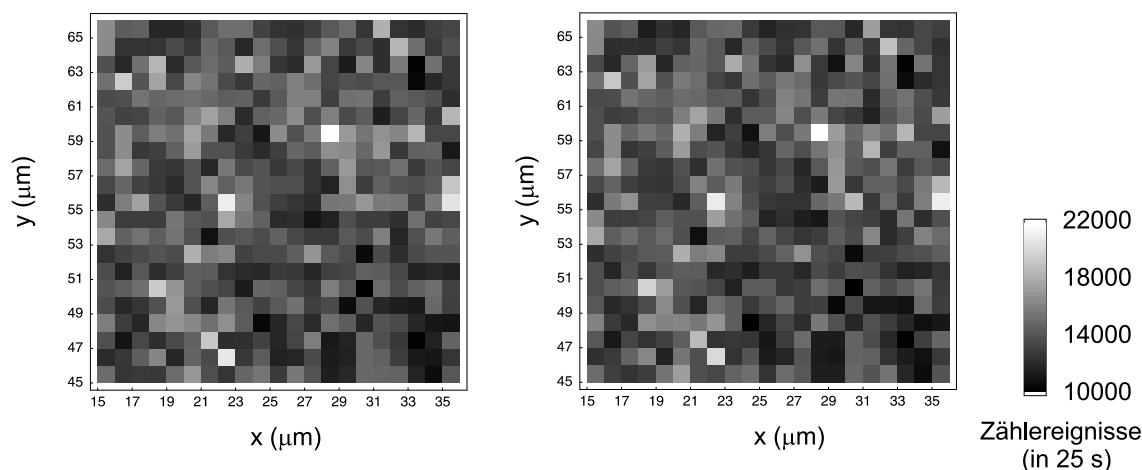


Abbildung 4.34: Zwei Fluoreszenzmessungen in der xy -Ebene auf der implantierten Oberfläche der Probe mit der Dosis 10^{10} cm^{-2} . Beide Messungen wurden hintereinander an dem selben Ort aufgenommen.

256,42. Wie erwartet beschreibt die Poisson-Verteilungsfunktion den Verlauf der Daten besser. Für die mittlere Zentrenzahl \bar{n} und die mittleren Zählereignisse eines einzelnen Zentrums c ergeben sich daraus:

$$\bar{n} = 14,5 \pm 1,05 \quad c = 365 \pm 27,5$$

Aus c lässt sich eine mittlere Zählrate eines einzelnen SiV-Zentrum von $14,6 \pm 1,1 \text{ s}^{-1}$ berechnen, die mit dem Wert übereinstimmt, der aus der Abschätzung in der Probe mit der Dosis von 10^{11} cm^{-2} gewonnen wurde. Beeinflussen die Schwankungen des Hintergrunds diese Abschätzung? Die Gaußsche Anpassungsfunktion liefert eine Standardabweichung

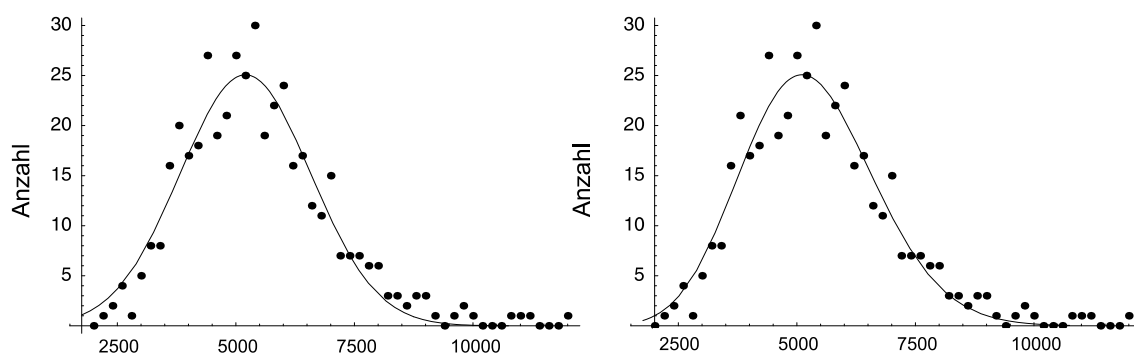


Abbildung 4.35: Histogramm der Zählereignisse in 25 Sekunden einer Fluoreszenzmessung der implantierten Oberfläche der Probe mit der Dosis von 10^{10} cm^{-2} , wobei Hintergrund abgezogen wurde. Angepasst durch eine Gauß-Funktion (a) und eine Poisson-Verteilungsfunktion (b).

der Zählereignisse von 1384, womit die Schwankungen des Hintergrunds mit einer Standardabweichung von 612 in 25 Sekunden immerhin ungefähr Fehler von 20% verursachen können.

Die oben beschriebenen Messungen zur Ermittlung der Dichte der erzeugten SiV-Zentren wurden mehrmals wiederholt. An verschiedenen Regionen auf der Oberfläche dieser Proben ergeben sich ähnliche Ergebnisse.

4.3.4 Schlussfolgerung und Diskussion

Die mit Si-Ionen implantierten Ib-Diamanten zeigen nach der thermischen Behandlung eine sehr starke Fluoreszenz mit einer ZPL bei ca. 720 nm. Wahrscheinlich entsteht beim Heizen eine große Menge an uns unbekanntem Farbzentren unter Beteiligung von Fehlstellen, da die Fluoreszenzerhöhung nur an der implantierten Oberfläche entsteht, und nur nach der thermischen Behandlung beobachtet werden kann. Diese Farbzentren enthalten wahrscheinlich keine Si-Atome, weil sonst in den mit Si-Ionen implantierten Iia-Diamanten diese Zentren ebenfalls beobachtet werden müssten. Die Intensität der entstehenden Fluoreszenz korreliert mit der Ionendosis. Aus den zwei in §4.3.2 vorgestellten Spektren lässt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Intensität der entstehenden Fluoreszenz und der Ionendosis vermuten, wenn Sättigungseffekte des im Spektrometer stehenden Detektors berücksichtigt werden. Es wurde tatsächlich Fluoreszenz mit einer ZPL bei 723 nm in den mit Neutronen bestrahlten synthetischen Ib-Diamanten nach thermischen Behandlungen beobachtet [43].

Die Charakterisierung und Identifizierung dieser Zentren liegen außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Die Detektion des Fluoreszenzlichts der SiV-Zentren ist bei der starken Hintergrundfluoreszenz leider unmöglich. Deswegen wurden die mit Si-Ionen implantierten Ib-Diamanten nicht weiter untersucht.

Dagegen erwiesen sich die mit Si-Ionen implantierten Iia-Diamanten als hoffungsvolle Kandidaten zur Realisierung einer Einzelphotonenquelle mit SiV-Zentren. Die benutzte Methode erzeugt stabile SiV-Zentren ohne unangenehme Nebenprodukte. Die Dichte der erzeugten SiV-Zentren lässt sich mit der Ionendosis sehr gut kontrollieren. Obwohl es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist, einzelne SiV-Zentren optisch aufgelöst zu beobachten, gibt es kaum Zweifel daran, dass mit noch kleinerer Ionendosis die erwünschte Dichte von SiV-Zentren erzielt werden kann.

Die stärkere Fluoreszenz der neutralen Fehlstellen in den Iia-Diamanten lässt sich durch die Lage des Fermi-Niveaus erklären. In Ib-Diamanten sind die Fehlstellen meistens negativ geladen, und zeigen keine Fluoreszenz [18]. Dagegen existieren in Iia-Diamanten wesentlich weniger einzelne N-Atome, wodurch weniger freie Elektronen zum Aufladen der Fehlstellen zur Verfügung stehen. Deshalb gibt es wesentlich mehr neutrale Fehlstellen in den Iia-Diamanten nach der Ionenimplantation als in den mit gleicher Ionendosis implantierten Ib-Diamanten.

Die Abschätzung der Dichte der erzeugten SiV-Zentren über ihre statistische räumliche Verteilung liefert reproduzierbare Ergebnisse. Die von zwei Proben mit unterschiedlichen Ionendosen ermittelten Werten für die mittlere Zählrate des Fluoreszenzlichts aus einem

einzelnen SiV-Zentrum stimmen überein. Und die berechnete mittlere Dichte der erzeugten SiV-Zentren ist mit der durch Ionendosis bestimmten Dichte der Si-Atome konsistent. Die hier durchgeführten Untersuchungen scheinen demnach eine gute Abschätzung dieser Werte zu liefern.

Die Dichte der erzeugten SiV-Zentren zeigt im Gegensatz zu der in §4.2.1 erwähnten quadratischen Abhängigkeit eine lineare Abhängigkeit der Ionendosis. Nach Gleichung (2.61) kann die Rate der Entstehung von SiV-Zentren bei thermischer Behandlung wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dN_{SiV}}{dt} = KN_{Si}N_V \quad (4.15)$$

wobei N_{SiV} die Dichte der SiV-Zentren ist, N_{Si} die der Si-Atome, N_V die der Fehlstellen, und K eine Konstante. Wenn N_{Si} und N_V viel größer als N_{SiV} sind, ist die Dichte der erzeugten SiV-Zentren nach einem kurzen Heizen proportional zu dem Produkt von N_{Si} und N_V . Da nach der TRIM-Simulation N_{Si} und N_V linear von der Ionendosis abhängen, kommt eine quadratische Abhängigkeit zwischen N_{SiV} und der Ionendosis zustande. Aber wenn die Ionendosis kleiner wird, so dass nach der thermischen Behandlung fast alle Si-Atome SiV-Zentren bilden, hängt die Dichte der erzeugten SiV-Zentren dann nur von der Dichte der Si-Atome ab. Also kommt eine lineare Abhängigkeit zustande.

Bis auf die erstaunlich niedrige Zählrate von ca. 15 s^{-1} eines einzelnen SiV-Zentrums scheint es möglich, dass sich Einzelphotonenquellen mit Hilfe der SiV-Zentren aus den mit Si-Ionen implantierten IIA-Diamanten realisieren lassen. Nach den Literaturangaben über die Lebensdauer des angeregten Zustands von SiV-Zentren ist zu erwarten, dass ein einzelnes SiV-Zentrum bei Sättigung heller sein sollte als ein einzelnes NV-Zentrum. Aber die abgeschätzte Zählrate eines einzelnen SiV-Zentrums bei einer Anregungsleistung von 4 mW ist viel kleiner als die eines NV-Zentrums bei gleicher Anregungsleistung. Allerdings ist diese Zählrate über alle SiV-Zentren im Fokus gemittelt, wenn ein einzelnes SiV-Zentrum gut im Fokus sitzt, ist eine höhere Zählrate zu erwarten.

Es gibt möglicherweise zwei Gründe für die niedrige Zählrate. Der eine ist eine schlechte Aufsammleffizienz des konfokalen Mikroskops. Das konfokale Mikroskop zeigt mit dem roten Anregungslaser nahezu dieselbe Auflösung wie mit dem grünen Laser. Daher ist es schwer vorzustellen, dass die Aufsammleffizienz für den roten Laser um einen Faktor von mehr als 100 schlechter ist als für den grünen. Der wahrscheinliche Grund ist die schwache Absorption des SiV-Zentrums. Bei der Wellenlänge des roten Anregungslasers von 655 nm ist der Wirkungsquerschnitt der SiV-Zentren für die Absorption wegen des schwachen, vibronischen Seitenbands sehr klein, so dass die eingestrahlte Lichtleistung bei weitem nicht zur Sättigung ausreicht. Dadurch wird natürlich dann auch nur eine geringe Fluoreszenz beobachtet. Dies wird von der Messung des Sättigungsverhaltens der erzeugten SiV-Zentren (siehe Abbildung 4.27) unterstützt, bei der die Zählrate linear mit der Anregungsleistung steigt. Allerdings können die Daten nicht durch das Modell in Gleichung (4.3) beschrieben werden, weil es sich hier um auf einer Ebene homogen verteilte Emitter handelt. Die Anregungsleistung muss wegen der verwendeten Gauß-Mode durch eine Gauß-Funktion moduliert werden, und ebenfalls die Aufsammleffizienz. Also kann das Sättigungsverhal-

ten wie folgt modelliert werden:

$$Z = \int \frac{r_0 E(\vec{r}) P(\vec{r})}{P(\vec{r}) + P_{Sätt}} d^2 \vec{r}, \quad (4.16)$$

wobei $P(\vec{r})$ und $E(\vec{r})$ die Gauß-Funktionen für die Anregungsleistung bzw. die Aufsammeleffizienz sind, und \vec{r} der Ortsvektor in dieser Ebene. Der Term für den Hintergrund wird hier vernachlässigt, weil die Zählrate hinter dem IF740 gemessen wurde, und somit fast keinen Hintergrund enthält. Für den Fall, dass die Anregungsleistung viel kleiner ist als $P_{Sätt}$, kann der Term $P(\vec{r})$ im Nenner vernachlässigt werden, und eine lineare Abhängigkeit der Zählrate von der Anregungsleistung kommt zustande. Da die Anregungsleistung nicht gleich für alle Emmitter ist, kommt das charakteristische Sättigungsverhalten erst bei wesentlich höheren Leistungen zur Erscheinung. Also kann diese Messung leider keine genaue Information über die Sättigungsleistung eines optisch aufgelösten einzelnen SiV-Zentrums liefern. Um eine höhere Anregungsgrade der SiV-Zentren zu erreichen, kann entweder mehr Lichtleistung eingestrahlt, oder eine andere Anregungsquelle mit einer Wellenlänge näher zu der ZPL des SiV-Zentrums genutzt werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war, eine festkörperbasierte Einzelphotonenquelle für die Anwendung in der Quantenkryptographie zu bauen. Um dies zu erreichen, wurden fluoreszierende Zentren in Diamanten untersucht. Dabei wurden ein optisch auflösbares Farbzentrum gesucht, das im Hinblick auf die Anwendungen, z.B. in der Quantenkryptographie, besser geeignet ist als die bekannten NV-Zentren. Es sollte dabei ein schmales Fluoreszenzspektrum aufweisen und gleichzeitig eine kurze Lebensdauer besitzen, um die einzelnen Photonen effizient zu generieren.

Ein sehr stark fluoreszierendes Zentrum mit einer Doppellinien-Struktur bei 694 nm wurde als Einschluss von Rubinnanokristallen in Ib-Diamanten identifiziert. Er besitzt ähnliche optische Eigenschaften wie freistehende Rubinkristalle bis auf die wesentlich kürzere Lebensdauer des angeregten Zustands. Für unsere Zwecke ist dieses Zentrum nicht brauchbar, weil es auf engem Raum so viele Emitter enthält, dass es nicht möglich ist, diese einzeln optisch aufzulösen.

Das SiV-Zentrum zeigt gegenüber dem NV-Zentrum viele vorteilhafte Eigenschaften, und diese Arbeit konzentriert sich darauf, optisch aufgelöste einzelne SiV-Zentren zu finden. CVD-Diamanten enthalten oft Si-Verunreinigungen, die aus dem Herstellungsprozess stammen. Deswegen wurden diese Diamanten auf SiV-Zentren überprüft. Bei der Untersuchung der CVD-Fenster aus Freiburg zeigte sich, dass es wegen der unkontrollierbaren Dichte der SiV-Zentren und der komplizierten Lage des Fermi-Niveaus in CVD-Diamanten sehr schwer ist, stabile einzelne SiV-Zentren zu detektieren. Es lohnt sich wahrscheinlich nicht, weitere Versuche in dieser Richtung zu unternehmen.

Deshalb wurde versucht, SiV-Zentren kontrolliert durch Ionenimplantation und anschließende thermische Behandlung zu erzeugen. Die Ib-Diamanten erwiesen sich dabei nicht als geeignetes Material, weil durch diesen Prozess in ihnen unbekannte Farbzentren entstehen, die einen so starken Fluoreszenzhintergrund erzeugen, dass eine Detektion des Fluoreszenzlichts der SiV-Zentren unmöglich ist.

Dagegen scheint diese Methode bei den IIa-Diamanten erfolgreich zu sein. An den implantierten Oberflächen der IIa-Diamanten wurden nur SiV-Zentren erzeugt, die auch stabile Fluoreszenz aufweisen. Es wurde gezeigt, dass 5-minütiges Heizen bei 1000°C ausreichend ist, um bei einer Ionendosis von unter 10^{11} cm^{-2} eine Sättigung der SiV-Erzeugung zu errei-

chen. Allerdings ist die Dichte der erzeugten SiV-Zentren immer noch zu hoch, so dass sich keine Zentren einzeln anregen lassen. In einer Probe, die mit einer Ionendosis von 10^{10} cm^{-2} bestrahlt wurde, wurde die Anzahl der im Fokus des konfokalen Mikroskops befindlichen SiV-Zentren auf ungefähr 14 abgeschätzt. Desweiteren wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Dichte der erzeugten SiV-Zentren und der Ionendosis festgestellt. Ein Problem ist, dass die SiV-Zentren sehr schwach fluoreszieren, was wahrscheinlich daran liegt, dass sich die SiV-Zentren mit dem verwendeten Anregungslaser nur schwer anregen lassen.

Für die weitere Arbeit an diesem Projekt wird vorgeschlagen, die IIa-Diamanten mit einer Ionendosis zwischen 10^8 und 10^9 cm^{-2} zu implantieren, was technisch gerade noch möglich ist. Für den Anregungslaser sollte eine Wellenlänge zwischen 695 und 720 nm gewählt werden, weil das Anregungslicht in diesem Wellenlängenbereich besser von den SiV-Zentren absorbiert werden kann, und sich das Anregungslicht und die Ramanlinie noch gut von dem Fluoreszenzlicht des SiV-Zentrums trennen lassen. Gleichzeitig wäre auch eine größere Anregungsleistung wünschenswert. Wenn sich so einzelne SiV-Zentren in den implantierten Proben detektieren lassen, kann versucht werden, Si-Ionen mit kleineren Energien zu implantieren. Damit entstehen die SiV-Zentren knapp unterhalb der Oberfläche, die dann durch Sauerstoff-Plasma strukturiert werden kann, so dass im Prinzip Diamantanokristalle entstehen, die SiV-Zentren enthalten. Eine noch kürzere Lebensdauer des angeregten Zustands und eine effizientere Auskopplung des Fluoreszenzlichts aus dem Diamant wären dann zu erwarten (wie z.B. bei den NV-Zentren [2]). In ferner Zukunft kann noch versucht werden, die einzelnen SiV-Zentren mit gepulstem Laser anzuregen, dadurch die einzelnen Photonen nach Bedarf zu gewünschten Zeitpunkten erzeugt werden können.

Nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen bin ich zuversichtlich, dass eine effiziente und robuste Einzelphotonenquelle mit SiV-Zentren im Diamant realisiert werden kann, die auch neue Impulse für viele Experimente in der Quantenoptik geben sollte.

Literaturverzeichnis

- [1] C.H. Bennett and G. Brassard. *Proceeding of IEEE international Conference on Computers, Systems, and Signal Processing*. Bangalore, India (IEEE, New York, 1984).
- [2] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.P. Poizat, and P. Grangier. 64:061802(R), 2001.
- [3] J. Bourgoin and M. Lannoo. *Point Defects in Semiconductors II, Experimental Aspects*. Springer-Verlag, 1983.
- [4] C. Braig. *Festkörperbasierte Einzelphotonenquelle*. Diplomarbeit, Univ. München, 2001.
- [5] S.W. Brown and S.C. Rand. *J. Appl. Phys.*, 78:4069, 1995.
- [6] H.J. Carmichael and D.F. Walls. *J. Phys. B*, pages L43–L46 und 1199–1219, 1976.
- [7] C.D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, and G. Sittas. *Phys. Rev. B*, 51:16681, 1995.
- [8] C.D. Clark and J. Walker. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 334:241–257, 1973.
- [9] G. Davies. *J. Phys. C*, 9:L573, 1976.
- [10] F. Diedrich and H. Walther. *Phys. Rev. Lett.*, 58:203, 1987.
- [11] S. Eichler. Dissertation, Univ. Halle-Wittenberg, 1997.
- [12] J.E. Field, editor. *The Properties of Diamond*. Academic Press, London, 1990.
- [13] L. Fleury, J.M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht, and U.P. Wild. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1148, 2000.
- [14] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, and S. Block. *Science*, 176:284, 1972.
- [15] J.P. Goss, R. Jones, S.J. Breuer, P.R. Briddon, and S. Öberg. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3041, 1996.
- [16] M. Heinrich, T. Legro, A. Kuhn, and G. Rempe. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4875, 2000.
- [17] C.K. Hong and L. Mandel. *Phys. Rev. Lett.*, 56:58–60, 1986.

-
- [18] K. Iakoubovskii. Dissertation, Kath. Univ. Leuven, 2000.
- [19] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, N.N. Dogadkin, and A.A. Shiryaev. *Diam. Rel. Mat.*, 10:18, 2001.
- [20] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, M. Nesladek, and L.M. Stals. *Diam. Rel. Mat.*, 8:717, 1999.
- [21] J. Kim, O. Benson, H. Kan, and Y. Yamamoto. *Nature*, 397:500, 1999.
- [22] H.J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. *Phys. Rev. Lett.*, 39:691, 1977.
- [23] K. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter. *Phys. Rev. Lett.*, 85:290, 2000.
- [24] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiøtt. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33:14, 1963.
- [25] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford university press, 2000.
- [26] L. Mandel and E. Wolf. *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1995.
- [27] F. De Martini, G. Di Giuseppe, and M. Marrocco. *Phys. Rev. Lett.*, 76:900, 1996.
- [28] S. Mayer. *NV-Zentren als Einzel-Photonen-Quelle*. Diplomarbeit, Univ. München, 2000.
- [29] P. Michler. *Nature*, 406:968, 2000.
- [30] Y. Mita. *Phys. Rev. B*, 53:11360, 1996.
- [31] G. Nienhuis and C.Th.J. Alkemade. *Physica*, 81C:181–188, 1976.
- [32] J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, and S. Praver. *Phys. Rev. B*, 62:5461–5472, 2000.
- [33] A. Paoletti and A. Tucciarone, editors. *The Physics of Diamond*. IOS Press, 1997.
- [34] G. Pauli. *Resonanzstreuung von 29 cm^{-1} -Phononen in optisch gepumptem Rubin*. Dissertation, Univ. Regensburg, 1978.
- [35] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R.A. Forman. *J. Appl. Phys.*, 46:2774, 1975.
- [36] J. Ruan, J. Choyke, and W.D. Partlow. *Appl. Phys. Lett.*, 58:295, 1991.
- [37] Y. Sato-Sorensen. *J. Appl. Phys.*, 60:2985, 1986.
- [38] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, P.C. Münzinger, and P. Michler. *Phys. Rev. B*, 50:14554, 1994.

-
- [39] O. Svelto. *Principles of laser, 4th ed.* Plenum Press, New York, 1998.
- [40] V.S. Vavilov, A.A. Gippius, A.M. Zaitsev, B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, and A.E. Aleksenko. *Sov. Phys. Semicond.*, 14:1811, 1981.
- [41] W.M. Yen and M.D. Levenson, editors. *Lasers, spectroscopy and new ideas.* Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [42] M. Young. *Optik, Laser, Wellenleiter.* Springer Verlag, 1997.
- [43] A.M. Zaitsev. private Mitteilung.
- [44] A.M. Zaitsev. *Phys. Rev. B*, 61:12909, 2000.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich allen herzlich danken, die mir beim Entstehen dieser Arbeit geholfen haben. Zuerst gilt dieser Dank Prof. Harald Weinfurter. Er hat mich in diese Arbeitsgruppe aufgenommen. Bei Arbeit hat er mir großen freien Raum gelassen, damit ich manche meiner eigenen Idee im Experiment umsetzen konnte. Außerdem ist er auch immer zu einem Gespräch bereit. Also von ihm konnte ich die Unterstützungen bekommen, die ich gebraucht habe.

Bei Dr. Christian Kurtsiefer und Partrick Zarda will ich mich bedanken. Sie haben mich in die Arbeit eingeführt, mir im Labor geholfen, und mich in den schwierigen Momenten motiviert. von ihnen habe ich vieles gelernt, was ich später bestimmt brauchen wird.

Beim Schreiben dieser Arbeit hatte ich mit einer Menge Sprachenprobleme zu kämpfen. Deswegen richtet sich mein Dank auch Jürgen Volz und Tobias Schmid-Mandelbach. Sie haben meine Arbeit korrigiert. besonders hat Jürgen Volz meine Arbeit mit großer Sorgfalt durchgelesen. Ich glaube, dass meine Arbeit erst danach lesbar wurde.

Neben der Arbeit im Labor habe ich auch viel Spaß mit den Gschafthubern des 5. Stocks gehabt. Ich danke ihnen für die gute Zeit.

Außerhalb der Universität muss ich natürlich meinen Eltern und meiner Freundin danken. Sie haben mir stets mit Motivation und guter Laune besorgt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

München, den 4.Juni 2003