

FAKULTÄT FÜR PHYSIK
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN



Tieftemperaturuntersuchungen von Silizium-Fehlstellen-Farbzentren in Diamant-Nanokristallen

Betreut von Dr. habil. Markus Weber
Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Weinfurter
Angefertigt am Lehrstuhl Prof. Dr. T. W. Hänsch

Masterarbeit

von

Florian Maximilian Böhm

München, 14. April 2015

FAKULTÄT FÜR PHYSIK
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN



Low-Temperature Investigations of Silicon Vacancy Color Centers in Diamond Nanocrystals

Supervised by Dr. habil. Markus Weber
Group of Prof. Dr. H. Weinfurter
At the Chair of Prof. Dr. T. W. Hänsch

Master's Thesis

by

Florian Maximilian Böhm

Munich, 14th of April 2015

Betreut von
Dr. habil. Markus Weber
Martin Zeitlmair
Lars Liebermeister

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Silizium-Fehlstellen (SiV) Zentren in Diamant	5
2.1	Materialeigenschaften von Diamant	5
2.1.1	Methoden der Diamantsynthese	7
2.1.2	Farbzentren in Diamant	8
2.1.3	Synthese von SiV-Zentren	9
2.2	Molekulare Struktur der SiV-Zentren	10
2.2.1	Bausteine des SiV-Farbzentrums	10
2.2.2	Ladungszustände des SiV-Zentrums	11
2.2.3	Räumliche Struktur des Kristalldefekts	11
2.3	Spektrale Eigenschaften des SiV-Zentrums	12
2.3.1	Anregung und Detektion der SiV-Fluoreszenz	13
2.3.2	Spektrale Eigenschaften der ZPL	14
2.3.3	Elektron-Phonon-Wechselwirkung des SiV-Zentrums	16
2.4	Diamant-Nanokristalle	18
2.5	Farbzentren als Einzelphotonenquellen	19
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf	23
3.2	Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop	26
3.2.1	Prinzip der konfokalen Mikroskopie	26
3.2.2	Aufbau des Konfokalmikroskops	27
3.2.3	Charakterisierung des Konfokalaufbaus	33
3.3	Einzelphotonendetektoren	36
3.3.1	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung	36
3.4	Gitterspektrometer	36
4	Tiefemperaturuntersuchungen von SiV-Zentren in Nanodiamanten	39
4.1	Leistungs- und Polarisationsmessungen	39

4.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	44
4.2.1	Theoretisches Modell der Start-Stopp-Messung	46
4.2.2	Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauer-messungen	47
4.3	Spektrale Analyse	50
4.3.1	Spektrale Analyse bei kryogener Temperatur	52
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Zero-Phonon-Line	53
4.4	Zusammenfassung der Tieftemperaturuntersuchungen	57
5	Zusammenfassung und Ausblick	61
	Anhang	65
A	Charakterisierung des experimentellen Aufbaus	65
A.1	Slip-Stick Positionierer	65
A.2	Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops	66
A.3	Antwortfunktion und Auflösungsvermögen des Spektrometers . .	70
B	Verwendete Nanodiamantprobe FRPVA01	73
B.1	Verwendete Diamantdispersion	73
B.2	Herstellung des Diamantsubstrats	74
C	Charakterisierung der Nanodiamantprobe mit dem Rasterkraftmikroskop	75
D	HBT-Korrelationsmessungen	77
	Literaturverzeichnis	81

1 Einleitung

Eine „*glücklich erratene Interpolationsformel*“
- *Max Planck (1858 - 1947)*

Häufig wird der Herbst 1900 als Geburtsstunde der Quantentheorie bezeichnet, als Max Planck eine „*glücklich erratene Interpolationsformel*“ [1] für die spektrale Verteilung der Strahlung Schwarzer Körper fand, welche mit zuvor durchgeführten Experimenten vereinbart werden konnte [2]. Die Gleichung basierte auf der unkonventionellen und (zu der Zeit) ungerechtfertigten Annahme, dass ein Energieaustausch elektromagnetischer Strahlung nur in Form kleinster Energiepakete (später als Quanten bezeichnet) stattfindet. Fünf Jahre darauf stellte Albert Einstein die Lichtquantenhypothese auf, wonach Licht aus einem Strom von „*in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen, und nur als Ganze absorbiert und erzeugt werden können*“ besteht [3]. Aus der Quantisierung des Lichts in Lichtquanten, heute besser unter dem Namen Photonen bekannt, resultieren die nichtklassischen Eigenschaften des Lichts [4]. Ein Beispiel für einen nichtklassischen Zustand liefert der Einzelphotonenzustand, welcher 1977 erstmals untersucht wurde [5] und seither viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat.

Vor allem in der Quanteninformatik stellen einzelne Photonen eine wichtige Grundlage für Quantencomputer und die Quantenkommunikation dar. Der Schlüsselgedanke der Quanteninformatik besteht darin, die Gesetze der Quantenmechanik auszunutzen um die Möglichkeiten des Datentransfers und der Datenmanipulation zu verbessern [6]. Beim Quantencomputer wird das klassische Bit durch ein „Quantenbit“ (Qubit) ersetzt, welches in einem Superpositionszustand vorliegen kann [7]. Die Implementierung von Qubits erfolgt unter Verwendung von isolierten Quantensystemen. Mehrere Ansätze schlagen dabei die Verwendung einzelner Photonen als Qubits vor [8, 9]. In der Quantenkryptografie können einzelne Photonen auch zur Kodierung und Übermittlung absolut sicherer Schlüssel verwendet werden (Quantenschlüsselaustausch) [10].

Während Quasi-Einzelphotonenquellen z.B. durch schwache Laserpulse verwirklicht werden konnten [11], wird für die gezielte Generierung einzelner Photonen ein quantenmechanisches Zweizustandssystem benötigt. Das Zweizustandssystem stellt das einfachste Quantensystem dar: Durch eine äußere Anregung kann das System in den angeregten Zustand gehoben werden, von dem es unter spontaner Emission eines Photons in den Grundzustand relaxiert. Dabei verweilt das System für einen bestimmten endlichen Zeitraum, der durch die spontane Lebensdauer gegeben ist, im angeregten Zustand. Während diesem sind keine weiteren Anregungsprozesse mehr möglich. Wird ein Zweizustandssystem also mit einem optischen oder elektronischen Auslösepuls angeregt, so erfolgt (im Idealfall) die Emission eines einzelnen Photons im zeitlichen Rahmen der spontanen Lebensdauer. Bei dauerhafter Anregung des Quantensystems erfolgt die Emission aufeinander folgender Photonen, durch die endliche spontane Lebensdauer des angeregten Zustands, zeitlich getrennt. Dieser rein quantenmechanische Effekt wird als *Photon Antibunching* bezeichnet.

Neben der Quanteninformatik werden einzelne Photonen sowie effizient adressierbare Quantenemitter auch für fundamentale Experimente der Wechselwirkung geladener Teilchen mit Photonen, der sogenannten Quantenelektrodynamik (QED) benötigt [12].

Einzelnen Quantensysteme konnten zunächst durch Atome [5] und Ionen [13] realisiert werden. Zu bedeutenden experimentellen Umsetzungen von Einzelphotonenquellen gehören neben Atomen auch organische Farbstoffmoleküle [14, 15] und Halbleiter-Quantenpunkte [16, 17]. Experimente mit einzelnen Atomen sind jedoch mit großem experimentellen Aufwand verbunden, fluoreszierende Farbstoffmoleküle bleichen aus [18] und Experimente mit Quantenpunkten erfordern kryogene Temperaturen und komplexe Fertigungsschritte. Ein Defektzentrum in Diamant stellt hiergegen eine interessante Alternative als einfach zu realisierendes Quantensystem bei Raumtemperatur dar [19].

Bei einem Defektzentrum handelt es sich um Störatome und/oder Fehlstellen im Diamantgitter. Durch Interaktion der räumlich verteilten Elektronenladungen kann sich ein Zweizustandssystem mit einem optischen Übergang bilden. Der Name Farbzentrum resultiert daher, dass die Defektzentren den sonst im sichtbaren Spektrum transparenten Diamant farblich erscheinen lassen können. Der erste experimentelle Zugang zu einzelnen, auf Stickstoff-Fehlstellen basierten, Farbzentren in Diamant gelang im Jahr 1997 [20]. Bis dato sind über 500 Farbzentren in Diamant bekannt [21]. Das negativ geladene Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (eng. *nitrogen-vacancy-center*, NV^- -Zentrum) ist jedoch bislang noch das prominenteste [22], da sich Stickstoff relativ einfach in Diamant inkorporieren lässt und sich das NV^- -Zentrum durch hohe Photostabilität bei Raumtemperatur auszeichnet. Aus diesem Grund basiert auch die ers-

te kommerziell erhältliche Einzelphotonenquelle auf einem NV^- -Farbzentrum in Diamant¹.

Im Gegensatz zu anderen isolierten Quantensystemen wird für die Untersuchung von Farbzentren nur ein vergleichsweise einfacher experimenteller Aufbau benötigt. Ein Nachteil der Defektzentren zeigt sich jedoch in ihrer Wechselwirkung mit dem umgebenen Diamantgitter: Durch die Kopplung der elektronischen Wellenfunktion des Farbzentrums an Schwingungsmoden des Gitters (sog. vibronische Kopplung) wird das Emissionsspektrum der Farbzentren beeinflusst. Erfolgt der optische Übergang ohne vibronische Kopplung, so wird dieser rein elektronische Übergang als Zero-Phonon-Line (ZPL) bezeichnet. Für den Fall, dass bei dem Übergang Schwingungsquanten (sog. Phononen) erzeugt oder vernichtet werden, kommt es zum phononischen Seitenband. Dies kann den optischen Übergang des Zweizustandssystems signifikant verbreitert erscheinen lassen, wie es zum Beispiel beim NV^- -Farbzentrum der Fall ist: Wegen des starken vibronischen Seitenbandes kann bei Raumtemperatur nur etwa 3-5 % der Emission des NV^- -Farbzentrums in der ZPL gefunden werden, der Rest der Emission befindet sich in dem etwa 100 nm breiten phononischen Seitenband. Darüber hinaus zeigen NV^- -Zentren *spectral diffusion*, eine zeitabhängige Veränderung der Übergangsfrequenz durch Ladungsfluktuationen in der Umgebung des Defektzentrums [23].

Unter anderem für Anwendungen in der Quanteninformatik, sowie für fundamentale Experimente der Quantenelektrodynamik werden häufig ununterscheidbare Einzelphotonen benötigt. Auf Grund der schwachen Emission des NV^- -Farbzentrums in die ZPL ist dessen effiziente Anwendbarkeit für solche Experimente limitiert. In den letzten Jahren hat daher ein alternatives Farbzentrum, dank seiner *in situ* Inkorporation während des CVD-Diamantwachstums [24], immer mehr an Popularität gewonnen. Das aus einem Siliziumatom und einer Fehlstelle bestehende Silizium-Fehlstellen-Zentrum (eng. *silicon-vacancy-center*, SiV-Zentrum) in Diamant zeigt selbst bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Emission in die Zero-Phonon-Line und nur geringe Emission in das phononische Seitenband: Im Gegensatz zum NV^- -Zentrum, ist beim SiV-Zentrum etwa 80 % der Emission des Farbzentrums in der ZPL konzentriert [24]. Diese zeigt beim Abkühlen auf kryogene Temperaturen eine charakteristische Aufspaltung in vier sehr schmale Linien [25], deren Breiten bei Temperaturen unter etwa 4 K als Lebenszeitlimitiert bestimmt werden konnten [26]. Einzeln adressierbare SiV-Zentren welche Einzelphotonenemission aufweisen, wurden bereits 2006 demonstriert [27]. Unlängst konnte bereits die Emission zweier ununterscheidbarer Photonen von getrennten SiV-Zentren gezeigt werden [28]. Da das SiV-Zentrum keine *spectral diffusion* zeigt [28], können SiV-Ensembles in hochqualitativem CVD-Diamant mit sehr guter spektraler

¹vgl. <http://qcvictoria.com/>

Überlappung gefunden werden [29]. SiV-Zentren eignen sich somit gut für die *heralded* Verschränkung zweier distanzierter Farbzentren über Photonen, wie sie bereits für NV-Zentren demonstriert werden konnte [30].

Farbzentren in Diamant werden in der Regel über ein Konfokalmikroskop optisch angeregt und ihre Fluoreszenz detektiert, wobei die Effizienz durch die numerische Apertur (NA) des Objektivs stark limitiert ist. Selbst bei Mikroskopobjektiven mit einer extrem hohen NA ist die Photonenausbeute von Farbzentren in makroskopischen *bulk* Diamantproben durch Brechung an der Diamantoberfläche, sowie Totalreflexion limitiert. Durch die Verwendung von Diamant-Nanokristallen mit einer Größe im Sub-Wellenlängen-Bereich der Fluoreszenzemission des Farbzentrums, können Totalreflexionsverluste im Diamant vermieden werden [31].

Die Inkorporation von Farbzentren in Diamant ist statistischen Prozessen unterlegen, somit ist eine sehr genaue deterministische Inkorporation der Farbzentren in das Diamantgitter nicht möglich. Die Verwendung von Diamant-Nanokristallen ermöglicht die deterministische *in situ* Positionierung der mikroskopischen Diamanten mit Farbzentren durch Nanomanipulation [32]. Eine effiziente Kopplung an Wellenleiterstrukturen durch Nanomanipulation suggeriert vielversprechende Chip-basierte Anwendungen von Einzelphotonenquellen.

Im Laufe dieser Arbeit wurden optische Tieftemperaturuntersuchungen, sowie temperaturabhängige Untersuchungen der SiV-Fluoreszenz von Diamant-Nanokristallen durchgeführt. Im theoretischen Teil werden zunächst grundlegende Eigenschaften des SiV-Zentrums in Diamant aufgeführt: Es wird das aktuell populärste molekulare Modell des SiV-Zentrums in Diamant, sowie dessen spektrale Eigenschaften vorgestellt. Abschließend wird auf Besonderheiten von Diamant-Nanokristallen und Einzelphotonenemission von Farbzentren eingegangen. Der experimentelle Teil beschäftigt sich mit den benötigten Komponenten zur optischen Charakterisierung der SiV-Fluoreszenz bei kryogenen Temperaturen. Neben dem Konfokalmikroskop und den Detektoren wird hierbei auch der Kryostat mit geschlossenem Kühlkreislauf vorgestellt. Anschließend werden die Resultate der Tieftemperaturuntersuchungen, sowie der temperaturabhängigen Untersuchungen fluoreszierender SiV-Ensembles in Nanodiamanten dargestellt. Dabei werden die Ergebnisse zur Lebensdauer des angeregten Zustands und die aufgezeichneten Emissionsspektren der SiV-Zentren betrachtet. Der Ausblick beschäftigt sich mit möglichen Implementierungen von Nanodiamanten mit schmalbandigen Farbzentren, wie z.B. der deterministischen Kopplung an maßgeschneiderte dielektrische Wellenleiterstrukturen zur Anwendung als Chip-basierte Schnittstelle in der Quanteninformationstechnologie.

2 Silizium-Fehlstellen (SiV) Zentren in Diamant

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden physikalisch-chemischen Materialeigenschaften von Diamant als Ausgangsmaterial für Farbzentren behandelt. Dabei wird auch auf die Herstellung künstlicher Diamanten und die auftretenden Farbzentren, vor allem das Silizium-Fehlstellen-Zentrum (eng. *silicon vacancy center*, SiV-Zentrum) eingegangen. Anschließend wird das derzeit gängige Modell der molekularen Struktur des SiV-Zentrums vorgestellt und auf dessen spektrale Eigenschaften eingegangen. Weiterhin werden die Besonderheiten von Diamant-Nanokristallen und abschließend die Einzelphotonenemission einzelner Farbzentren in Diamant behandelt.

2.1 Materialeigenschaften von Diamant

Diamant (griech.: *adámas* = unbezwingbar) ist die dichteste Modifikation von reinem Kohlenstoff, welche sich durch eine Vielzahl extremer Eigenschaften auszeichnet.

Während Diamant nur einen metastabilen Zustand des Kohlenstoffs darstellt, ist Graphit bei Raumtemperatur und Normaldruck die thermodynamisch stabile Form des Kohlenstoffs. Unter Normaldruck kommt es jedoch erst ab 1500°C zu einem Phasenübergang von Diamant zu Graphit [33].

Das Diamantgitter besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten (eng. *face-centered cubic*, fcc) Bravaisgittern, deren kristallographische Positionen um den Vektor $(a/4, a/4, a/4)$ verschoben sind. Die Gitterkonstante a beträgt 3,567 Å. Die Kohlenstoffatome in Diamant sind sp^3 -hybridisiert, wodurch jedes Atom vier symmetrisch ausgerichtete, gleichwertig kovalent gebundene nächste Nachbarn besitzt. Die schematische Anordnung der Kohlenstoffatome im Diamantgitter ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Diamant zeichnet sich durch die höchste Teilchenzahldichte (Atome pro Volumen) aller bekannter Materialien aus. Kombiniert mit der starken kovalenten Bindung der Kohlenstoffatome, entsteht eine außergewöhnlich hohe Bindungsenergiedichte. Hieraus resultieren einerseits die extremen mechanischen Eigenschaften von Diamant, wie die

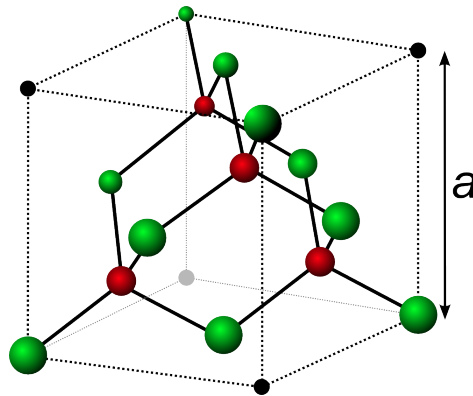


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Diamantgitters. Die grünen Gitterplätze entsprechen einem der zwei zueinander verschobenen fcc-Bravaisgitter, die roten Gitterplätze gehören dem weiteren fcc-Gitter an. Die Bindungen zu den nächsten Nachbarn sind symbolisch dargestellt, jeder Gitterpunkt bildet mit seinen vier nächsten Nachbarn ein reguläres Tetraeder.

herausragend große Härte (*Mohshärte* 10^1), andererseits die große chemische Resistenz gegenüber Säuren und Basen.

Bei den elektronischen Eigenschaften von Diamant macht sich die Diamantstruktur ebenfalls bemerkbar. Diamant kann als Halbleiter mit einer breiten indirekten Bandlücke von 5,5 eV (230 nm) und einer noch breiteren direkten Bandlücke von 7,3 eV (170 nm) betrachtet werden [35], welche Diamant im sichtbaren und sogar bis in den UV-Bereich transparent erscheinen lässt [36]. Ein reiner Diamantkristall ohne Verunreinigungen oder Gitterfehler ist bei 0 K auf Grund des vollbesetzten Valenzbandes und der kovalenten Bindungen ein perfekter elektrischer Isolator. Durch gezielte Dotierung des Materials kann jedoch ein Elektronenübergang stattfinden und die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden. Bei Diamanten mit Gitterdefekten, zum Beispiel in Form von Dotierungen, können Zustände entstehen, die sich energetisch innerhalb der Bandlücke befinden. Diese bilden Zielniveaus für optische Übergänge bei Energien unterhalb der Bandlücke.

Trotz der Eigenschaft als exzellenter elektrischer Isolator weist Diamant bei Raumtemperatur eine etwa fünffach höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer auf ($20 \frac{\text{W}}{\text{cmK}}$) [33]. Diese unübliche Kombination beruht auf der Tatsache, dass der Wärmetransport im Diamant nicht über freie Ladungsträger (Elektronen), sondern über Gitterschwingungen (Phononen) erfolgt. Das starre Diamantgitter ist für die geringe Phononen-

¹Die höchste gemessene Härte eines natürlichen Materials. Mittlerweile sind eine Reihe synthetischer Materialien mit größerer Härte als Diamant bekannt [34].

Wechselwirkungen verantwortlich, die Phononen besitzen also eine große mittlere freie Weglänge [36]. An Gitterdefekten kann eine zusätzliche Streuung der Phononen auftreten. Die Wärmeleitfähigkeit von Diamant hängt also entscheidend von der Qualität dessen Qualität ab. Phononen zählen zu den Bosonen, deren mittlere Besetzungszahl sich im thermischen Gleichgewicht gemäß der Bose-Einstein-Verteilung berechnen lässt. Folglich sind bei niedrigen Temperaturen nur wenige Phononen im Gitter vorhanden. Die Breite der elektronischen Übergänge im Diamant kann durch Phononen beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 2.3.2), weshalb man häufig Spektroskopieexperimente bei kryogenen Temperaturen durchführt.

2.1.1 Methoden der Diamantsynthese

Diamant ist in der Natur nur selten vorzufinden, die Beschaffung ist äußerst kostspielig. Zudem variiert die Art und Anzahl der Störstellen und Defekten in natürlichem Diamant erheblich, was die systematische Nutzbarkeit weit einschränkt. Daher war der industrielle Nutzen von Diamant bis zur ersten Diamantsynthese durch Bundy et al. im Jahre 1955 [37] weitgehend verschlossen. Seit der Möglichkeit der künstlichen Herstellung gewinnen Diamanten in Forschung und Industrie zunehmend an Bedeutung. Geringere Kosten sowie bessere Härte und Wärmeleitfähigkeit zeichnen synthetische Diamanten aus. Sie haben unter anderem als Poliermittel und Schneidwerkzeug weite Verbreitung gefunden. Weiterhin wird Diamant unter anderem bei Dioden, Transistoren und optischen Fenstern für CO₂-Laser verwendet.

Es wird angenommen, dass natürliche Diamanten in Tiefen von mehr als 150 km unter der Erdoberfläche bei Temperaturen von 900 – 1300°C und einem Druck von über 45 Kbar aus Graphit entstehen [33]. Die Diamantsynthese bei hohem Druck und hoher Temperatur (eng. *high-pressure-high-temperature*, HPHT) imitiert diesen Prozess. In den letzten Jahrzehnten war die HPHT-Synthese die wichtigste Methode um Diamanten industriell herzustellen [38]. Um einen kontrollierbaren HPHT-Prozess zu ermöglichen wird dem Graphit ein Katalysator, z.B. ein geschmolzenes Übergangsmaterial zugeführt. Diese Metalle werden teilweise im Diamant inkoperiert, zusammen mit einer meist hohen (bis zu 100 ppm) Konzentration von Stickstoffatomen. Ein ähnlicher Ansatz ist die Detonationssynthese, bei der die hohe Temperatur und der hohe Druck bei einer Explosion genutzt werden, um Diamantnanopartikel zu synthetisieren [33].

Im Gegensatz dazu wird bei der Synthese von Diamant aus der Gasphase durch die chemische Gasphasenabscheidungs-Methode (eng. *chemical-vapour-deposition*, CVD) nicht der thermodynamisch stabile Zustand von Diamant geschaffen, sondern chemische Reaktionsabläufe werden ausgenutzt. Beim CVD-Verfahren wird ein Plasma aus atomarem Wasserstoff und kohlenstoffhaltigen Molekülen in einer Probenkammer

gezündet, in der sich ein Substrat mit einer bestimmten kristallographischen Ausrichtung befindet. Die hochreaktiven Radikale des Plasmas reagieren mit der Oberfläche des Substrats, wodurch eine Materialabscheidung erfolgt. Dabei bildet sich bevorzugt Diamant gegenüber Graphit, da der atomare Wasserstoff bevorzugt den sp^2 -gebundenen Kohlenstoff, also Graphit ätzt. Wasserstoffmoleküle dissoziieren erst ab Temperaturen über 2000 K, die bei unterschiedlichen CVD-Verfahren mit verschiedenen Energiequellen erreicht werden. Unter anderem werden Lichtbögen, thermische Energiequellen (Filamente) oder Mikrowellenplasmen genutzt [38, 39, 40]. Auf Grund des einfachen Geräteaufbaus und der Flexibilität wird das CVD-Verfahren in der Forschung bevorzugt eingesetzt. Es ermöglicht die Synthese von hochreinem Diamant, dessen Ausbeute jedoch geringer als beim HPHT-Prozess ausfällt [41]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanodiamanten wurden durch das CVD-Verfahren synthetisiert. Genauere Informationen dazu sind im Anhang B.1 zu finden.

2.1.2 Farbzentren in Diamant

Durch die zuvor erwähnte breite Bandlücke von Diamant, ist ein weiter Energiebereich für die Ausbildung von diskreten, durch Kristalldefekte induzierten, Energieniveaus zugänglich. Diese Kristalldefekte sorgen bei natürlichem als auch bei synthetischem Diamant für eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und für Absorption im sichtbaren Lichtspektrum. Da diese Kristalldefekte zur Farbe der Diamanten führen, werden sie allgemein als Farbzentren bezeichnet. Die Vielzahl möglicher Fehlstellen in Diamant (es sind über 500 Farbzentren bekannt [21]) führt zu einem breiten Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Fehlstellen mit diskreten Energieniveaus in der Bandlücke von Diamant können als künstliche Atome in einer transparenten Matrix interpretiert werden. Ein einzelnes Farbzentrum kann also, analog zu einem einzelnen Atom, als einzelnes Quantensystem interpretiert werden. Durch die Festkörperumgebung ist die Untersuchung von Farbzentren relativ einfach. Im Gegensatz zu anderen einzelnen Quantensystemen, wie zum Beispiel Atomen, Ionen oder Quantenpunkten, ist eine Untersuchung von Farbzentren in Diamant mit vergleichbar geringem experimentellen Aufwand verbunden und bei Raumtemperatur möglich.

Die Defekte im Kristall können intrinsischer oder extrinsischer Natur sein. Wobei erstere Unordnungen im reinen Kristallgitter, wie Fehlstellen (eng. *vacancy*), Zwischengitteratome oder Versetzungen sind. Bei letzteren kommen im Gegensatz dazu Fremdatome (z.B. Si, N, B, P, H) im Gitter vor, die isoliert oder in Ansammlungen die Position der Kohlenstoffatome im Diamantgitter einnehmen. Vor allem in natürlichem Diamant, aber auch bei synthetischem Diamant treten Kristalldefekte auf. Zu deren Identifizierung und Charakterisierung kommen Techniken wie Elektronenspinresonanz und Raman-Spektroskopie zum Einsatz [42]. Klassisch werden Diamanten

entsprechend ihrer Verunreinigungen in verschiedene Klassen eingeteilt. Die meisten natürlichen Diamanten (ca. 98 %) gehören der Gruppe Ia an [36], deren Störstellen hauptsächlich aus Stickstoffatomen mit einer Konzentration von bis zu 3000 ppm bestehen und zumeist in aggregierter Form, d.h. in Clustern vorliegen. Durch ausgedehnte Cluster der N-Atome kann es zu einer Absorption im blauen Teil des sichtbaren Spektrums und damit zu einer gelblichen bis braunen Färbung der Diamanten kommen. Liegen die Stickstoffatome vor allem paarweise vor, so führen sie nur zu einer sehr geringen Färbung der Diamanten. Beträgt die Verunreinigung durch Stickstoffatome weniger als 500 ppm, so liegen sie hauptsächlich vereinzelt vor und man spricht von Typ Ib Diamant. Dieser Klasse gehören nur ca. 0,1 % der natürlichen Diamanten [36], aber die Mehrheit der HPHT-Diamanten an. Kommt durch vernachlässigbare Stickstoffstörstellen-Konzentrationen zu keiner Absorption typischer Bänder im infraroten Wellenlängenbereich [43], so handelt es sich um Typ II Diamant. Typ IIb-Diamant besitzt einen signifikanten Anteil des Halbleiters Bor wodurch Elektronenlöcher entstehen. Es kommt zu einer elektrischen Leitfähigkeit (p-Leitung) [44]. Typ IIb-Diamant macht etwa 0,1 % des natürlichen Diamants aus [36], er absorbiert im roten bis gelben Teil des sichtbaren Spektrums, was zu seiner grauen bis blauen Farbe führen kann. Ein Großteil der CVD-Diamanten, sowie etwa 2 % aller natürlichen Diamanten [36] gehören der Klasse IIa an. Sie sind „rein“ in dem Sinne, dass sie keine Absorption durch Defekte im Infraroten zeigen [45]. Zur genaueren Klassifizierung wird meist die Konzentration der häufigsten Störstellen, Stickstoff $[N]^S$ und Bor [B], angegeben. Kommerziell ist CVD-Diamant mit Konzentrationen von $[N]^S < 5$ ppb und $[B] < 1$ ppb erhältlich².

Auf Grund der kleinen Kohlenstoffatome und starken Bindungen des Diamantgitters führen größere Störatome zu erheblichen Verspannungen im Gitter. Die Konzentration schwerer Störstellen ist darum üblicherweise gering [45]. Mittels Ionenimplantation können jedoch auch sehr schwere Störstellen wie Metalle der Seltenen Erden in das Diamantgitter eingebracht werden [46, 47].

Die elektronischen Übergänge der Farbzentren können auch an Phononen koppeln. Das Diamantgitter erlaubt Phononenenergien von 70 meV bis 168 meV (entsprechende Debyefrequenz 150 meV) [21]. Die Zustandsdichte der Phononen beeinflusst die Linienbreite elektronischer Übergänge in Festkörpern [48, 49], diese Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird im Abschnitt 2.3.3 genauer behandelt.

2.1.3 Synthese von SiV-Zentren

SiV-Farbzentren werden üblicherweise während des Diamantwachstums (*in situ*) in synthetischen CVD-Diamant eingebracht. Als Hauptquelle für die Störstellen mit Si-

²vgl. <http://www.e6cvd.com/>

liziumatomen gelten häufig das zum Diamantwachstum verwendete Siliziumsubstrat. Es wird dabei durch das Plasma, welches zur Beschichtung verwendet wird, angeätzt [50, 51, 52], wobei dieses mit atomarem Silizium kontaminiert wird. Dieses wiederum wird anschließend beim Wachstum in das Diamantgitter eingebracht. Ein ähnlicher Effekt tritt an den, häufig aus Quarz (SiO_2) bestehenden, Reaktorwänden auf [53]. Bei thermischem CVD kann Silizium auch aus Verunreinigungen des Heizdrahts stammen [54]. Neben der *in situ* Implantation können Siliziumatome außerdem mittels Ionenimplantation in das Diamantgitter eingebracht werden [27, 42, 53, 55]. Dabei werden Siliziumionen mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes auf den Diamanten beschleunigt. Es muss eine sehr hohe Energie eingesetzt werden, um die kovalenten Bindungskräfte zwischen den Atomen im Diamantgitter zu überwinden und Kohlenstoffatome zu entfernen. Diese hohe Energieübertragung ist jedoch auch mit Beschädigungen des Gitters verbunden: Jedes Ion erzeugt durch Kollision herausgeschlagener Kohlenstoffatome eine Vielzahl an Punktdefekten, die anschließend durch thermisches Ausheizen (eng. *annealing*) im Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre entfernt werden.

2.2 Molekulare Struktur der SiV-Zentren

In diesem Abschnitt soll das aktuell gängigste molekulare Modell des SiV-Zentrums in Diamant erläutert werden. Im Gegensatz zum NV-Zentrum, welches als prominentestes Farbzentrum in Diamant gilt und schon seit über 5 Jahrzehnten untersucht wird, ist das SiV-Zentrum noch ein relativ unbekanntes Farbzentrum. Der Grund dafür liegt mitunter in der Synthese von Diamant mit SiV-Zentren: In HPHT-Diamant, sowie in natürlichem Diamant ist die Konzentration von NV-Zentren im Gegensatz zu SiV-Zentren sehr hoch. Dagegen können SiV-Zentren vor allem in, über das CVD-Verfahren, gewachsenem Diamant gefunden werden, welches noch ein relativ neues Verfahren zur Diamantsynthese darstellt [56, 57].

2.2.1 Bausteine des SiV-Farbzentrums

Die ersten Anzeichen einer Fluoreszenz bei 1,68 eV wurden 1980 veröffentlicht [58] und im nächsten Jahr einem Farbzentrum mit beteiligtem Silizium zugeordnet [59]. In den folgenden Jahren wurde, vor allem in CVD-gewachsenem Diamant, häufig von der 1,68 eV-Fluoreszenz berichtet. Die ersten Hinweise auf eine Beteiligung von Leerstellen, welche Kohlenstoffatome ersetzen, lieferte die Ionenimplantation von Siliziumatomen in das Kristallgitter. Zur Synthese von SiV-Zentren war nach der Ionenimplantation ein annealing Prozess mit Temperaturen über 800 °C notwendig [59, 53]. Der weit akzeptierte Prozess hierbei ist, dass die Leerstellen beim Annealing mobil werden und zu den Siliziumfehlstellen wandern. Beim CVD-Wachstum wird angenommen, dass sich

die Leerstellen direkt an der Fehlstelle bilden [60]: Es wird zunächst ein Siliziumatom in der obersten Diamantschicht eingebaut, das dann beim Wachstum der nächsten Schicht verhindert die Adsorption eines C-Atoms verhindert, wodurch sich eine Fehlstelle ausbildet. Die weiteren Diamantschichten „überziehen“ den SiV-Komplex und stabilisieren ihn. Ein solcher Wachstumsprozess konnte bereits bei NV-Zentren nachgewiesen werden [61, 62].

2.2.2 Ladungszustände des SiV-Zentrums

Farbzentren in Diamant können verschiedene Ladungszustände aufweisen. Zum Beispiel wird beim NV-Zentrum davon ausgegangen, dass der negative Ladungszustand (NV^-) für die ZPL bei $\lambda_{NV^-} = 637$ nm verantwortlich ist [63]. Für den Fall des neutralen Defektzustands (NV^0), liegt die ZPL bei $\lambda_{NV^0} = 575$ nm [63].

In der Vergangenheit gab es kontroverse Vermutungen zum Ladungszustand des SiV-Zentrums. In neueren Publikationen geht man jedoch, unter wegen experimentellen Ergebnissen [60] und *ab initio* Untersuchungen [64], davon aus, dass die ZPL bei $\lambda = 738$ nm dem negativ geladenen SiV^- -Zentrum zugeordnet werden kann, während die ZPL bei $\lambda = 946$ nm dem neutralen SiV^0 -Zentrum zuzuordnen ist. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Emission bei $\lambda_{SiV^-} = 738$ nm dem negativ geladenen SiV^- -Zentrum zugeordnet werden. Bei Erwähnung des SiV-Zentrums ist im Folgenden immer der negative Ladungszustand, das SiV^- -Zentrum, gemeint.

2.2.3 Räumliche Struktur des Kristalldefekts

Nachdem die Bestandteile und die Ladungszustände des SiV-Zentrums betrachtet wurden, wird sich in diesem Unterabschnitt abschließend der räumlichen Struktur des SiV-Zentrums zugewandt. Eine Besonderheit des SiV-Zentrums ist die beobachtete spektrale Feinstruktur bei kryogenen Temperaturen (siehe Abschnitt 2.3.2), die normalerweise einer aufgehobenen orbitalen Entartung zuzuschreiben ist. Die SiV-Struktur muss also entartete Energieniveaus aufweisen, welche durch eine kleine Störung getrennt sind.

Erste *ab initio* Dichtefunktionaltheorie (eng. *density functional theory, DFT*) Berechnungen der räumliche Struktur des SiV-Zentrums wurden 1996 durchgeführt [66]. Dabei wurde ein Siliziumatom mit einer benachbarten Leerstelle entlang der $\langle 111 \rangle$ Kristallachse des Diamanten simuliert. Die Berechnungen haben ergeben, dass das Siliziumatom instabil ist, wenn es sich anstelle eines Kohlenstoffatoms im Diamantgitter befindet. Vielmehr bewegt es sich entlang der $\langle 111 \rangle$ Kristallachse zu einem Zwischengitterplatz (siehe Abbildung 2.2). Das SiV-Zentrum besteht demnach also aus einem Siliziumatom und einer doppelten Gitterleerstelle (eng. *split-vacancy*). Diese Orientierung des SiV-Zentrums wurde seither durch erneute *ab initio* Berechnungen [67, 68],

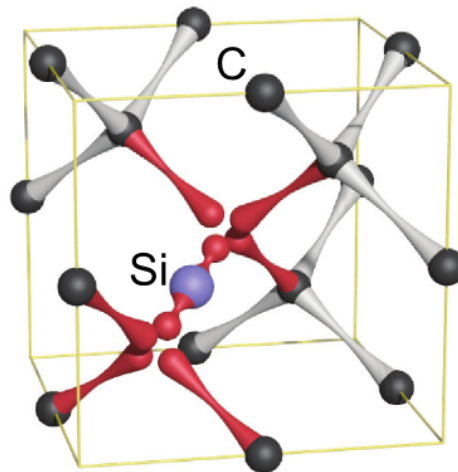


Abbildung 2.2: Schema des SiV⁻-Zentrums im Diamantgitter, bestehend aus einem Siliziumatom und einer doppelten Gitterleerstelle mit D_{3D} Symmetrie (entnommen aus [65]). Das Farbzentrum ist entlang der $\langle 111 \rangle$ Kristallachse des Diamanten angeordnet. Die teilweise freien Bindungen, welche am Farbzentrum mitwirken, sind rot hervorgehoben, entsprechen jedoch nicht der tatsächlichen Ladungsverteilung der Elektronen.

sowie durch experimentelle Beobachtungen bestätigt [65]. Die split-vacancy Konfiguration führt zu einer D_{3D} Geometrie des Farbzentrums, welche ein inversionssymmetrisches Potential für die elektronischen Orbitale bildet [69]. Das negativ geladene SiV-Zentrum besitzt in diesem Fall sowohl im Grundzustand, als auch im angeregten Zustand eine doppelte orbitale Entartung. Theoretisch wurde gezeigt, dass diese Entartung durch Spin-Bahn-Kopplung oder den Jahn-Teller-Effekt aufgehoben sein kann, was zu vier möglichen optischen Übergängen zwischen Grund- und angeregtem Zustand führt. Dies passt gut zu den vier beobachteten Spektralen Linien des SiV-Zentrums bei kryogenen Temperaturen (siehe Abschnitt 2.3.2). Neue experimentelle Ergebnisse deuten auf eine Feinstrukturaufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung hin [65].

2.3 Spektrale Eigenschaften des SiV-Zentrums

Nachdem im letzten Abschnitt das molekulare Modell des SiV-Zentrums erläutert wurde, werden hier die spektralen Eigenschaften des negativ geladenen SiV-Zentrums betrachtet; beginnend mit den Möglichkeiten zur Anregung und Detektion der Fluoreszenz des SiV-Zentrums. Die Emission von Farbzentren in Festkörpern unterscheidet

sich von dem reinen atomaren Übergang, da die Störstellen mit Gitterschwingungen des Festkörpers interagieren können, sogenannte Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Im zweiten Teil dieses Abschnitts wird der reine elektronische Übergang des SiV-Zentrums, die Zero-Phonon-Line (ZPL), betrachtet. Übergänge, bei denen Gitterschwingungen (Phononen) beteiligt sind, werden als phononisches Seitenband bezeichnet. Dieses Seitenband ist gegen die ZPL um die Energie, die benötigt wird um ein oder mehrere Phononen zu erzeugen bzw. zu vernichten, rot- bzw. blauverschoben. Die ZPL ist meist schmalbandig im Vergleich zum phononischen Seitenband, bei SiV-Zentren kann sie jedoch dominieren (Debye-Waller-Faktor $> 0,7$ [24]). Dies wird im letzten Unterabschnitt näher ausgeführt.

2.3.1 Anregung und Detektion der SiV-Fluoreszenz

Um die Fluoreszenzeigenschaften der SiV-Zentren zu untersuchen, sollte eine effiziente Anregung dieser stattfinden. Erste spektroskopische Messungen an SiV-Farbzentren wurden durch Kathodolumineszenz (Anregung durch Elektronen) durchgeführt [58, 59]. In dieser Arbeit wird jedoch nur die optische Anregung betrachtet.

Eine optische Anregung der SiV-Zentren ist mit Licht einer geringeren Wellenlänge (höhere Energie) möglich (*offresonante* Anregung). Es kann eine offresonante Anregung des SiV-Zentrums über eine weite spektrale Spanne gezeigt werden (496 nm bis 729 nm [70]), bei der eine Population höherer vibronischer Zustände stattfindet. Im Gegensatz z.B. zu gefangenen Ionen, bei denen die Detektion im 90° Winkel zur Anregung erfolgen kann, wird die Festkörperspektroskopie meist über die Konfokalmikroskopie (siehe Abschnitt 3.2.1) durchgeführt. Hierbei wird der Anregungslaser von der Probenoberfläche zurück reflektiert und überlappt so mit der emittierten Fluoreszenz, dessen Licht bei offresonanter Anregung mit geeigneten Filtern vom Anregungslicht getrennt werden kann. Die offresonante Anregung und direkte Detektion der ZPL wird auch als Photolumineszenz-Messung (eng. *photoluminescence*, PL) bezeichnet.

Alternativ kann bei *resonanter* Anregung das um mehr als 20 nm rotverschobene Phononenseitenband des SiV-Zentrums [71] detektiert werden. Dazu wird der Anregungslaser auf die Wellenlänge der ZPL eingestellt und das spektrale Fenster der Detektion mit Interferenzfiltern auf die phononischen Seitenbänder ausgerichtet. Bei der resonanten Anregung wird die Absorption der ZPL anhand der Intensität des Seitenbands gemessen, diese Art der Anregung wird auch als Photolumineszenzanregung (eng. *photoluminescence excitation*, PLE) bezeichnet.

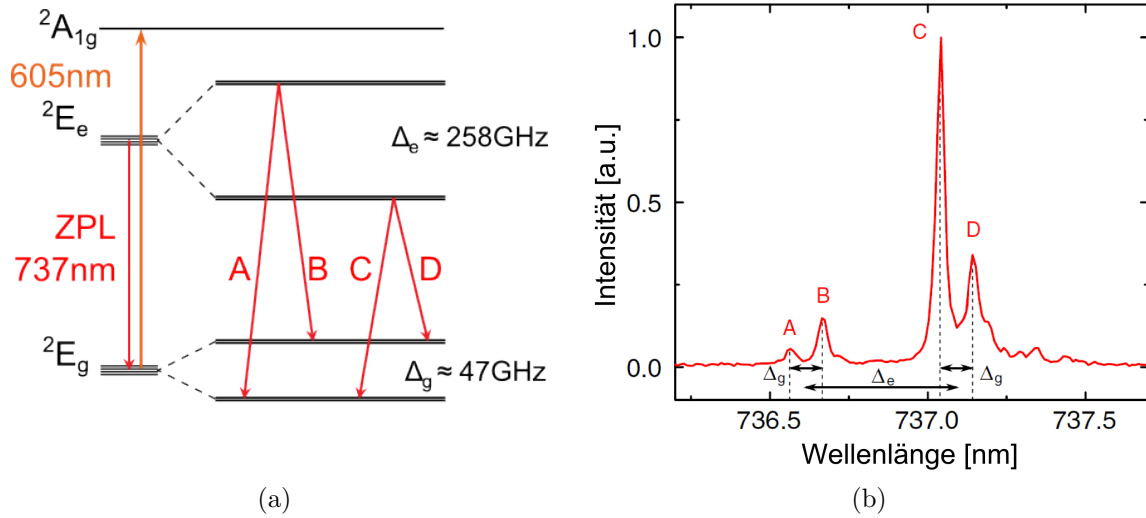


Abbildung 2.3: (a) Schema des Energieniveaumodells, sowie der optischen Übergänge eines SiV⁻-Zentrums. Die Entartung des Grundzustands 2E_g , sowie des ersten angeregten Zustands 2E_e , ist durch spin-orbit Wechselwirkung teilweise aufgehoben, wodurch es zu den Dubletten des Grund- und angeregten Zustands kommt. Die Teilung des Grund- und angeregten Zustands führt zu den vier optischen Übergänge A bis D. Weiterhin ist das höher liegende $^2A_{1g}$ Niveau gezeigt, welches effiziente offresonante Anregung des SiV-Zentrums ermöglicht. (b) Das Tieftemperatur (4K) Fluoreszenzspektrum eines SiV⁻-Ensembles bei offresonanter Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 700\text{ nm}$. Die dominanten Emissionslinien, welche zwei Dubletten bilden, entsprechen den optischen Übergängen A bis D (entnommen aus [29]).

2.3.2 Spektrale Eigenschaften der ZPL

Die SiV-Fluoreszenz zeigt selbst im Raumtemperaturspektrum eine dominante ZPL im nahen infraroten Wellenlängenbereich, deren Maximum bei etwa 738 nm ($1,68\text{ eV}$) liegt (vgl. z.B. [72]). Für einzelne SiV-Zentren kann selbst bei Raumtemperatur eine sehr schmale Linienbreite der ZPL unter 1 nm gefunden werden [24, 73]. Sie zeigt in diesem Fall beim Abkühlen auf kryogene Temperaturen ein Aufspalten in eine Feinstruktur mit vier Linien, welche um 737 nm zentriert liegen [74, 75, 76, 77]. Die temperaturbedingte Verbreiterung der ZPL durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung sowie die temperaturabhängige Verschiebung der ZPL wird in Abschnitt 4.3.2 zunächst theoretisch genauer betrachtet und auch experimentell überprüft.

Um die grundsätzlichen spektralen Eigenschaften der ZPL von SiV-Zentren zu erklären wird die elektronische Struktur des SiV-Zentrums betrachtet. Detaillierte Einsicht in die elektronische Struktur lieferten *ab initio* Berechnungen [68], sowie jüngste Messungen [65, 69]: Wie in Abbildung 2.3 (a) gezeigt, bestehen die Grund-, sowie angeregten Zustände jeweils aus einer vierfach entarteten Mannigfaltigkeit, bei der zwei entartete Orbitale von einem $S = 1/2$ Teilchen besetzt sind [29]. Die Entartung ist durch die spin-orbit Wechselwirkung teilweise aufgehoben ($\Delta_e \approx 258$ GHz, $\Delta_g \approx 47$ GHz). Jeder angeregte Zustand besitzt Dipolübergänge zu den zwei Grundzuständen, formt also ein optisches Λ -System. Durch diese elektronische Struktur kommt es zu dem in Abbildung 2.3 (b) gezeigten, typischen Emissionsspektrum des SiV-Zentrums. Die vier Linien, welche zwei Dubletten bilden, stellen die ZPL dar. Mehr als 70% der totalen Fluoreszenz des SiV-Zentrums erfolgt in die ZPL, was dem Debye-Waller-Faktor entspricht. Zusätzlich existiert ein ${}^2A_{1g}$ Niveau, welches durch Wellenlängen $\lesssim 605$ nm angeregt werden kann. Dieses ${}^2A_{1g}$ Niveau zerfällt nichtstrahlend zum angeregten 2E_e Niveau, wodurch eine effiziente offresonante Anregung mit orthogonal zur ZPL-Emission polarisiertem Licht möglich ist [65].

In hochqualitativen Diamantschichten konnten bereits SiV-Ensembles gefunden werden, welche ähnliche spektralen Eigenschaften wie einzelne SiV-Zentren zeigen [29]. Bei Raumtemperatur zeigen sie jedoch häufig eine breitere ZPL als einzelne SiV-Zentren [78, 79, 70, 36], welche sich beim Abkühlen auf kryogene Temperaturen nicht sichtbar in die Feinstruktur aufspaltet [78, 74, 36]. Eine starke Verbreiterung kann vor allem bei inhomogenen Materialien wie polykristallinen Diamantfilmen beobachtet werden [53, 55]. Durch Verspannungen im Diamantgitter kommt es zu unterschiedlichen Übergangsfrequenzen der individuellen Farbzentren [36], die in einer inhomogenen Verteilung der Emissionswellenlängen der ZPLs der einzelnen SiV-Zentren im Ensemble resultieren und die kollektive ZPL inhomogen verbreitert erscheinen lassen. Bei hochqualitativem Diamant mit geringen Verspannungen im Gitter kann es zu einer guten spektralen Überlappung der Emissionslinien der SiV-Zentren kommen, sodass die kryogenen Emissionsspektren denen einzelner Zentren ähneln (vgl. z.B. Abbildung 2.3 (b)).

Die ZPL der Emission von Farbzentren kann etwa auf Grund des Auflösungsvermögens des Spektrometers zusätzlich verbreitert erscheinen. Bei ersten Tieftemperaturuntersuchungen an SiV-Zentren konnte deshalb die Feinstruktur der ZPL noch nicht beobachtet werden [58, 59]. Die möglichen Verbreiterungsmechanismen des Emissionsspektrums werden im Abschnitt 4.3.2.1 genauer behandelt.

2.3.3 Elektron-Phonon-Wechselwirkung des SiV-Zentrums

In Festkörpern sind die elektronischen Übergänge mit Schwingungen der Umgebung gekoppelt: Wenn eine Fehlstelle vom Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben wird, ändert sich die elektronische Wellenfunktion und damit die Ladungsverteilung. Infolgedessen werden die Atome um die Fehlstelle von der veränderten Ladungsverteilung entweder angezogen oder abgestoßen und relaxieren an eine neue Position. Diese Relaxationen erzeugen Schwingungen, es besteht also eine Kopplung zwischen der Elektronenwolke und den möglichen Schwingungsmoden der Fehlstelle [48]. Mathematisch kann die Kopplung wie folgt betrachtet werden: Nimmt man eine einzelne Vibrationsmode an, so ist die totale Energie des angeregten Zustands durch die Summe der Zustandsenergie und der Schwingungsenergie gegeben. Die totale Energie des angeregten Zustands wird somit durch das Potential

$$V_e = E_e + \frac{1}{2}m\omega^2Q^2 \quad (2.1)$$

beschrieben. Dabei entspricht E_e der Energie des zugehörigen angeregten Zustands, m der effektiven Masse des Systems und ω der Frequenz der Schwingungsmode. Die Entfernung des Atomkerns zur Gleichgewichtsposition Q wird auch als Versatz bezeichnet. Im Fall der Elektron-Phonon-Kopplung muss Gleichung 2.1 wie folgt erweitert werden:

$$V_e = E_e + aQ + \frac{1}{2}m\omega^2Q^2 + bQ^2 \quad (2.2)$$

wobei aQ (bQ^2) die lineare (quadratische) Elektron-Phonon-Wechselwirkung bezeichnet.

Zeichnet man die Schwingungspotentiale für den Grundzustand, sowie den angeregten Zustand als Parabeln, so sind diese um den Versatz Q gegeneinander verschoben (vgl. Abbildung 2.4). Die Schwingungspotentiale besitzen vibronische Niveaus, welche den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators mit den Quantenzahlen $n, n' = 0, 1, 2, \dots$ entsprechen. Sind an dem Übergang zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand keine Phononen beteiligt, die vibronische Mode ändert sich also nicht ($n = n'$), so wird dies als ZPL bezeichnet. Das Franck-Condon-Prinzip trifft die Annahme, dass die Absorption und Emission eines Photons und der damit verbundene elektronische Übergang viel schneller als die Atomkernbewegung im Diamantgitter stattfindet. Folglich können optische Übergänge in Abbildung 2.4 nur vertikal stattfinden.

Die lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt, dass die Schwingung des Grundzustands und des angeregten Zustands wegen des Unterschieds der Ladungsdichte nicht um die selbe Gleichgewichtsposition geschieht. Das Auftreten der vibroni-

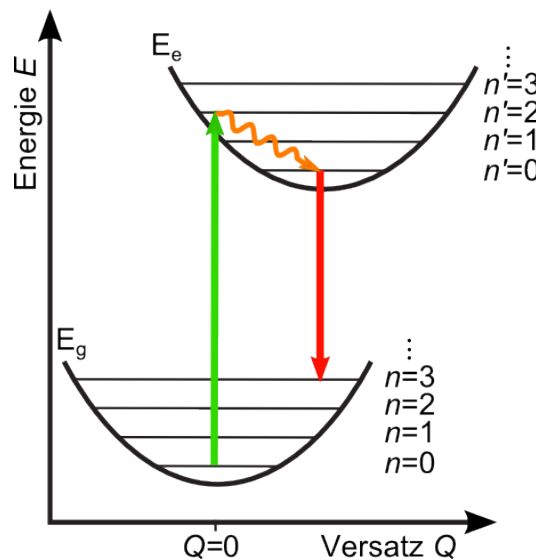


Abbildung 2.4: Vibronische Potentiale des Grund- (E_g) und angeregten Zustands (E_e) mit den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators ($n, n' = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$). Sie sind um den Versatz Q gegeneinander verschoben. Nachdem das System in ein höheres vibronisches Niveau angeregt wurde (grüner Pfeil), relaxiert es schnell in das vibronische Niveau $n' = 0$ (orangefarbener Pfeil). Anschließend zerfällt es durch die Emission eines Photons in den Grundzustand (roter Pfeil). Am wahrscheinlichsten ist der Übergang zwischen vibronischen Eigenfunktionen mit der größten Überlappung (nach [45]).

schen Seitenbänder im Emissionsspektrum des Farbzentrons lässt sich mit der linearen Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklären: Nach der Anregung durch Absorption eines Photons (grüner Pfeil in Abbildung 2.4) relaxiert das Farbzentrum schnell in das vibronische Niveau $n' = 0$. Die Verschiebung der Parabel, sowie die Tatsache, dass ein optischer Übergang nur vertikal geschieht, führt zum Übergang des vibronischen Grundniveaus ($n' = 0$) des angeregten Zustands in ein höheres vibronisches Niveau des Grundzustands ($n > 0$) (roter Pfeil in Abbildung 2.4). Die Linien der vibronischen Seitenbänder sind also rotverschoben.

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Seitenbandemission auftritt ist durch die Verschiebung der Parabel gegeben, welche wiederum aus der linearen Elektron-Phonon-Wechselwirkung resultiert. Je größer der Unterschied in der Ladungsverteilung zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist, desto stärker sind also die phononischen Sei-

tenbänder. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann über den *Huang-Rhys-Faktor* S quantifiziert werden. Dieser ist durch

$$e^{-S} = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{PSB}} \quad (2.3)$$

definiert und gibt die Zahl der im Mittel bei einem Elektronenübergang emittierten Phononen an. I_{ZPL} und I_{PSB} stehen dabei für die Intensität der ZPL und des phononischen Seitenbands. Daraus folgt, dass der Übergang vom angeregten Zustand am Wahrscheinlichsten in den $n = S$ Grundzustand erfolgt. Für SiV-Ensembles konnten Huang-Rhys-Faktoren zwischen $S = 0,08$ und $S = 0,24$ gefunden werden [24, 79, 80]. Die geringen Werte bedeuten, dass die lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung beim SiV-Zentrum gering ausfällt und die ZPL den wahrscheinlichsten Zerfallskanal darstellt. Im Gegensatz dazu hat z.B. das NV-Zentrum einen Huang-Rhys-Faktor von $S = 3,73$ [48]; sein Emissionsspektrum zeigt bei Raumtemperatur eine schwache ZPL und eine starke Emission in das phononische Seitenband.

Das vibronische Seitenband, in Kombination mit der ZPL ist charakteristisch für spezifische Farbzentren [21] und hilft somit dabei, Farbzentren anhand ihrer Emissionsspektren zu identifizieren.

Soweit wurde nur die lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung betrachtet, die quadratische hingegen berücksichtigt die Änderung der Schwingungsfrequenz des angeregten Zustands durch eine Veränderung der Bindungsstärke. Auf Grund der quadratischen Wechselwirkung kann das Emissions- und Absorptionsspektrum asymmetrisch um die ZPL verteilt sein [48]. Zusätzlich spielt der quadratische Wechselwirkungsterm eine Rolle bei der temperaturabhängigen Verbreiterung und Verschiebung der ZPL. Im Abschnitt 4.3.2.1, in dem die Temperaturabhängigkeit der ZPL betrachtet wird, wird die Diskussion über quadratische Elektron-Phonon-Wechselwirkung weitergeführt.

2.4 Diamant-Nanokristalle

Im Wesentlichen besitzen Farbzentren in Nanodiamanten die selben optischen Eigenschaften wie die im *bulk* Diamant. Die Herstellung von Nanodiamanten mit Farbzentren kann unter anderem durch CVD-Wachstum geschehen. Im Folgenden werden einige Besonderheiten bei der Emission von Farbzentren in Nanodiamanten behandelt.

Nanodiamanten sind dafür bekannt lokale Spannungen im Kristallgitter zu verursachen. Verspannungen im Diamant führen zu einer Störung der elektronischen Zustände und somit zu unterschiedlichen Emissionwellenlängen der ZPL des Emitters [36] (vgl.

Abschnitt 2.3.2). Verschiedene CVD-Nanodiamanten mit einzelnen SiV-Zentren zeigen daher bei Raumtemperatur eine breite Streuung der Zentralwellenlänge, sowie eine unterschiedliche Linienbreite der ZPL [24].

Der Brechungsindex n von Diamant im Spektralbereich um 740 nm ist mit 2,4 [36] relativ hoch, verglichen mit z.B. Glas ($n = 1,4 - 1,9$ [81]). Dadurch ergibt sich der Grenzwinkel der Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen Diamant und Luft zu $24,62^\circ$. Infolgedessen kann, z.B. bei konfokaler Mikroskopie, nur ein geringer Teil der Fluoreszenz des Farbzentrums detektiert werden. Selbst bei senkrechtem Einfall auf die Grenzfläche zwischen Diamant und Luft ergibt sich aus den *fresnelschen Formeln* die Rückreflexion in Diamant zu 16,96 %.

Wenn die räumliche Ausdehnung der Diamanten kleiner als die Emissionswellenlänge des Farbzentrums ist, zeigen sie keine Totalreflexion [24, 31, 82]. Durch die Verwendung von Nanodiamanten kann somit die Fluoreszenzausbeute der Farbzentren erhöht werden, wie es bereits für NV-Zentren [31], sowie SiV-Zentren [24, 42] demonstriert werden konnte.

Alternativ zu Nanodiamanten werden weitere Methoden vorgeschlagen, um die Fluoreszenzausbeute von Farbzentren in Diamant zu erhöhen. Beispielsweise durch Festkörper-Immersionlinsen (eng. *solid immersion lens*, SIL), welche in die Oberfläche von Diamantfilmen eingearbeitet werden [83, 84]. Ein weiterer Ansatz besteht darin, Wellenleiterstrukturen mit inkorporierten Farbzentren (z.B. Nanodrähte aus Diamant [85]) zu fabrizieren.

Nanodiamanten mit Farbzentren bieten neben den genannten Vor- und Nachteilen hervorragende Möglichkeiten der Implementierung in mikrooptische Strukturen. Dank der Größenordnung im nm-Bereich können Nanodiamanten zur Verstärkung der spontanen Fluoreszenz effizient an Wellenleiterstrukturen [32, 86] oder in Mikroresonatoren [87] gekoppelt werden. Die Positionierung der Nanodiamanten kann dabei unter anderem deterministisch *in situ* erfolgen [32].

2.5 Farbzentren als Einzelphotonenquellen

Einzel adressierbare Farbzentren in Diamant stellen isolierte Quantensysteme dar und bieten damit die Möglichkeit der Emission einzelner Photonen. Hier wird nur eine kurze Einführung zu Einzelphotonenquellen, sowie dem gängigen Verfahren zur Charakterisierung von Einzelphotonenquellen gegeben (für eine ausführliche mathematische Betrachtung des Themas „Farbzentren als Einzelphotonenquellen“, siehe z.B. [42]).

Der erste experimentelle Zugang zu einzelnen Farbzentren in Diamant gelang im Jahr 1997 [20]. Zuvor war eine Untersuchung einzelner Quantensysteme nur an Quantenpunkten [88], fluoreszierenden Farbstoffen [89], Ionen in Fallen [13] oder Atomstrahlen [5] möglich. All diese Systeme sind mit großem experimentellen Aufwand verbunden, erfordern kryogene Temperaturen oder zeigen Ausbleichen [18]. Farbzentren in Diamant stellen dabei eine interessante Alternative als einfach zu realisierende Einzelphotonenquelle bei Raumtemperatur dar.

Ein einzelnes Farbzentrum wird als Quantensystem mit einem elektronischen Grundzustand sowie einem angeregten Zustand, welcher an vibronische Niveaus koppelt, angenommen. Zur Vereinfachung werden nur vibronische Zustände des angeregten Zustands betrachtet. In Abbildung 2.5 ist eine offresonante Anregung des Farbzentrums durch den grünen Pfeil angedeutet. Dabei wird das System vom Grundzustand in ein höheres vibronisches Niveau des angeregten Zustandes angeregt. Von diesem relaxiert es sehr schnell nichtstrahlend in das vibronische Niveau $n' = 0$ (siehe Abschnitt 2.3.3). Nach der mittleren Lebensdauer τ des angeregten Zustands zerfällt das System durch die spontane Emission eines Photons in den Grundzustand (roter Pfeil). Anschließend beginnt der Absorptions-Emissions-Zyklus von neuem. Die endliche Lebensdauer, die das Elektron im angeregten Zustand verbringt, trennt nacheinander emittierte Photonen. Das Quantensystem emittiert demnach Photonen in regelmäßiger Folge, es liegt der nichtklassische Fall des *Antibunching* vor. Man spricht vom nichtklassischen Fall, da Licht, welches Antibunching zeigt, die Teilchennatur in der Welle-Teilchen-Dualität offenbart. Dies ist nicht mit der klassischen Formulierung des elektromagnetischen Lichtfelds vereinbar, die Interpretation muss also über die quantenmechanische Diskretisierung des elektromagnetischen Felds erfolgen. Bei unkorrelierter Fluoreszenzemission eines Ensembles hingegen, erfolgt die Emission der Photonen nicht mehr regelmäßig, wodurch der nichtklassische Charakter des Fluoreszenzlichts verloren geht.

Eine Einzelphotonenquelle kann experimentell über die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ nachgewiesen werden (siehe Anhang D). Hierbei werden die Kohärenzeigenschaften zwischen Lichtfeldern mittels Intensitätskorrelation bestimmt. Dabei gibt $g^{(2)}(\tau)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit, zwei individuelle Photonen mit einem Zeitversatz von τ zu detektieren an. Einzelphotonenquellen können jeweils nur ein Photon emittieren, die Korrelationsfunktion einer perfekten Einzelphotonenquelle lautet also $g^{(2)}(0) = 0$ bei gleichzeitiger Detektion $\tau = 0$.

Das von R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss im Jahre 1954 vorgestellte Interferometer [90] ermöglicht die Korrelation von Photonen zweier kohärenter Lichtstrahlen [91]. Das sogenannte Hanbury Brown-Twiss-Interferometer (HBT) stellt ein gängiges Verfahren zum experimentellen Nachweis der Lichtstrahl-Korrelation zweiter Ordnung

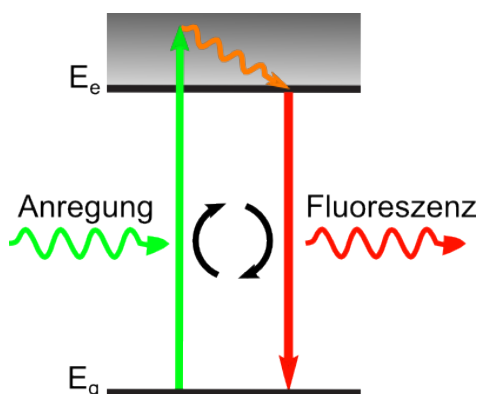


Abbildung 2.5: Schema der Einzelphotonenanregung bei einem Zwei-Niveau-System. Das grau gefärbte Segment oberhalb des angeregten elektronischen Zustands symbolisiert mögliche vibronische Niveaus. Der Absorptions-Emissions-Zyklus zwischen dem Grundzustand E_g und angeregten Zustand E_e führt zur Emission einzelner Photonen.

dar. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Das zu analysierende Licht wird an einem 50:50 Strahlteilerwürfel in zwei Strahlen E_3 und E_4 aufgeteilt, deren Intensität an zwei Photodetektoren D3 und D4 gemessen wird. Ein detektiertes Photon an einem der Detektoren löst einen elektrischen Puls (einen "Klick") aus. Die Ankunftszeit der Klicks kann korreliert werden: Ein Klick vom Detektor D3 startet einen Zähler zum Zeitpunkt t , welcher von einem Klick vom Detektor D4 zum Zeitpunkt $t + \tau$ gestoppt wird. Trägt man die gemessene Zeitdifferenz τ zweier aufeinanderfolgender Photonen in einem Histogramm auf, so erhält man die $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion. Über eine Protokollierung der Zählrate an beiden Detektoren lässt sich die erhaltene $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion normieren. Photonen, die mit großer Verzögerung detektiert werden, haben im Allgemeinen keine Korrelation, daher ist die $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion für $\tau \rightarrow \infty$ nach der Normierung $g^{(2)}(\tau) \approx 1$. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei Licht, welches Antibunching zeigt, zwei Photonen gleichzeitig an beiden Detektoren ankommt, ist sehr gering, daher ist die $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion für $\tau \rightarrow 0$ kleiner 1. Die charakteristische Senkung (eng. *Dip*) bei $\tau \rightarrow 0$ (oft als *Antibunchingdip* bezeichnet) wird meist als experimenteller Beweis für eine Einzelphotonenquelle geliefert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion bei Einzelphotonenquellen unter Laborbedingungen nicht exakt auf $g^{(2)}(0) = 0$ abfällt, da die endliche Detektionszeit der Photodetektoren, sowie Hintergrundrauschen berücksichtigt werden müssen [92].

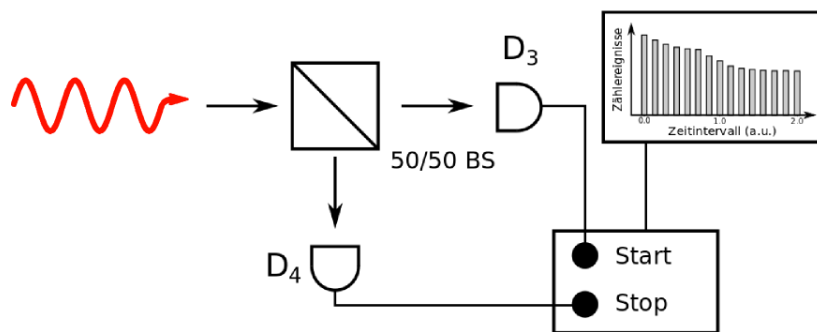


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des Hanbury Brown-Twiss Experiments, welches aus einem 50:50 Strahlteilerwürfel (50/50 BS) und zwei Einzelphotonendetektoren (D_3 und D_4) besteht (entnommen aus [92]).

3 Experimenteller Aufbau

Das folgende Kapitel beschreibt den Messaufbau, der im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung von SiV-Farbzentren in Nanodiamanten bei tiefen Temperaturen realisiert wurde. Es handelt sich um ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop, mit Hilfe dessen das Emissionsspektrum von Farbzentren über Einzelphotonendetektoren oder ein Gitterspektrometer analysiert werden kann. Hierbei ermöglicht ein Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf die Abkühlung der Probe auf kryogene Temperaturen. Zunächst wird das Prinzip und der Aufbau des Kryostaten beschrieben. Anschließend wird das Konfokalmikroskop beschrieben, mit dem es möglich ist einzelne fluoreszierende Nanodiamanten anzuregen und ihre Fluoreszenz zu detektieren. Am Ende dieses Kapitels wird die Analyse des Fluoreszenzlichts durch die Einzelphotonendetektoren und das Spektrometer behandelt.

3.1 Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf

Um die Probe mit Nanokristallen bei kryogenen Temperaturen zu untersuchen wird ein Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf (Cryomech *PT403-RM* mit *CP830*) verwendet, welcher durch die Firma Attocube modifiziert wurde (Attocube *attoDRY700*). Bei diesem Kryostaten wird stark komprimiertes Helium (ca. 21,7 bar) über flexible Druckleitungen zu zwei kupfernen Kühlfingern geleitet, wo es nacheinander in zwei Stufen (65 K und 4 K) entspannt und dabei durch adiabatische Expansion abkühlt. Das Helium mit niedrigerem Druck (ca. 6.2 bar) wird über flexible Metallschläuche zur erneuten Komprimierung zu einem wassergekühlten Kompressor rückgeführt. Der Probenhalter ist über dicke Kupferdrähte gut wärmeleitend mit der zweiten (4 K) Stufe des Kühlfingers verbunden, der von einem zylindrischen Strahlungsschild umgeben ist. Zur thermischen Isolierung des Kühlsystems gegen die Umgebung ist ein Vakuumpfäß angebracht. Ein solcher Kryostat kommt, im Gegensatz zu beispielsweise Fluss- oder Badkryostaten, ohne flüssiges Helium aus, was die Handhabung z.B. im Gegensatz zu einem Badkryostaten teilweise vereinfacht. Zu den Hauptvorteilen gehört unter anderem die Möglichkeit der quasi unendlichen unterbrechungsfreien Tieftemperaturuntersuchung, da zum Betrieb kein flüssiges Helium, das über ein externes Reservoir

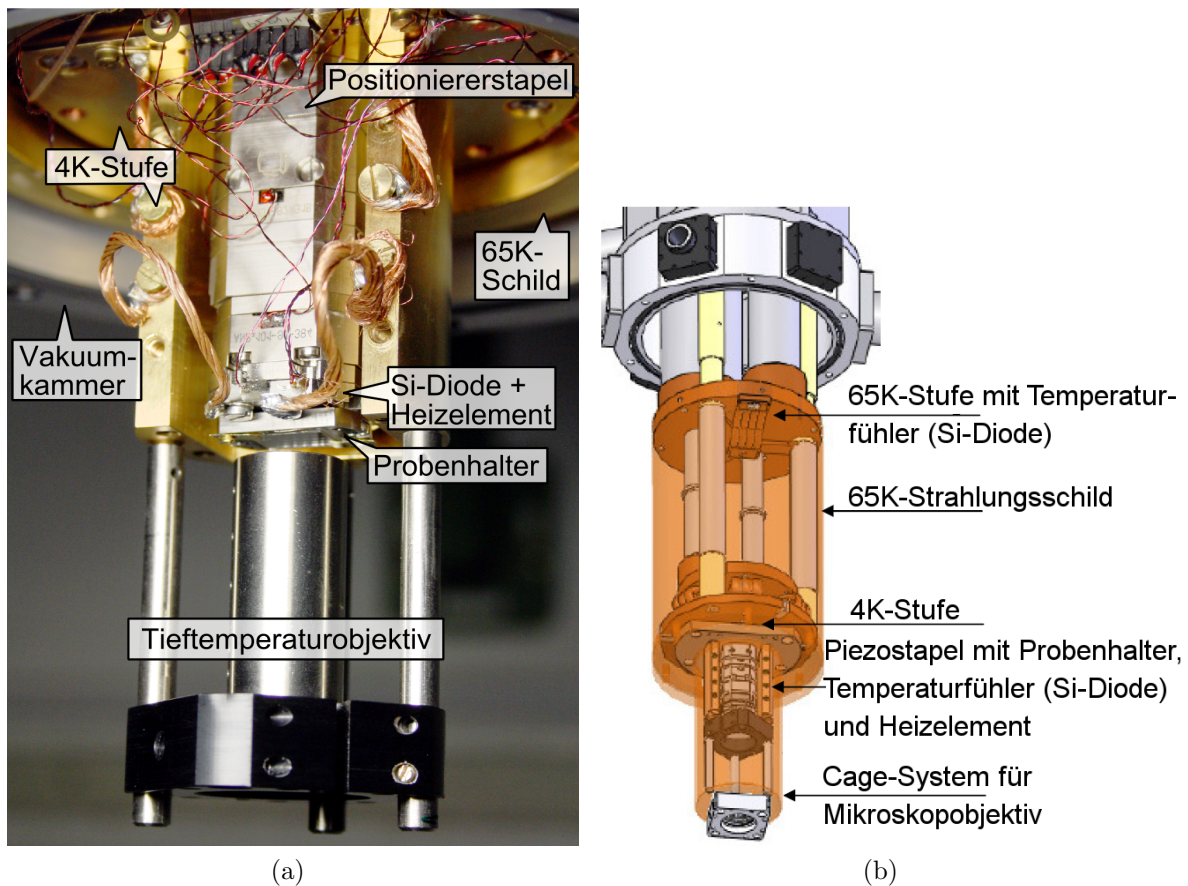


Abbildung 3.1: (a) Foto des experimentellen Aufbaus im Kryostaten. Oben im Bild ist die geöffnete runde Vakuunkammer sowie das 65 K-Strahlungsschild zu erkennen, in deren Mitte sich die 4 K-Stufe des Kaltkopfes befindet. Zentral auf der 4 K-Stufe sind der z-Positionierer und die xy-Positionierer angebracht, auf denen das Titanplättchen mit dem integrierten Temperaturfühler und Heizelement sowie der Probenhalter befestigt sind. Unten im Bild ist das tieftemperaturtaugliche Mikroskopobjektiv zu sehen, welches mit einem Cage-System an dem U-förmigen Ausläufer der 4 K-Stufe befestigt ist. (b) Schematische Darstellung des Kryogenen Systems mit dem Positioniererstapel, den verschiedenen Temperaturstufen, Temperaturfühlern und dem Strahlungsschild (entnommen aus [93]).

kontinuierlich zugeführt werden müsste, nötig ist. Zur Isolation wird das kryogene System vor dem Abkühlen mittels einer Drehschieberpumpe und einer darauf folgenden Turbomolekularpumpe (Turbovac 50) auf etwa 10^{-5} mbar evakuiert. Die Druckmes-

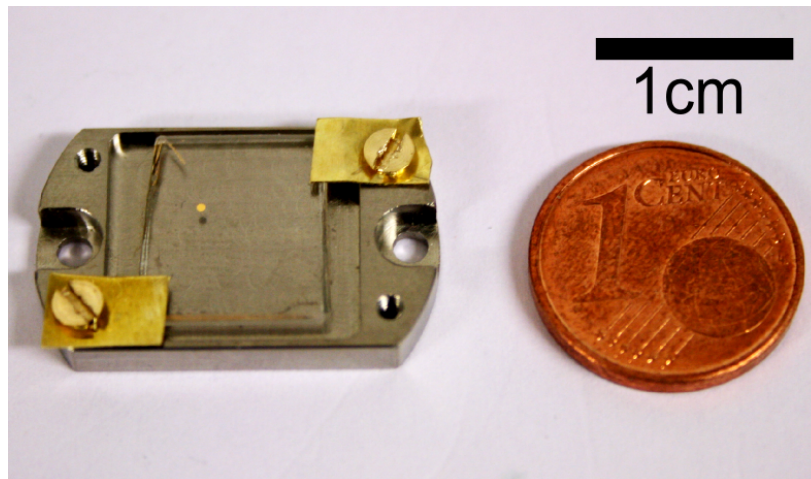


Abbildung 3.2: Foto des Probenhalters mit der befestigten Probe. Auf der Probe ist ein Goldpunkt, welcher zur Orientierung aufgebracht wurde, zu erkennen.

sung im Kryostaten erfolgt über ein Druckmessinstrument (Varian *CT-100*) mit einem Messbereich von Atmosphärendruck bis 10^{-4} mbar, wobei der gemessene Druck über den ausgegebenen Spannungspegel ausgewertet wird.

Abbildung 3.1 (a) zeigt ein Foto des kompletten experimentellen Aufbaus im Kryostaten welcher von dem in Abbildung 3.1 (b) dargestellten Strahlungsschild, sowie dem nicht abgebildeten Vakuummantel umgeben ist. Auf dem Kühlfinger (4 K-Stufe) des Kryostaten sitzt der Positioniererstapel aus Titan, mit dem die Probe in xyz-Richtung positioniert werden kann (vgl. Abschnitt 3.2.2.3). Ein Titanplättchen mit einer integrierten Kapton-Heizfolie und einem Silizium-Temperatursensor ist zwischen dem Probenhalter und den Piezos montiert. Mit dem Temperaturcontroller (CryoCon *32B*) ist eine akkurate Messung und Regelung der Probertemperatur möglich. Der extra für die verwendeten Glassubstrate gefertigte Probenhalter ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Glassubstrat ist dabei 1 mm tief in dem 3 mm starken Probenhalter aus Titan versenkt und durch 0,1 mm starke Messingplatten an den Rändern fixiert. Auf Grund der Keramikachse, die bei den Positionieren das Ober- und Unterteil verbindet, sind diese gute thermische Isolatoren. Zwei dicke Kupferdrähte zwischen 4 K-Stufe und der Probenhalterung dienen deshalb dem Wärmeübertrag.

In Abbildung 3.1 (b) ist der komplette Kühlfinger schematisch dargestellt. Die Einkopplung und Detektion des Lichts erfolgt durch zwei unten in der Vakuumkammer sowie im Strahlungsschild eingelassene Fenster.

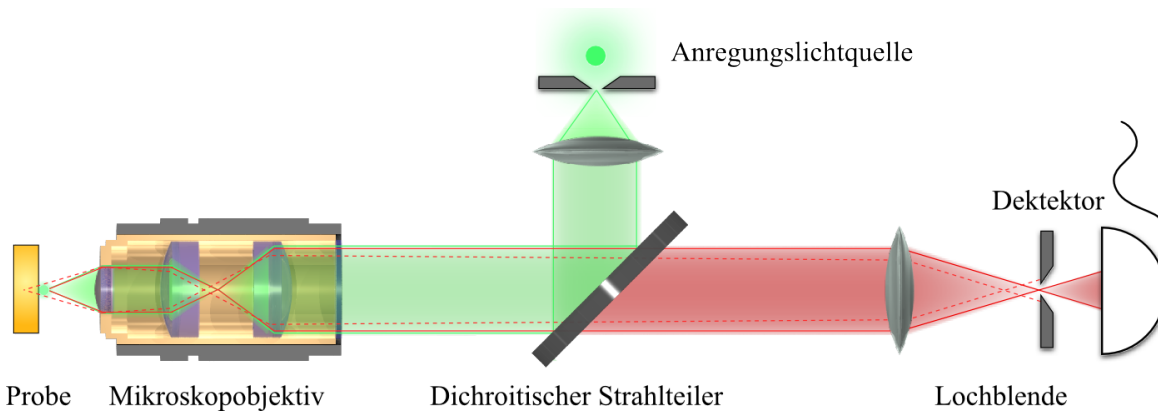


Abbildung 3.3: Prinzipieller Aufbau eines Konfokalmikroskops (entlehnt aus [94]). Zur Veranschaulichung ist neben dem Strahlengang des Anregungslichts (grüne Linie) ein Strahlengang aus dem Fokus des Mikroskopobjektivs gezeigt, welcher die Lochblende passieren kann (durchgezogene rote Linie). Ein weiterer Strahl, welcher nicht aus dem Fokuspunkt stammt, kann die Lochblende nicht passieren (gestrichelte rote Linie). Die Fokussierung des Anregungslichts über das Mikroskopobjektiv verhindert zusätzlich eine Anregung von Fluoreszenzlicht außerhalb des Fokus.

3.2 Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop

Der Unterschied eines Konfokalmikroskops zu einem konventionellen Lichtmikroskop besteht darin, dass kein großflächiger Bereich auf der Probe beleuchtet, sondern über ein Mikroskopobjektiv das Anregungslicht auf die Probe fokussiert wird. In diesem Abschnitt wird zunächst das prinzipielle Konzept eines Konfokalmikroskops erklärt, bevor konkret auf das, in dieser Arbeit realisierte Konfokalmikroskop eingegangen wird.

3.2.1 Prinzip der konfokalen Mikroskopie

Der prinzipielle Aufbau eines Konfokalmikroskops ist in Abbildung 3.3 gezeigt (siehe z.B. [95] für eine detaillierte Abhandlung zur Konfokalmikroskopie). Eine Fokussierung des Anregungslichtstrahls (grün) erfolgt durch dasselbe Objektiv, welches auch zum Aufsammeln des Fluoreszenzlichts (rot) verwendet wird; der Anregungsfokus fällt dabei mit dem Fokus der Detektion zusammen. Eine Fokussierung des Anregungslichts unterdrückt unerwünschte großflächige Hintergrundfluoreszenz wodurch eine Erhöhung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (eng. *signal-to-noise ratio*, SNR, siehe

Abschnitt 4.1) erzielt wird. Eine zusätzliche räumliche Filterung wird durch eine Lochblende im Strahlengang des detektierten Fluoreszenzlichts realisiert. Unerwünschtes Licht, welches seinen Ausgangspunkt außerhalb des Anregungsfokus besitzt, wird hierdurch unterdrückt (in Abbildung 3.3 durch die gestrichelte Linie dargestellt). Da auf Grund der begrenzten Ausdehnung (sub- μm Bereich) des Anregungs- und Nachweisfokus nur punktweise Informationen über die Fluoreszenz der Probe gesammelt werden können, wird der Anregungs- und Nachweisfokus bei dem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop simultan über die Probe gerastert, wobei für jeden Punkt des Rasters eine Messung der Fluoreszenzintensität stattfindet. Aus diesen zweidimensionalen Scans lässt sich ein räumliches Gesamtbild der Fluoreszenzintensität konstruieren. Um das Fluoreszenzlicht vom Anregungslicht zu trennen wird meist ein dichroitischer Strahlteiler verwendet, der für unterschiedliche Wellenlängen hochtransmittiv bzw. hochreflektiv ist. Alternativ wird auch häufig ein Strahlteilerwürfel verwendet. Durch weitere Filter kann der spektrale Bereich der detektierten Fluoreszenz zusätzlich eingeschränkt werden.

3.2.2 Aufbau des Konfokalmikroskops

In Abbildung 3.4 ist schematisch der realisierte Aufbau des Experiments zur Charakterisierung von Nanodiamanten mit SiV-Zentren bei tiefen Temperaturen gezeigt. In diesem Abschnitt wird auf die wichtigsten Bestandteile des Konfokalmikroskops eingegangen.

3.2.2.1 Anregung der SiV-Fluoreszenz: verwendete Lichtquellen

Zur Anregung des elektronischen Übergangs in SiV-Zentren (siehe Abschnitt 2.3.1) werden in diesem experimentellen Aufbau mehrere Laser als Lichtquellen verwendet. Ein Dauerstrichlaser mit niedriger Wellenlänge dient der universellen *offresonanten* Anregung von verschiedenen Fehlstellen, ein weiterer *offresonanter* Laser, welcher kurze optische Pulse liefert, dient zur Untersuchung der Fluoreszenzlebensdauer. Weiterhin wird zukünftig ein, über die ZPL des SiV-Farbzentrums, abstimmbarer Laser zur PLE-Spektroskopie der SiV-Zentren verwendet. Um den Wechsel der Anregungslichtquelle einfach zu gestalten werden die verwendeten Laser zunächst in Standard-Single-Mode Glasfasern gekoppelt. Hintergrund der Verwendung von Single-Mode Fasern ist die hierdurch erzeugte perfekte Gaußsche Form des Strahlprofils im experimentellen Aufbau. Die Polarisation des Laserlichts wird bei den verwendeten Fasern nicht erhalten: Auf Grund von (teils durch Verspannung induzierter) Doppelbrechung im Faserkern entsteht im Allgemeinen elliptisch polarisiertes Licht. Zur Messung von Fluoreszenz in Abhängigkeit der Polarisation des Anregungslichts wird jedoch eine

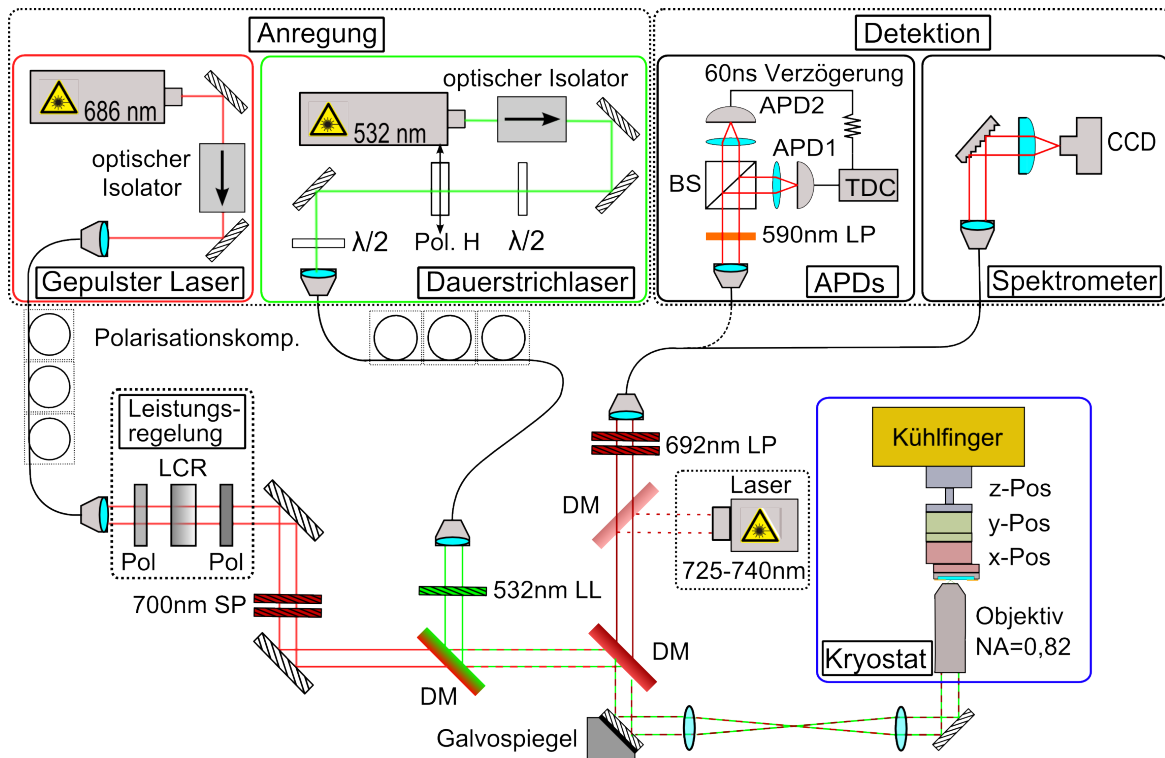


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung des experimentellen Aufbaus zur Charakterisierung von fluoreszierenden Diamant-Nanokristallen mit SiV-Zentren bei kryogenen Temperaturen. Dabei sind die wichtigsten Komponenten gezeigt: Der Kryostat mit dem, am Kühlfinger befestigten, Positionierstapel. Die Anregungslichtquellen welche über dichroitische Spiegel (DM) in den Konfokalaufbau gekoppelt werden können sowie die verwendeten Komponenten zur Leistungs- und Polarisationskontrolle. Die verwendeten Langpass (LP), Kurzpass (SP) und Interferenzfilter (LL) im Konfokalmikroskop sowie der schematische 4f-Aufbau. Weiterhin sind die Detektionsexperimente, das Gitterspektrometer und der Einzelphotonenaufbau gezeigt.

definierte lineare Polarisation des Lichts nach der Faser benötigt. Die Verbiegung der Faser und somit die Änderung der Polarisation durch druckinduzierte Doppelbrechung in der Faser wird durch manuelle Polarisationssteller definiert kontrolliert, wodurch die gewünschte lineare Polarisation des Anregungslichts nach dem Auskoppeln aus der Glasfaser sichergestellt wird. Beim Führen des Laserlichts in Glasfasern tritt zudem intrinsische Faserfluoreszenz in einem breitbandigen Bereich zwischen $\Delta\lambda = 600\text{--}800\text{ nm}$ auf, die von der Germanium-Dotierung des Kern-Mantel Brechungsindexgradienten

stammt [96]. Diese Faserfluoreszenz wird bei den verschiedenen Anregungslichtquellen durch geeignete Interferenzfilter herausgefiltert.

Der diodengepumpte, frequenzverdoppelte Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) Dauerstrich-Festkörperlaser (Laser Quantum *gem 532*) emittiert Licht bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda_{\text{Nd:YAG}} = 532 \text{ nm}$ mit einer Maximalleistung von $P_{\text{max}} = 300 \text{ mW}$. Neben hochreflektierenden Laserspiegeln zur Justage und einem optischen Isolator zur Unterdrückung von Rückreflexen in den Laser, welche dessen Stabilität beeinflussen können, stehen optische Komponenten zur Leistungs- und Polarisationsänderung des Anregungslaserlichts im Strahlengang [97]. Die Leistungskontrolle erfolgt automatisiert durch einen, fest auf horizontale Transmission eingestellten, linearen Polarisator in Kombination mit einem $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen, welches an einem computergesteuerten Rotations-Schrittmotor befestigt ist. Bevor das Licht in eine Single-Mode Faser (Thorlabs *460HP*) gekoppelt wird erfolgt die Möglichkeit zur Polarisationsänderung des Lichts über ein weiteres, an einem Schrittmotor befestigtes, $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen. Nach der Faser sorgt ein FC-PC Faserkoppler mit verstellbarer Fokussierung für die Kollimation des Anregungslichts im Konfokalmikroskop, wobei ein Interferenzfilter mit einer Zentralwellenlänge von 532 nm (Thorlabs *FL532*) die entstandene, unerwünschte Faserfluoreszenz aus dem Licht herausfiltert.

Das Licht des gepulsten Diodenlasers (Lasertreiber PicoQuant *PDL 800-B*, Laserkopf PicoQuant *LDH-P-690*) hat eine Zentralwellenlänge von $\lambda_{\text{PicoQuant}} = 686 \text{ nm}$. Dieser Laser eignet sich durch die sehr kurzen optischen Pulse zur Untersuchung der Lebensdauer des angeregten Zustands der SiV-Zentren in Diamant. Die minimale Breite des optischen Pulses liegt laut Herstellerangabe bei 63 ps , variiert jedoch stark mit eingestellter Laserleistung. In Abbildung 3.5 ist die gemessene Form des optischen Pulses in Abhängigkeit der eingestellten Intensität gezeigt. Der optische Puls wurde mit einer fasergekoppelten Laserdiode (Thorlabs *SUV7-FC*) mit 7 GHz Bandbreite in Kombination mit einem Oszilloskop (LeCroy *WaveRunner 640Zi*) mit 4 GHz Bandbreite detektiert. Es ist deutlich zu erkennen wie die Breite des optischen Pulses mit der eingestellten Laserleistung korreliert; für höhere Leistungen steigt die Pulsdauer an. Zur Untersuchung der Fluoreszenzlebensdauer von SiV-Zentren wird ein möglichst kurzer optischer Puls benötigt (vgl. Abschnitt 4.2). In der experimentellen Durchführung wurde aus diesem Grund eine Laserleistung knapp oberhalb der Laserschwelle gewählt um eine minimale Länge des Laserpulses zu erreichen (gemessene FWHM $\approx 216,5 \text{ ps}$). Der Lasertreiber kann extern über NIM-Pulse getriggert werden oder intern mit einer Wiederholrate von 80 MHz , 40 MHz , 20 MHz , 10 MHz und 5 MHz betrieben werden. Über eine Single-Mode Faser (Thorlabs *SM600*) wird das Laserlicht zum Konfokalaufbau geleitet. Die Auskopplung erfolgt durch einen Faserkollimator, bei dem der Abstand zwischen Faser ($\text{NA} \approx 0,15$) und Linse ($f' = 4,5 \text{ mm}$, $\text{NA} = 0,55$) über ein

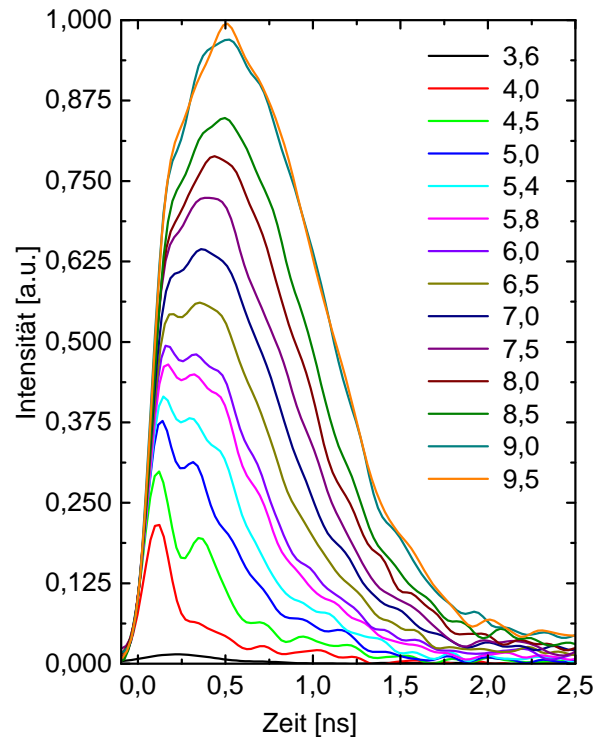


Abbildung 3.5: Detektierter optischer Puls des Pikosekunden-Diodenlasers in Abhängigkeit der am Lasertreiber eingestellten Intensität (3,6-9,5). Der Puls wurde mit einer fasergekoppelten Laserdiode (Thorlabs *SUV7-FC*) mit einer Bandbreite von 7 GHz in Kombination mit einem 4 GHz Oszilloskop (LeCroy *WaveRunner 640Zi*) detektiert.

Cage-System verstellbar ist. Anteile des Lichts nach der Faser, die eine unerwünschte Polarisation aufweisen, werden mittels eines polarisierenden Strahlteilerwürfels herausgefiltert. Ein weiterer Polarisationsfilter in Kombination mit einem Flüssigkristall-Phasenschieber (eng. *liquid crystal retarder*, LCR) ermöglicht bei dieser Anregungslichtquelle die Leistungskontrolle. Der LCR fungiert als $\lambda/2$ -Plättchen der die vom ersten Strahlteiler definierte Polarisation gegenüber dem zweiten Polarisator dreht. Zur Unterdrückung der langwelligen Faserfluoreszenz werden zwei 700 nm Kurzpassfilter (Thorlabs *FES0700*) verwendet.

Der kontinuierlich im Wellenlängenbereich $\lambda_{\text{res}} = 725 - 740$ nm abstimmbare Dauerstrich-Diodenlaser mit externem Resonator (Sacher Lasertechnik *TEC 520*) soll eine resonante Anregung der ZPL von SiV-Zentren ermöglichen. Der Laser ist in Abbildung 3.4 nur angedeutet, da er zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht implementiert war.

In Zukunft wird dieser Laser verwendet, um PLE-Spektren (vgl. Abschnitt 2.3.1) der SiV-Zentren zu detektieren.

3.2.2.2 Separation des Fluoreszenz- und Anregungslichts: dichroitische Spiegel

Wie in Abbildung 3.4 veranschaulicht, wird das Licht des frequenzverdoppelten Nd:YAG Lasers und das Licht des gepulsten Lasers zunächst an einem dichroitischen Strahlteiler (Thorlabs *DMLP-567*) überlagert, bevor es an einem weiteren dichroitischen Strahlteiler (Edmund Optics *Dichroic Longpass 700nm*) reflektiert und hierbei auf die Probe fokussiert wird. Dichroitische Strahlteiler eignen sich bei einem Konfokalmikroskop zur effektiven Reflektion des kurzwelligen Anregungslichts auf die Probe. Auf dem Rückweg von der Probe erfolgt an dem dichroitischen Strahlteiler eine Trennung der kurzwelligen Anteile von etwaigen unerwünschten Reflektionen des Anregungslichts an der Probe vom erwünschten langwelligeren Fluoreszenzlicht. Die Trennung des unerwünschten Anregungslichts und zu detektierenden Fluoreszenzlichts durch die dichroitischen Spiegel ist jedoch nicht effizient genug. Um eine Detektion des reflektierten Anregungslichts zu unterdrücken werden zwei weitere Langpass-Interferenzfilter (Semrock *FF01-692/LP*) mit einer optischen Dichte von jeweils $OD_{690} \approx 4,6$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 690$ nm im Detektionspfad verwendet. Die Einkopplung in die Single-Mode Detektionsfaser (Thorlabs *SM600*) erfolgt über einen verstellbaren Faserkollimator (Schäfter Kirchhoff *XXX*). Die Single-Mode Detektionsfaser (Kern-durchmesser $4,3 \mu\text{m}$) erfüllt die Aufgabe der Lochblende (vgl. Abschnitt 3.2.1) und ermöglicht die Weiterleitung des detektierten Fluoreszenzlichts zu den Analyseinstrumenten.

Das Licht des durchstimmbaren Lasers soll in Zukunft über einen weiteren dichroitischen Strahlteiler (Semrock *FF757-Di01*) auf die Probe fokussiert werden. Bei Messungen mit diesem Laser sollen zwei Langpass-Interferenzfilter (Thorlabs *FEL0750*) vor der Detektionsfaser zur Unterdrückung der Detektion reflektierten Anregungslichts sorgen.

3.2.2.3 Positionieren und scannen der Probe: Slip-Stick Positionierer und Voice-Coil Mirror

Zur groben Positionierung der Probe kann diese in xy-Richtung durch zwei senkrecht zueinander gestapelten Slip-Stick Positionierer (Attocube *ANPx101*), mit einem maximalen Stellweg von 5 mm, positioniert werden (siehe Abbildung 3.6). Die Bewegung der Positionierer basiert auf dem Stick-Slip-Effekt mit offenem Regelkreis (*open loop*). Die Positionierer eignen sich aus diesem Grund nicht zum Abrastern (*scannen*) der Probe

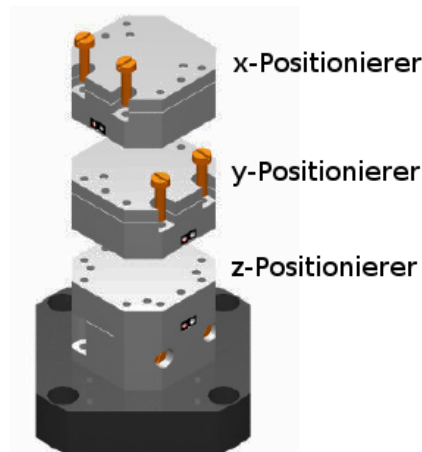


Abbildung 3.6: Schematische Zeichnung des Positioniererstapels. Im Kryostaten ist der Positioniererstapel hängend verbaut (entnommen aus [93]).

(Siehe Anhang A.1). Das zuverlässige, reproduzierbare Scannen der Probe wird durch einen Galvospiegel (Optics in Motion *OIM101*) in Kombination mit einem *4f-Aufbau* ermöglicht. Der Galvospiegel lässt sich hochpräzise (Auflösung $<2 \mu\text{rad}$) mittels Spulen verkippen. Die Auslenkung wird dabei magnetisch über einen geschlossenen Regelkreis (*closed loop*) gesteuert. Über einen USB-Spannungsregler wird vom Computer aus die Spannungsänderung der Spulen geregelt, wodurch sich der Ablenkwinkel des parallelen Laserstrahls variieren lässt. Der in Abbildung 3.4 angedeutete *4f-Aufbau* transformiert den eingeführten Ablenkwinkel des Galvospiegels in eine laterale *xy*-Strahltranslation: Das parallele Anregungslicht wird zunächst an einer Linse in der Fourierebene fokussiert und mittels einer zweiten Linse wieder parallelisiert. Dabei entsprechen die Abstände Galvospiegel - Linse - Zwischenebene (Fourierebene) - Linse - Mikroskopobjektiv jeweils der Brennweite $f' = 125 \text{ mm}$ der beiden verwendeten achromatischen Linsenpaare (Thorlabs *AC254-125-B-ML*). Die für den Wellenlängenbereich 650 - 1050 nm antireflexbeschichteten, achromatischen Linsenpaare werden anstatt einfacher konvexer Sammellinsen verwendet, um chromatische Abweichungen zu vermeiden.

Die Fokussierung in *z*-Richtung wird durch einen weiteren Slip-Stick Positionierer (Attocube *ANPz101*) vorgenommen. Der Positionierer besitzt einen maximalen Stellweg von 5 mm in vertikaler Richtung und ist zusätzlich zu den *xy*-Positionierern verbaut (siehe Abbildung 3.6). Dieser Positionierer wird benötigt, um die *z*-Position der Probe durch den Fokus des Mikroskopobjektivs bewegen zu können.

3.2.2.4 Fokussierung des Anregungslichts und Detektion der Fluoreszenz: Das Mikroskopobjektiv

Der nach der zweiten Linse wieder parallelisierte Strahl wird durch das tieftemperaturtaugliche Mikroskopobjektiv (Attocube *LT-APO/VISIR/0.82*) auf die Probe fokussiert, welches gleichzeitig auch zur Detektion der Fluoreszenz an der untersuchten Stelle dient. Es weist eine numerische Apertur (NA) von 0,82 und einen Arbeitsabstand von 0,65 mm auf. Im Wellenlängenbereich von 565-770 nm ist dieses Objektiv als apochromatisch¹ spezifiziert. Zudem besitzt das Objektiv eine Antireflexbeschichtung im Wellenlängenbereich 400-1000 nm (totale Transmission >80 %).

3.2.3 Charakterisierung des Konfokalaufbaus

Wie schon erwähnt lässt sich beim konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop ein räumliches Gesamtbild der Fluoreszenz erstellen. In Abbildung 3.7 ist die detektierte Fluoreszenzintensität in einem Bereich ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) auf der verwendeten Probe bei Anregung mit $P_{532} = 2 \text{ mW}$ gezeigt. Die gemessene Zählrate setzt sich aus den Dunkelzählraten der APDs ($f_{APD} \approx 60 - 200 \text{ cts/s}$), der Fluoreszenz des Substrates (z.b. $f_{Subst.} \approx 600 - 1000 \text{ cts/s}$ bei $P_{532} = 2 \text{ mW}$ Anregungsleistung) und der Nanodiamant/Gold-Fluoreszenz zusammen. Durch das Mikroskopobjektiv wird nur ein kleiner, durch die Numerische Apertur begrenzter Teil der Fluoreszenzemission aufgesammelt. Unter Annahme der 4π -Abstrahlcharakteristik kann die Objektiv-Aufsammeleffizienz η_{Objektiv} für diesen Aufbau zu etwa

$$\eta_{\text{Objektiv}} = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\arcsin \left(\frac{NA}{n_{\text{Luft}}} \right) \right) \right] = 0.18 \quad (3.1)$$

beifiziert werden [92]. Die Charakterisierung des theoretischen und tatsächlichen Auflösungsvermögens des Konfokalaufbaus wird im Anhang A genauer behandelt.

3.2.3.1 Kurzzeitinstabilität des Kryostaten

Das abwechselnde Ein- und Auslassen des komprimierten Heliums in den Kühlfinger des Kryostaten erfolgt stoßweise etwa 80 mal pro Minute. Hierbei kann eine, zu dem Heliumfluss synchrone, Bewegung der Probe respektive des Konfokalmikroskops beobachtet werden. Um die verursachte Verschiebung zu klassifizieren werden zwei feine Fluoreszenzscans des selben beugungslimitierten fluoreszierenden Punkts durchgeführt. Aus dem Vergleich eines Scanbildes bei laufendem kryogenen System (vgl.

¹Chromatische Veränderung des Fokus $\delta f < +/ - \Delta$ mit der Schärfentiefe $\Delta = n \cdot \lambda_{ref} / (2 \cdot NA^2)$, der $NA = 0,82$, dem Brechungsindex n und der Wellenlänge λ_{ref} zur Definition der Fokusebene.

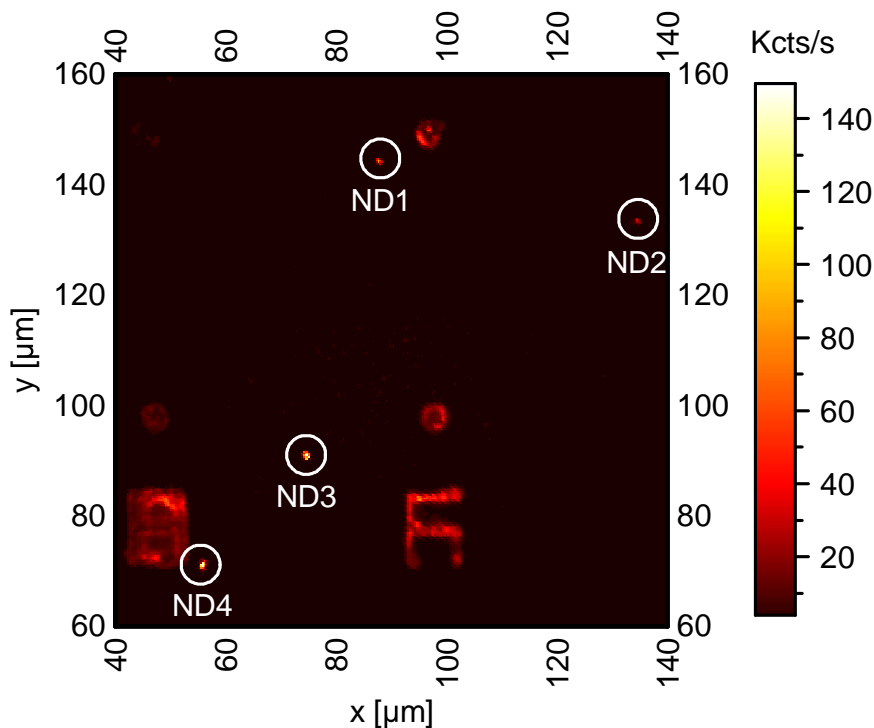


Abbildung 3.7: Großflächige ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$), mit 300 nm Schrittweite aufgenommene Konfokalaufnahme einer Stelle auf der verwendeten Probe. Die Anregungsleistung liegt bei $P_{532} = 5 \text{ mW}$, die Proben temperatur beträgt etwa 11 K. Als Integrationszeit pro Messpunkt wurden 50 ms gewählt. Zu erkennen sind die, durch Fotolithografie zur Orientierung aufgebraachten Goldpunkte (etwa $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) und Zahlen (8 und gespiegelte 9) sowie vier fluoreszierende Punkte, die als Nanodiamanten mit SiV-Zentren identifiziert werden konnten (ND1 bis ND4).

Abbildung 3.8) und einer Aufnahme bei ausgeschaltetem Kühlsystem (vgl. Abbildung A.2) kann die Verschiebung abgeschätzt werden: Der Scan ohne Verschiebung durch das Kühlsystem wird mit einer Integrationszeit von 20 ms pro Scanpunkt aufgenommen um thermische Drifts durch ein Aufwärmen des Systems zu vermeiden. Der Scan bei laufendem Kryogenen System wird mit einer Integrationszeit von 750 ms pro Scanpunkt durchgeführt (vgl. Abbildung 3.8). Jeder Scanpunkt wird also über einen kompletten Verschiebungszyklus integriert.

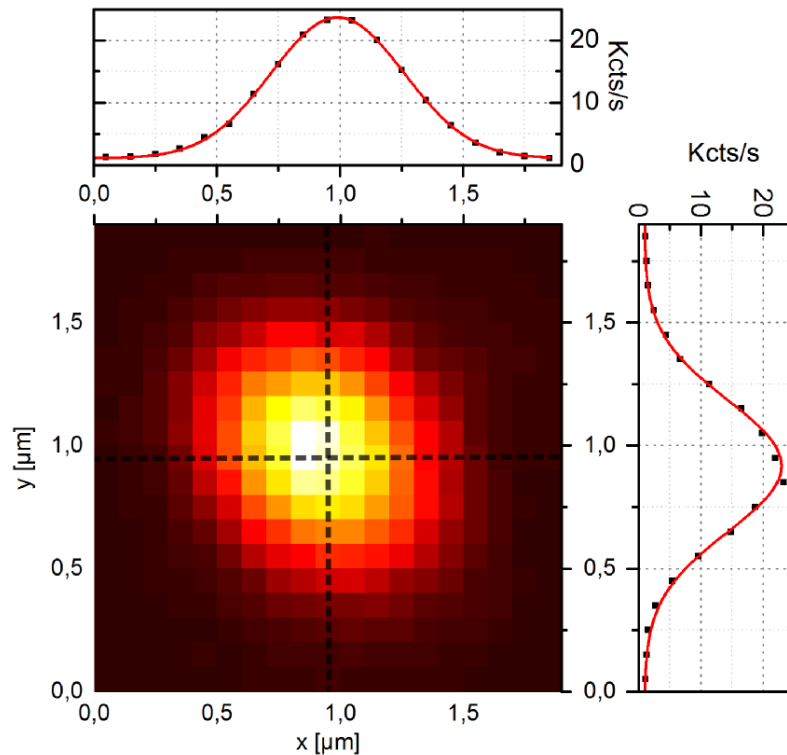


Abbildung 3.8: Beugungslimitierte laterale Konfokalaufnahme ($1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$) eines Nanodiamanten mit fluoreszierenden SiV-Zentren bei $P_{532} = 2 \text{ mW}$ und einer Schrittweite von 100 nm . Weiterhin sind die Intensitätsprofile in x- und y-Richtung sowie gefittete Gauß-Verteilungen gezeigt.

An die erhaltenen Intensitätsprofile in x- und y-Richtung (vgl. z.B. Abbildung 3.8) wird die Gaußsche Normalverteilung

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (3.2)$$

angenähert (*gefittet*). Die mittleren $1/e^2$ -Radien der Intensitätsprofile bei laufendem und ausgeschaltetem Kühlsystem ergeben sich zu:

$$w_{\text{an}} = 544 \pm 9,10 \text{ nm} \quad \text{und} \quad w_{\text{aus}} = 515 \pm 11,8 \text{ nm}$$

Die Verschiebung der Probe respektive des Anregungsfokus bei laufendem Kühlsystem kann somit zu etwa 30 nm pro Zyklus abgeschätzt werden. Da diese Verschiebung im Vergleich zum beugungsbegrenzten Auflösungsvermögen des Konfokalaufbaus sehr gering ist muss keine aktive Kompensation erfolgen.

3.3 Einzelphotonendetektoren

Zur Durchführung genauer leistungs- und polarisationsabhängiger Messung werden empfindliche Einzelphotonendetektoren verwendet. Bei den Einzelphotonendetektoren handelt es sich um zwei aktiv gedämpfte (*quenched*) Si-Lawinenphotodioden (eng. *avalanche photodiode*, kurz: APD) mit einer Totzeit von $t_{APD,tot} = 50$ ns (Perkin Elmer *SPCM AQRH-15*). Bei diesen Halbleiterdioden erfahren die, von eintreffenden Photonen ausgelösten, bewegliche Elektron-Loch-Paare in einem Lawinenprozess eine Vervielfältigung, wodurch die Detektion einzelner Photonen möglich ist [98].

Das aufgesammelte Fluoreszenzlicht wird über eine Single Mode Faser in den experimentellen Aufbau zur Einzelphotonendetektion gekoppelt. In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau gezeigt; das zu analysierende Licht wird zunächst an einem nichtpolarisierenden 50:50 Strahlteilerwürfel geteilt bevor es auf die aktive Fläche der APDs gelangt. Mit dem so realisierten Interferometer nach Hanbury Brown-Twiss (vgl. Abschnitt 2.5) kann die statistische Korrelation der Fluoreszenzemission analysiert werden.

3.3.1 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Der APD-Aufbau kann darüber hinaus zur zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie verwendet werden. Dabei wird die Fluoreszenzlebensdauer τ des Quantenemitters untersucht (siehe Abschnitt 4.2). Hierfür wird der experimentelle Aufbau wie in Abbildung 3.9 gezeigt verwendet. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt mit kurzen (FWHM $\approx 216,5$ ps) optischen Pulsen der Wellenlänge $\lambda = 686$ nm. Für jeden Laserpuls erzeugt der Lasertreiber einen kurzen NIM Puls, welcher über einem NIM zu TTL Wandler in einen TTL-Spannungspuls konvertiert wird. Diesem wird mit einem Zeit-zu-Digital Messkonverter (eng. *time-to-digital converter* TDC, Acam-Messelektronik *GPX, I-Mode*) ein Zeitstempel zugewiesen, welcher als Startsignal fungiert. Die beiden APDs liefern jeweils bei einer Detektion eines Photons einen TTL-Spannungspuls, die als Stoppsignal fungiert. Im Computer kann für jede APD der Zeitversatz des Start- und der Stoppsignals korreliert werden um ein Häufigkeitsdiagramm für die Detektion eines Photons in Abhängigkeit der Zeitdifferenz zum optischen Anregungspuls aufzustellen.

3.4 Gitterspektrometer

Die spektrale Analyse der Farbzentren ist zunächst wichtig, um diese eindeutig als SiV-Zentren identifizieren zu können. Weiterhin können bei der spektralen Analy-

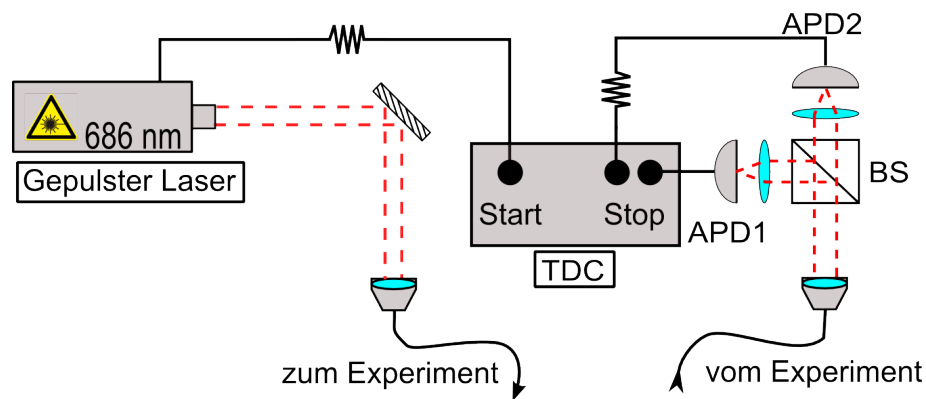


Abbildung 3.9: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer. Der Lasertreiber gibt bei Aussendung eines optischen Pulses ein Spannungspuls aus, welcher als Startsignal dient. Die beiden Einzelphotonendetektoren geben jeweils bei der Detektion eines Photons einen Spannungspuls aus, welcher das Stoppsignal liefert.

se unter anderem um die temperaturabhängige Veränderung und Verschiebung der ZPL beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.3.2). Zu diesem Zweck kann das detektierte Licht nicht nur mit Einzelphotonendetektoren analysiert werden, sondern es besteht zusätzlich die Möglichkeit, über eine Single-Mode Faser ein selbstgebautes Gitterspektrometer anzuschließen. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 3.4 angedeutet; die Fluoreszenzemission wird durch ein Blaze-Gitter (Gitterkonstante $g = 1,667 \mu\text{m}$) spektral zerlegt. Die erste Beugungsordnung des reflektierten Strahls wird von einer plankonvexen Linse (Thorlabs *LA1433-B*) auf den, zur Verbesserung des SNR auf -60°C gekühlten, rückseitig belichteten CCD-Sensor der Kamera (Andor *iDus 401A-BV*) fokussiert.

Auf die Form der Antwortfunktion und das Auflösungsvermögen des Spektrometers wird im Anhang A.3 genauer eingegangen. Das experimentell bestimmte Auflösungsvermögen des Spektrometers von $\Delta\lambda \geq 0,9\text{nm}$ ist nicht ausreichend, um die in Abschnitt 2.3.2 behandelte Feinstrukturaufspaltung der Zero-Phonon-Linie von SiV-Zentren ($\Delta\lambda \approx 0,5\text{nm}$) [74, 77] aufzulösen.

4 Tieftemperaturuntersuchungen von SiV-Zentren in Nanodiamanten

Der im letzten Kapitel beschriebene experimentelle Aufbau des Konfokalmikroskops wird zur optischen Charakterisierung von Nanodiamanten mit fluoreszierenden SiV-Zentren verwendet. Der Kryostat ermöglicht dabei Tieftemperaturuntersuchungen sowie temperaturabhängige Messungen. Für diese Arbeit wurden, im CVD-Verfahren hergestellte, Nanodiamanten mit mehr als einem SiV-Zentrum pro Diamant (SiV-Ensembles) untersucht. Die Nanodiamanten sind zur Untersuchung in einer Matrix aus Polyvinylalkohol (PVA) eingebettet auf einem Quarzglas aufgebracht (siehe Anhang B für Details zur verwendeten Probe).

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Messungen bei kryogenen Temperaturen, sowie die dazugehörigen Auswertungen und Interpretationen vorgestellt. Zur Charakterisierung der Fluoreszenz werden Leistungs- und Polarisationsmessungen durchgeführt. Weiterhin wird die Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands abgeschätzt und die Spektren der Fluoreszenzemission betrachtet.

Insgesamt wurden 18 verschiedene fluoreszierende Nanodiamanten mit SiV-Zentren bei einer Proben temperatur von ca. 11 K charakterisiert. Ein Nanodiamant mit einem SiV-Ensemble wurde darüber hinaus auf die temperaturabhängige Fluoreszenzlebensdauer und das temperaturabhängige Emissionsspektrum charakterisiert. Die wichtigsten Ergebnisse der Tieftemperaturuntersuchungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

4.1 Leistungs- und Polarisationsmessungen

Zur Charakterisierung der Fluoreszenzemission der SiV-Ensemble in Abhängigkeit der Leistung und der Polarisation des Anregungslichts werden die Einzelphotonendetektoren verwendet. Die leistungsabhängigen Messungen werden zur Bestimmung des

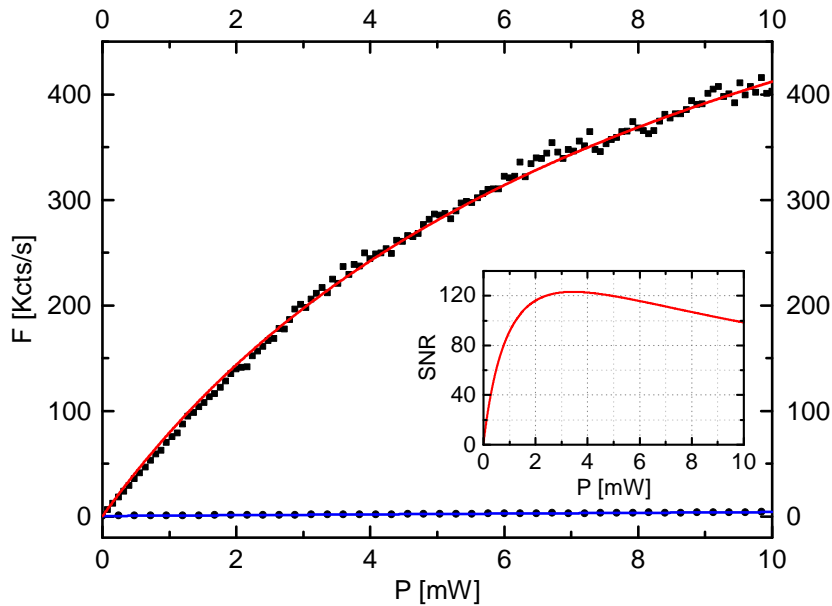


Abbildung 4.1: Leistungsabhängige Messung ($P_{532} = 0 - 10$ mW) der Fluoreszenzemission des SiV-Ensembles im Nanodiamanten ND15 (Quadrate). Die Anregung der SiV-Fluoreszenz erfolgt mit linear polarisiertem Licht bei der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm. Weiterhin ist die Hintergrundmessung (Punkte) sowie die zugehörigen Fitfunktionen gezeigt. Im Inset ist die entsprechende SNR gezeigt.

Signal-zu-Rausch Verhältnisses als auch zur Ermittlung der Sättigungsleistung und Sättigungszählrate durchgeführt.

Die Charakterisierung der leistungsabhängigen Fluoreszenzemission der SiV-Ensembles wird mit Licht des Nd:YAG Lasers (Emissionswellenlänge $\lambda = 532$ nm) durchgeführt. Für die Messung wird zunächst ein fluoreszierendes SiV-Ensemble in einem Nanodiamant mit Hilfe eines Konfokalscans aufgesucht und durch die Optimierung der lateralen und axialen Position die Zählrate des detektierten Fluoreszenzlichts maximiert. Durch eine kontinuierliche Variation der Anregungsleistung wird die Leistungskennlinie des SiV-Ensembles aufgenommen. Hierzu wird die Anregungsleistung des Lasers in 0,02 mW Schritten von 0 mW bis 10 mW erhöht und die detektierte Zählrate pro Schritt für 750 ms aufintegriert. Diese Integrationszeit wurde gewählt um die detektierte Fluoreszenz über eine Bewegungsperiode der Probe zu integrieren (vgl. 3.2.3.1). Weiterhin wird eine Messung der Hintergrundfluoreszenz an einem Punkt neben dem Nanodiamanten durchgeführt, der keine sichtbare Fluoreszenz zeigt, um das Signal-zu-Rausch Verhältnis berechnen zu können. In Abbildung 4.1 ist die Photo-

nenzählrate in Abhängigkeit der Anregeleistung auf- und etwa $2\ \mu\text{m}$ neben einem fluoreszierenden Nanodiamanten gezeigt. Während die Hintergrundfluoreszenz linear mit der Anregeleistung steigt (schwarze Punkte) kann die gemessene Gesamtzählrate F_{signal} in Abhängigkeit der Anregeleistung P_{exc} (schwarze Quadrate) mit einer auf Hintergrund $F_{\text{hg}}(P_{\text{exc}})$ korrigierten Formel für ein ideales Zwei-Niveau-System

$$F_{\text{signal}}(P_{\text{exc}}) = F_{\text{sat}} \frac{P_{\text{exc}}}{P_{\text{exc}} + P_{\text{sat}}} + F_{\text{hg}}(P_{\text{exc}}) \quad (4.1)$$

beschrieben werden (rote Kurve). Fitparameter sind dabei die Sättigungsleistung P_{sat} sowie die maximale Zählrate F_{sat} . Der lineare Term der Hintergrundfluoreszenz $F_{\text{hg}}(P_{\text{exc}}) = F_{\text{lin}}P_{\text{exc}} + F_{\text{dz}}$ setzt sich aus der APD-Dunkelzählrate F_{dz} und der linear ansteigenden Fluoreszenzzählrate des Substrats $F_{\text{lin}}P_{\text{exc}}$ zusammen, welche aus dem linearen Fit an die Hintergrundfluoreszenz (blaue Gerade) gewonnen werden. Die aus den Fitkurven ermittelten Werte für die Sättigungsleistung P_{sat} und zugehörige maximale Zählrate F_{sat} der 18 Nanodiamanten sind in einem Häufigkeitshistogramm in Abbildung 4.2 zusammengefasst und in Tabelle 4.1 den einzelnen Nanodiamanten zugeordnet. Auf Grund der begrenzten Anregeleistung wächst die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von P_{sat} für höhere Sättigungsleistungen. Die erhaltenen Werte für P_{sat} und F_{sat} der einzelnen Nanodiamanten mit SiV-Ensembles zeigen mitunter sehr große Fluktuationen, was unter anderem durch eine unterschiedliche Anzahl an SiV-Zentren in den einzelnen Nanodiamanten begründet werden kann. Weitere Gründe für unterschiedliche Sättigungsleistungen und Sättigungszählraten können unter anderem eine unterschiedliche Absorption des Anregungslichts, z.B. durch Graphitschichten auf dem Nanodiamanten oder unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauern der SiV-Zentren darstellen. Fast der wichtigste Grund dürfte aber die Orientierung der SiV-Zentren relativ zur Anregung/Detektion sein: Falls der Dipol nicht senkrecht zum Mikroskop liegt, kann sich das in (fast) beliebig erhöhten Sättigungsleistungen zeigen.

Die Sättigungsleistung gilt unter anderem als begrenzender Wert, um eine Fluoreszenzsättigung bei der HBT-Korrelationsmessung sowie eine Sättigungsverbreiterung der aufgenommenen Scanbilder zu vermeiden [97].

Das Signal-zu-Rausch Verhältnis (eng. *signal-to-noise ratio*, SNR) lässt sich aus den leistungsabhängigen Messungen der SiV-Fluoreszenz und der Hintergrundfluoreszenz über die Formel

$$\text{SNR}(P_{\text{exc}}) = \frac{F_{\text{signal}}(P_{\text{exc}}) - F_{\text{hg}}(P_{\text{exc}})}{F_{\text{hg}}(P_{\text{exc}})} \quad (4.2)$$

abschätzen (siehe Inset von Abbildung 4.1). Selbst für die höchste Anregeleistung wird eine Hintergrundfluoreszenz von nur etwa 4000 cts/s beobachtet. Typischerweise beträgt die Sättigungszählrate der SiV-Ensembles etwa das 100-fache dieser Hinter-

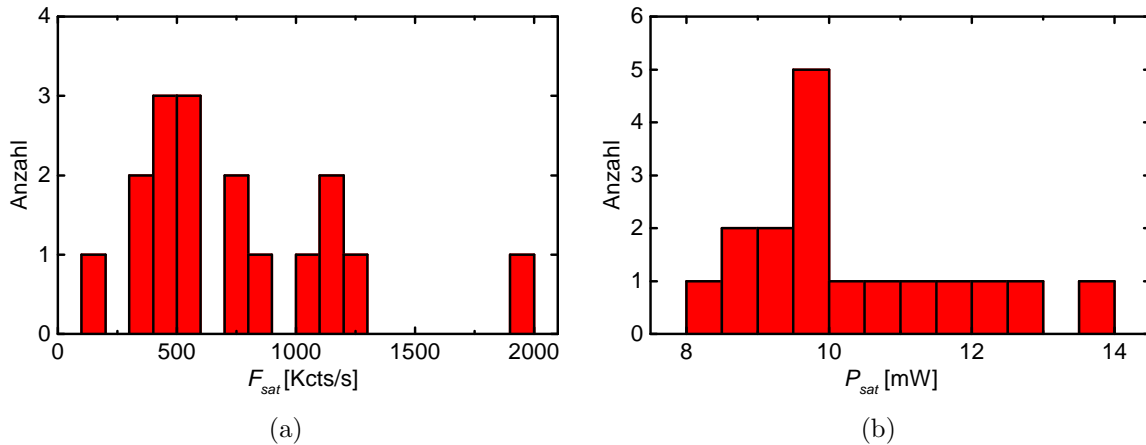


Abbildung 4.2: Häufigkeitshistogramme der, aus den Fits an die experimentellen Daten, erhaltenen (a) maximalen Zählraten bei Sättigung F_{sat} und (b) Sättigungsleistungen P_{sat} .

grundfluoreszenz.

Zur Verwendung als Einzelphotonenquelle spielen die Polarisations-eigenschaften der SiV-Zentren eine wichtige Rolle. Für ein Farbzentrum, welches bevorzugt linear polarisiertes Licht absorbiert, kann die Polarisation des Anregungslichts optimiert werden um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern. Zudem ist eine lineare Polarisation des emittierten Lichts für viele Anwendungen von Einzelphotonenquellen, z.B. in der Quantenkryptografie (BB84 Protokoll [99]) oder zur Kopplung an dielektrische Strukturen [100] von Vorteil. Die Polarisation des emittierten Lichts der SiV-Ensembles kann mit dem experimentellen Aufbau nicht vermessen werden. Um die Fluoreszenzemission der SiV-Ensembles in Abhängigkeit der Polarisation des Anregungslichts zu untersuchen wird die Polarisation des Anregungslichts des Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 532$ nm) über ein $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen im Strahlengang gedreht (vgl. Abschnitt 3.2.2.1).

Wie auch bei der leistungsabhängigen Messung wird zunächst die Zählrate durch laterale und axiale Scans optimiert, bevor eine Polarisationskennlinie aufgenommen wird. Dabei wird das $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen in 1° -Schritten von 0° bis 360° gedreht, was einer 720° -Drehung der Anregungspolarisation entspricht. Man erhält also pro Polarisationswinkel zwei Messpunkte. Die bei einer Anregungsleistung unterhalb der zuvor bestimmten Sättigung detektierte Zählrate wird bei den Polarisationsabhängigen Messungen für 750 ms integriert, um eine Zählratenmodulation durch die mechanische Instabilität des experimentellen Aufbaus zu verringern. Ein Beispiel für die gemessene Polarisationsabhängigkeit der SiV-Fluoreszenz des Nanodiamanten ND14 bei $P_{532} = 2$ mW

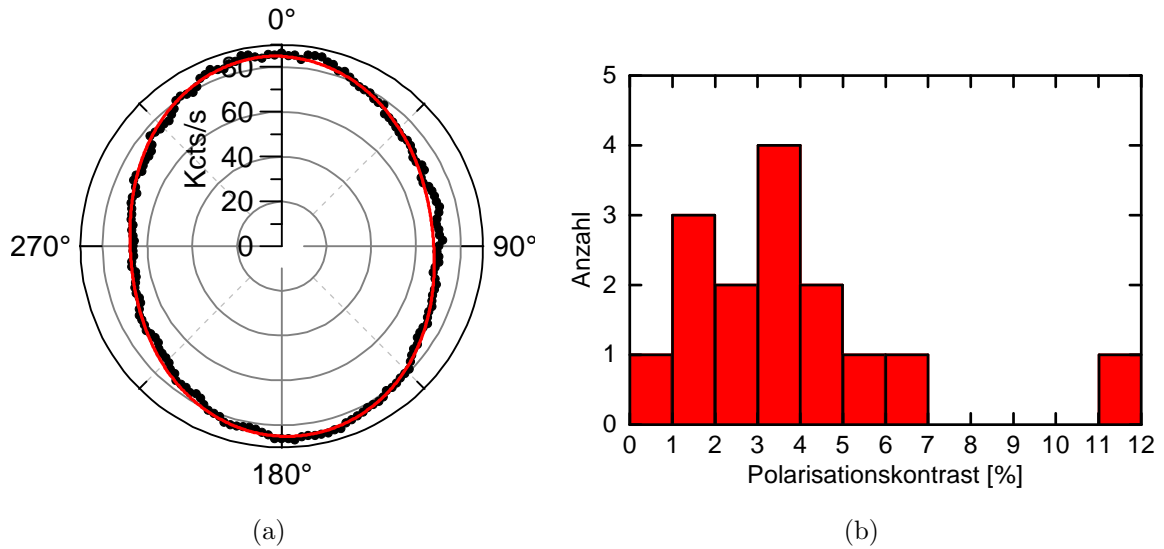


Abbildung 4.3: (a) Abhängigkeit der Emission des Nanodiamanten ND14 auf die Polarisierung des Anregungslasers bei einer Proben­temperatur von etwa 11 K. Die gemessenen Zählraten bei Rotation der linearen Anregung ($P_{532} = 2 \text{ mW}$) sind durch die schwarzen Punkte gegeben, an die eine Sinusquadratfunktion gefittet wurde (rote Kurve). Der abgebildete Nanodiamant weist mit $V = 11,4 \pm 0,1\%$ den höchsten gefundenen Polarisationskontrast auf. (b) Häufigkeitshistogramm der ermittelten Werte für den Polarisationskontrast der SiV-Ensemble bei kryogener Temperatur. Alle Kontrastmessungen liefern vergleichbar kleine Fehler. Die Messungen wurden bei einer Anregungsleistung $P_{532} = 2 \text{ mW}$ durchgeführt.

ist in Abbildung 4.3 (a) gezeigt. Die schwarzen Punkte entsprechen der gemessenen Zählrate in Abhängigkeit der Anregungspolarisation, welche mit einer Sinusquadratfunktion gefittet wurden (rote Fitkurve). Der Kontrast V der Polarisationsmessung wird aus der maximalen Zählrate F_{\max} sowie der minimalen Zählrate F_{\min} anhand der Formel

$$V = \frac{F_{\max} - F_{\min}}{F_{\max} + F_{\min}} \quad (4.3)$$

berechnet. Die Werte für den Absorptionskontrast der untersuchten SiV-Ensemble in den Nanodiamanten bei einer Proben­temperatur von etwa 11 K sind in Abbildung 4.3 (b) durch ein Verteilungsdiagramm dargestellt und in Tabelle 4.1 den jeweiligen Nanodiamanten zugeordnet.

Rogers *et al.* fanden eine Abhängigkeit des Kontrastes auf die Wellenlänge des Anregungslichts [65]. Bei einer Wellenlänge des Anregungslichts von 532 nm konnten sie den Polarisationskontrast einzelner SiV-Zentren zu etwa 60 % bestimmen. Das SiV-Zentrum kann also nicht in der Modellvorstellung eines einzelnen Dipols in Absorption betrachtet werden, da hier mit einem Polarisationskontrast von nahezu 100% [101] bei einer Rotation der Polarisation um 90° zu rechnen wäre.

Wie aus dem Häufigkeitsdiagramm in Abbildung 4.3 (b) hervorgeht konnte, bei kryogener Temperatur, kein SiV-Ensemble mit hohem Polarisationskontrast gefunden werden. Dies stimmt mit der Annahme überein, dass keine einzelnen Farbzentren in den untersuchten Nanodiamanten vorliegen: Die Orientierung des SiV-Zentrums im Kristall ist durch die Kristallachsen vorgegeben, das SiV-Zentrum hat also 3 mögliche Orientierungsrichtungen im Kristallgitter. Viele SiV-Zentren können in allen drei Raumrichtungen bei noch beliebig gedrehtem Nanokristall praktisch alle Richtungen gleich abdecken.

4.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer eines Nanodiamanten mit SiV-Zentren wird das zeitabhängige Intensitätsprofil des emittierten Lichts nach einer schmalen optischen Anregung aufgenommen. Gegeben durch die Tatsache, dass die Nanodiamanten nur wenige Photonen pro Absorptions-Emissions-Zyklus emittieren, kann die Messung des Intensitätsabfalls nicht mit einer schnellen Photodiode und einem Oszilloskop durchgeführt werden. Statt dessen kommt das Verfahren der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (*eng. Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC*) zum Einsatz. Durch eine periodische Anregung und Aufzeichnung der Detektionszeit des registrierten Photons ist es möglich, Daten aus vielen Absorptions-Emissions-Zyklen aufzusummieren.

Die durch das TCSPC-Histogramm beschriebene Form der beobachteten Antwort des Systems besteht unter anderem aus der zeitlichen Antwort der SiV-Fluoreszenz auf die optische Anregung. Während die Antwort bei einem deltaförmigen Anregungspuls in Kombination mit perfekten Detektoren und Elektronik genau der Zerfallskurve des Quantenemitters entsprechen würde, beeinflusst die begrenzte zeitliche Auflösung der Detektoren, der Elektronik, und die endliche Breite des optischen Pulses das TCSPC-Signal. Die beobachtete zeitliche Antwort setzt sich demnach aus einer Faltung des statistischen Zerfalls

$$I_{exp}(t) = I_0 e^{-t/\tau} + y_0 \quad (4.4)$$

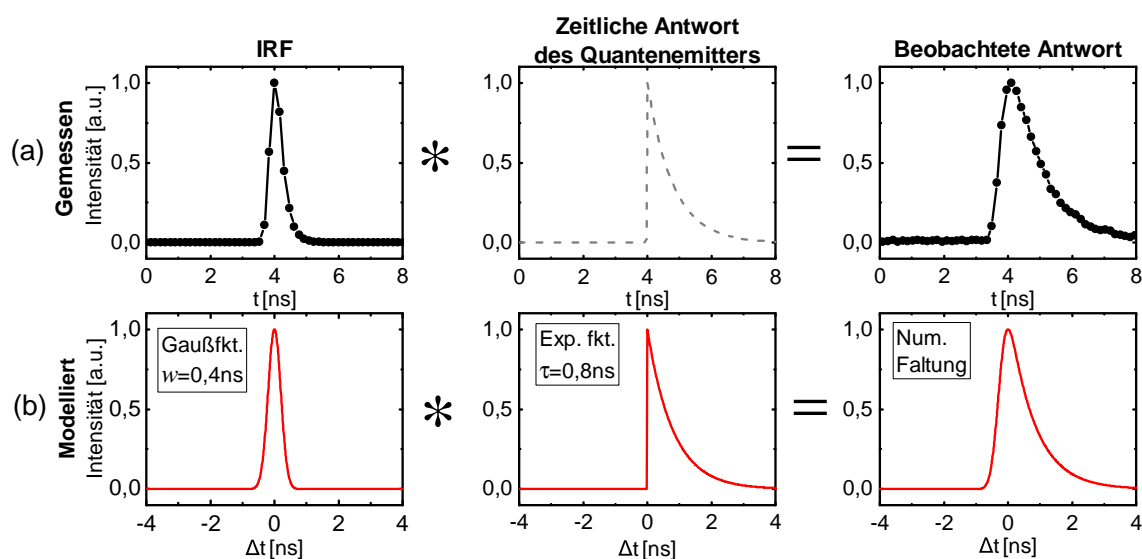


Abbildung 4.4: (a) Gemessene IRF, durch eine Exponentialfunktion angedeutete zeitliche Antwort des Quantenemitters, sowie die beobachtete Antwort der SiV-Fluoreszenz des Nanodiamanten ND3. (b) Durch eine Gaußfunktion mit $w = 0,4$ ns modellierte IRF, die durch eine Exponentialfunktion mit $\tau = 0,8$ ns modellierte zeitliche Antwort des Quantenemitters, sowie die numerisch berechnete Faltung der Gauß- und Exponentialfunktion. Die Faltung (durch den mathematischen Operator $*$ dargestellt) liefert eine Abschätzung der beobachteten Antwort.

und der zeitlichen Genauigkeit des TCSPC-Experiments zusammen. Die zeitliche Genauigkeit eines TCSPC-Experiments wird durch die Instrumentantwortfunktion (*eng. Instrument Response Function, IRF*) bestimmt. Die IRF lässt sich experimentell über eine TCSPC-Messung des, an der Probe rückgestreuten, Laserpulses bestimmen. Dabei wird die zeitliche Breite dieses Pulses vermessen.

Die gemessene IRF sowie die beobachtete Antwort eines SiV-Ensembles ist in Abbildung 4.4 (a) gezeigt. Die zeitliche Antwort des Quantenemitters ist durch eine Exponentialfunktion (vgl. Gleichung 4.4) mit der Fluoreszenzlebensdauer $\tau = 0,8$ ns angedeutet. Die tatsächliche Fluoreszenzlebensdauer des Emitters ist unbekannt, kann jedoch theoretisch durch eine Entfaltung des Antwortsignals mit der IRF bestimmt werden. Sowohl die gemessene Antwort als auch die IRF haben jedoch zu wenige Messstützstellen, um eine numerische Entfaltung zu ermöglichen. Über ein theoretisches Modell der Start-Stopp-Messung wird gezeigt, dass die Fluoreszenzlebensdauer τ auch ohne numerischer Entfaltung aus dem TCSPC-Signal gewonnen werden kann.

4.2.1 Theoretisches Modell der Start-Stopp-Messung

Das gemessene Signal der TCSPC-Messung wird durch eine Faltung einer Gaußfunktion¹ (der IRF) mit einer Exponentialverteilung (dem tatsächlichen statistischen Zerfall) modelliert. Anschließend wird anhand eines exponentiellen Fits an dieser Faltung abgeschätzt, wie gut sich die Zeitkonstante τ der Exponentialverteilung extrahieren lässt.

Zu diesem Zweck betrachten wir die Faltung einer analytischen Normalverteilung mit einer Exponentialfunktion, um anschließend an der numerisch berechneten Faltungsfunktion einen Fit mit einer Exponentialfunktion durchzuführen. Dabei wird betrachtet, wie sich die bekannte Fluoreszenzlebensdauer τ_{mod} von der des Fits τ_{fit} unterscheidet.

Für die numerischen Modellierungen und als Fitfunktionen wurden die Exponentialverteilung (vgl. Gleichung 4.4) mit der Fluoreszenzlebensdauer τ , sowie die Normalverteilung (vgl. Gleichung 3.2) mit der Standardabweichung w angenommen. Um die Breite der Normalverteilung mit realistischen Werten modellieren zu können, werden zunächst die gemessene IRFs mit einer Normalverteilung gefittet. Als Standardabweichung der IRFs w_{IRF} erhält man aus den Fits

$$w_{\text{IRF,APD1}} \approx 0,41 \pm 0,02 \text{ ns} \quad \text{und} \quad w_{\text{IRF,APD2}} \approx 0,40 \pm 0,02 \text{ ns}. \quad (4.5)$$

Die numerische Faltung einer Normalverteilung mit einer Exponentialverteilung

$$I(t) = I_{\text{exp}}(t) * I_{\text{IRF}}(t) = \frac{e^{-\frac{w^2 - 2t\tau}{2\tau^2}}}{\sqrt{\frac{1}{w^2}w}} \quad (4.6)$$

ist in Abbildung 4.4 (b) gezeigt. Die Normalverteilung wurde hier mit einer Standardabweichung von $w_{\text{mod}} = 0,4 \text{ ns}$ modelliert. In der Literatur können typische Fluoreszenzlebensdauern von SiV-Zentren bei kryogener Temperatur von etwa 1,5 ns [28, 26] sowie von etwa 1 ns bei Raumtemperatur [77, 42, 26] gefundenen werden. Die mittlere Lebensdauer der modellierten Exponentialverteilung wurde mit $\tau_{\text{mod}} = 0,8 \text{ ns}$ etwas kürzer als die Literaturwerte gewählt.

Beim Fit der Exponentialfunktion an das Modell fällt eine starke Abhängigkeit vom gewählten Anfangszeitpunkt des Fits auf. In Abbildung 4.5 ist diese Abhängigkeit für zwei, mit verschiedenen Standardabweichung der IRFs modellierten, Faltungsfunktionen gezeigt. Der Abstand des ersten, im Fit berücksichtigten Datenpunkts zum Maximum der Faltungsfunktion ist durch Δt angegeben. Die schwarzen Quadrate zeigen die,

¹Da sich die IRF aus (i.d.R. normalverteiltem) *Jitter* der Messelektronik, sowie dem annähernd gaußförmigen Anregungspuls zusammensetzt, wird sie durch eine Gaußfunktion angenähert.

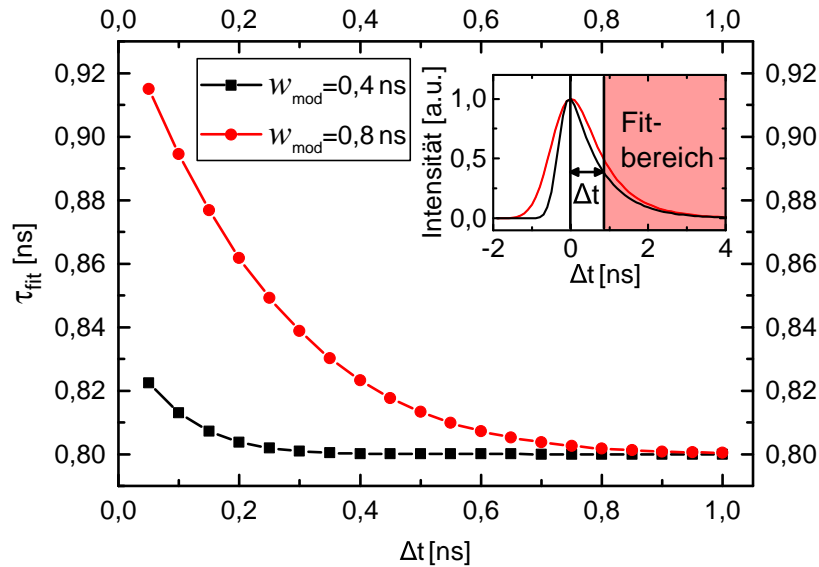


Abbildung 4.5: Fit an die Faltung einer Exponentialfunktion (Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{\text{mod}} = 0,8 \text{ ns}$) mit einer Gaußverteilung (Standartabweichung $w_{\text{mod}} = 0,4$ bzw. $0,8 \text{ ns}$). Die erhaltenen Fitwerte für die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fit} sind in Abhängigkeit des zeitlichen Versatzes Δt gezeigt. Für größere Δt nähern sich beide τ_{fit} an den wahren Wert der modellierten Exponentialverteilung an. Im Inset ist die Faltungsfunktion für die zwei modellierten Standartabweichungen der Gaußverteilung gezeigt.

aus den Fits erhaltenen Fluoreszenzlebensdauern bei einer modellierten Standartabweichung der Gaußfunktion von $w_{\text{mod}} = 0,4 \text{ ns}$, die roten Punkte bei einer modellierten Standartabweichung von $w_{\text{mod}} = 0,8 \text{ ns}$. Beide Fits konvergieren unterschiedlich schnell für größere Werte von Δt gegen die wahre Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_{\text{mod}} = 0,8 \text{ ns}$. Für größere Fluoreszenzlebensdauern ($\tau_{\text{mod}} > 0,8 \text{ ns}$) nähert sich der Fit an die Faltungsfunktion noch schneller (für noch kleinere Δt) dem wahren Wert.

Anhand dieses Modells ist ersichtlich, dass auf eine Entfaltung des gemessenen Intensitätsprofils verzichtet werden kann. Durch passende Wahl des Startwerts Δt des exponentiellen Fits ist eine direkte Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer aus den Messwerten der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung möglich.

4.2.2 Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen

Aus dem aufgestellten Modell ist ersichtlich, dass ein Fit für die im Experiment gemessene IRF $w_{\text{IRF}} \approx 0,4 \text{ ns}$ für $\Delta t \gtrsim 0,3 \text{ ns}$ eine gute Übereinstimmung mit dem

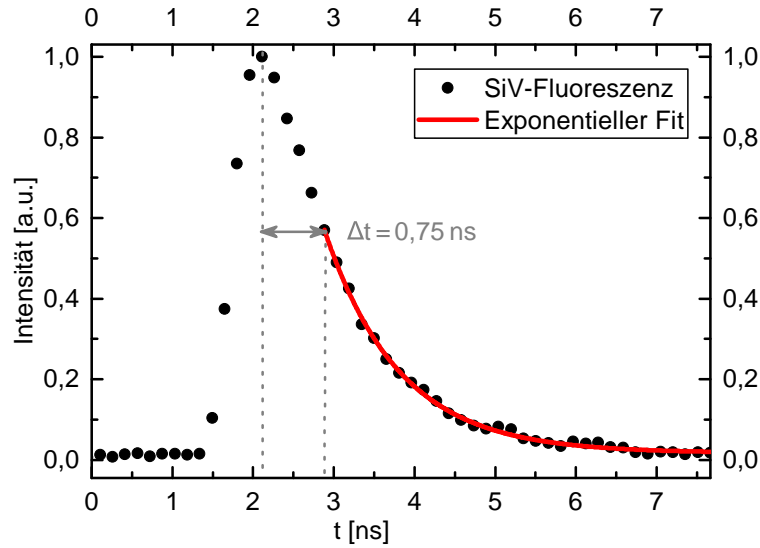


Abbildung 4.6: Intensitätsprofil der detektierten SiV-Fluoreszenz des Nanodiamanten ND4 bei einer Proben­temperatur von etwa 11 K, sowie der exponentielle Fit an die abfallende Flanke. Für den Fit wurden die Messpunkte $\Delta t \geq 0,75$ ns nach dem Maximum der Messdaten berücksichtigt. Die aus dem Fit erhaltene Fluoreszenz­lebensdauer dieses SiV-Ensembles beträgt $\tau_{fit} = 0,964 \pm 0,010$ ns

wahren Wert liefert (vgl. Abbildung 4.5). Um die Fitfehler noch weiter zu minimieren, wurden zur Bestimmung der Fluoreszenz­lebensdauer nur Werte mit einem zeitlichen Abstand von $\Delta t \geq 0,75$ ns zum Maximum der gemessenen Verteilung berücksichtigt. Abbildung 4.6 zeigt das gemessene Intensitätsprofil der detektierten SiV-Emission des fluoreszierenden Nanodiamanten ND4 sowie den exponentiellen Fit. Der Wert des Offsets y_0 für den Fit mit der Exponentialfunktion (vgl. Gleichung 4.4) wurde aus einer Mittelung über die Hintergrund­zählrate bestimmt. Aus dem Fit ergibt sich die Fluoreszenz­lebensdauer des im Nanodiamanten ND4 enthaltenen SiV-Ensembles bei einer Proben­temperatur von 11 K zu $\tau_{fit} = 0,964 \pm 0,010$ ns.

Die aus den Fits ermittelten Werte für die Fluoreszenz­lebensdauer der untersuchten 18 Nanodiamanten mit SiV-Ensembles bei etwa 11 K sind im Häufigkeitsdiagramm in Abbildung 4.7 (a) dargestellt und in Tabelle 4.1 den einzelnen Nanodiamanten zugeordnet. Mit einzelnen Ausnahmen liegen die Fluoreszenz­lebensdauern der SiV-Ensemble um den Wert $\tau = 1,0 \pm 0,1$ ns verteilt. Es fällt die relativ kurze Lebensdauer des SiV-Ensembles in ND 15 auf. Dieses SiV-Ensemble wurde zusätzliche auf seine

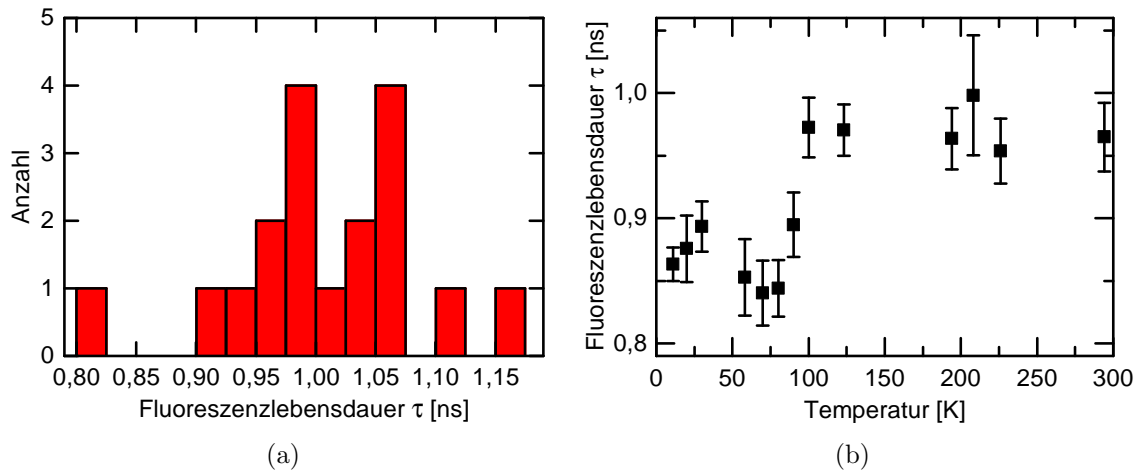


Abbildung 4.7: Aus den Fits an die experimentellen Daten erhaltene Fluoreszenzlebensdauern τ der SiV-Ensemble in Nanodiamanten. In (a) ist ein Häufigkeitsdiagramm der gemessenen Lebensdauern der betrachteten 18 Nanodiamanten bei etwa 11 K gezeigt. Abbildung (b) zeigt die temperaturabhängige Fluoreszenzlebensdauer des Nanodiamanten ND15.

temperaturabhängige (11 - 294 K) Fluoreszenzlebensdauer untersucht. Die Ergebnisse dieser temperaturabhängigen Messreihe sind in in Abbildung 4.7 (b) gezeigt. Bei etwa 100 K ist eine „sprunghafte“ Veränderung der messbaren Fluoreszenzlebensdauer des SiV-Ensembles zu erkennen. Aus einer Mittelung über die gemessenen Lebensdauern bei $T \leq 90$ K und $T \geq 100$ K ergeben sich die mittleren Fluoreszenzlebensdauern zu

$$\tau(T \leq 90 \text{ K}) = 0,866 \pm 0,22 \text{ ns} \quad \text{und} \quad \tau(T \geq 100 \text{ K}) = 0,970 \pm 0,015 \text{ ns}.$$

Allgemein betrachtet erfolgen in einem einzelnen Farbzentrum strahlende sowie nichtstrahlende Übergänge. Mit der Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs P_r und der eines nichtstrahlenden P_{nr} ergibt sich grundsätzlich die Lebenszeit des angeregten Zustands zu

$$\frac{1}{\tau} = P_r + P_{nr}. \quad (4.7)$$

Während P_r als temperaturunabhängig angenommen werden kann, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der nichtstrahlenden Übergänge P_{nr} mit der Temperatur [102, 103]. Nach diesem einfachen theoretischen Modell sollte eine Steigerung der Temperatur zu einer Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer führen. Rogers *et. al* [65] konnten diesen Trend in der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer bei einzelnen SiV-Zentren in *bulk*-Diamant bereits nachweisen.

Im Gegensatz dazu konnte eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer mit steigender Temperatur beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür könnte der Effekt der Superradianz im SiV-Ensemble liefern. Die 1954 von Dicke aufgestellte Theorie der Superradianz besagt, dass in einem spontan emittierenden Gas alle Atome oder Moleküle an ein gemeinsames Strahlungsfeld koppeln [104]. Die einzelnen ununterscheidbaren fluoreszierenden Teilchen dürfen also nicht mehr durch einzelne Strahlungsquellen beschrieben werden. Superradiante Effekte, und die damit verbundene Verringerung der Lebenszeit, konnten bereits in Festkörpersystemen (z.B. Ensemble von Quantenpunkten [105]) gezeigt werden. Die im SiV-Ensemble beobachtete Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer könnte also durch superradiante Effekte des Ensembles bei Temperaturen unter 100 K verursacht werden. Die optische Kopplung einzelner SiV-Zentren in einem Nanodiamanten kann nur bei ununterscheidbaren Emittlern auftreten, die Emissionswellenlänge der interagierenden Emitter muss also sehr gut übereinstimmen. Eine temperaturabhängige Verschiebung der ZPLs (siehe Abschnitt 4.3.2.2) der einzelnen Quantenemitter im Ensemble könnte zu einem spektralen Überlapp der ZPLs einiger SiV-Zentren führen. Diese SiV-Zentren können eine verkürzte Fluoreszenzlebensdauer durch den Effekt der Superradianz zeigen. Eine sehr genaue spektrale Analyse des Ensembles, z.B. mit schmalbandiger resonanter Anregung, könnte Aufschluss über eine Gültigkeit dieser These liefern.

4.3 Spektrale Analyse

Über die Analyse der detektierten Emissionsspektren können angeregte SiV-Zentren von anderen Farbzentren, lumineszierenden Molekülen oder Goldrückständen auf der Probenoberfläche unterschieden werden. Dazu wird das detektierte Spektrum auf die charakteristische Emission der ZPL von SiV-Zentren bei $\lambda_{\text{ZPL}} \approx 738 \text{ nm}$ untersucht. Die individuellen Emissionsspektren der SiV-Ensembles werden bei kryogenen Temperaturen analysiert. Dazu werden Emissionsspektren der Nanodiamanten mit SiV-Ensembles bei Anregung mit den beiden offresonanten Lasern aufgenommen. Die normierten Emissionsspektren der 18 untersuchten Nanodiamanten bei kryogener Temperatur sind für Anregung mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ in Abbildung 4.8 (a) und bei $\lambda = 686 \text{ nm}$ in Abbildung 4.8 (b) aufgetragen. Die spektrale Analyse ist stark durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers eingeschränkt ($\Delta\lambda \approx 0,9 \text{ nm}$, siehe Anhang A.3), trotzdem werden hier die spektralen Beobachtungen diskutiert.

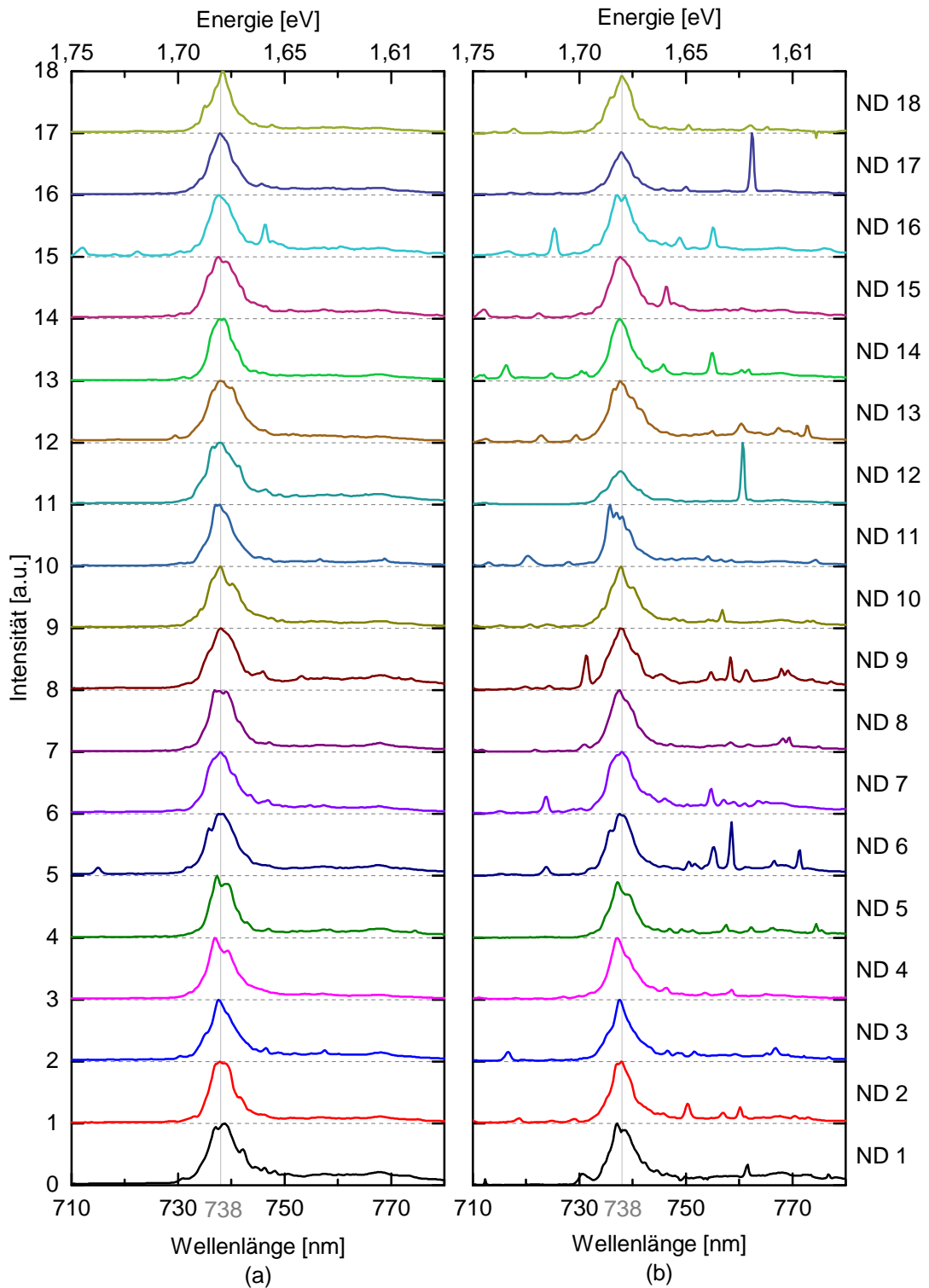


Abbildung 4.8: Gemessene Emissionsspektren der fluoreszierenden Nanodiamanten mit SiV-Zentren bei kryogener Temperatur. (a) bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm, (b) bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 686$ nm.

4.3.1 Spektrale Analyse bei kryogener Temperatur

Bei allen untersuchten Nanodiamanten zeigt sich eine stark ausgeprägte Emission in der ZPL der SiV-Zentren bei etwa 738 nm. Die gemessene Linie setzt sich dabei aus den einzelnen Linien der SiV-Zentren im Ensemble zusammen. SiV-Ensembles in spannungsarmem bulk-Diamant können im Fluoreszenzspektrum bei kryogenen Temperaturen eine Aufspaltung in die zwei SiV-typischen Dubletten zeigen (vgl. z.B. [29]). Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten SiV-Ensembles in Nanodiamanten kann hingegen eine deutliche spannungsinduzierte Verbreiterung der ZPL beobachtet werden: Für die 18 untersuchten SiV-Ensembles in Nanodiamanten wurden bei kryogenen Temperaturen Linienbreiten (FWHM) zwischen 5 und 6 nm gefunden. Diese temperaturunabhängige inhomogene Verbreiterung lässt auf Verspannungen im Kristallgitter und daraus resultierende Änderungen der Übergangsenergie des ZPL-Übergangs schließen (vgl. Abschnitt 2.3). Weiterhin erscheinen die Linien durch die Antwortfunktion des Spektrometers (FWHM $\approx 0,89$ nm) verbreitert (siehe Anhang A.3). Auf die Verbreiterungsmechanismen der ZPL wird im Abschnitt 4.3.2.1 genauer eingegangen.

Beim Vergleich einer Anregung des selben Nanodiamanten mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge fallen für Anregung mit dem gepulsten Laser zusätzliche Linien im Emissionsspektrum auf. Die Tatsache, dass diese Linien nur bei einer Anregung mit der Wellenlänge $\lambda = 686$ nm im Spektrum auftauchen, deutet auf mögliche Raman-Streuung hin. In Abbildung 4.9 (a) ist das typische Raman-Spektrum für zu 100 % hydrolysierten Polyvinylalkohol (PVA) gezeigt [106], in welchem die Nanodiamanten beim Aufbringen auf das Quarzglassubstrat eingebettet werden. In Abbildung 4.9 (b) ist ein Histogramm der gemessenen Verschiebungen der erkennbaren Seitenpeaks zur Anregungswellenlänge gezeigt. Die Peaks um die Verschiebung 1400 cm^{-1} lassen sich gut über Raman-Streuung an PVA erklären. Darüber hinaus finden sich einige Peaks mit einer Verschiebung von etwa 1330 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum erster Ordnung eines makroskopischen perfekten Einkristalls zeigt eine Raman-Linie bei 1332 cm^{-1} [107]. Diese Raman-Linie kann auch bei nanokristallinem Diamant teils verbreitert und verschoben beobachtet werden [108]. Weiterhin soll hier erwähnt werden, dass Raman-Spektren von nanokristallinem Diamant teils sehr komplex sind, da die Spektren entscheidend vom Produktionsprozess, der Struktur, Oberflächenbeschaffenheit, sowie Reinheit der Proben abhängen [108]. Obwohl sich die Linien bei etwa 1330 cm^{-1} gut mit den Raman-Linien des nanokristallinen Diamant erklären lassen, soll darauf hingewiesen werden, dass keine Raman-Streuung bei Diamantnanokristallen beobachtet werden sollte [42].

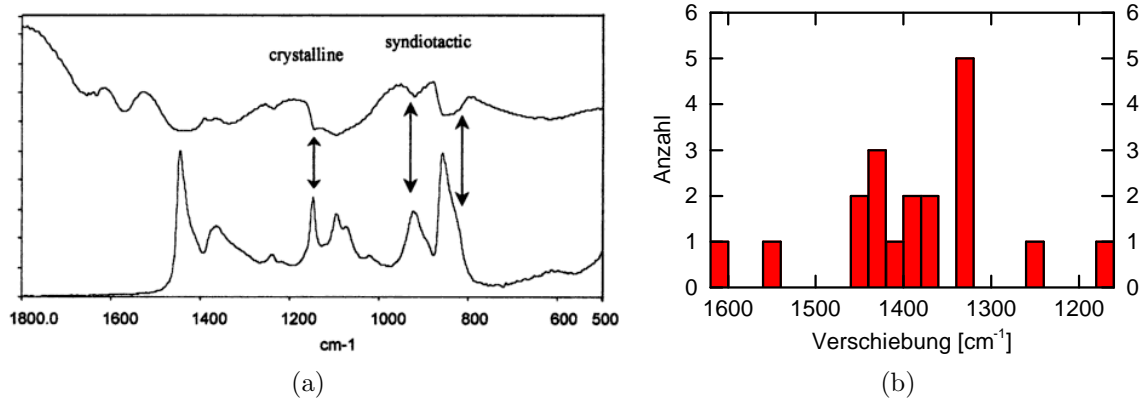


Abbildung 4.9: (a, untere Linie) Raman-Spektrum von zu 100% hydrolysiertem Polyvinylalkohol (PVA) [106]. (b) Gemessenes Häufigkeitsdiagramm der Seitenpeaks der in Abbildung 4.8 gezeigten SiV-Spektren.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Zero-Phonon-Line

Um die spektralen Eigenschaften der Nanodiamanten mit SiV-Ensembles in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen, wird das Emissionsspektrum bei offresonanter Anregung mit $\lambda = 686 \text{ nm}$ für verschiedene Temperaturen aufgenommen. Dabei werden kollektive Effekte der SiV-Ensembles wie die Linienverbreiterung- und Verschiebung beobachtet. Die gemessenen Emissionsspektren in Abhängigkeit der Proben temperatur sind in Abbildung 4.10 normiert aufgetragen.

In den nächsten zwei Abschnitten wird die temperaturabhängige Verbreiterung und Form der ZPL sowie die Verschiebung der ZPL auf Grund der Temperaturänderung nach [25] diskutiert.

4.3.2.1 Verbreiterungsmechanismen der Zero-Phonon-Line

Wie in Abbildung 4.10 zu erkennen ist, zeigt die ZPL des SiV-Ensembles eine temperaturabhängige Linienbreite. Grundsätzlich setzt sich die Linienbreite des SiV-Ensembles aus einer homogenen und inhomogenen Verbreiterung zusammen.

Die homogene Verbreiterung beinhaltet alle Prozesse die zu einer Linienverbreiterung führen, ohne jedoch die Resonanzfrequenzen im Ensemble zu verändern. Homogene Linienverbreiterung tritt beispielsweise auf Grund von Phononenverbreiterung und

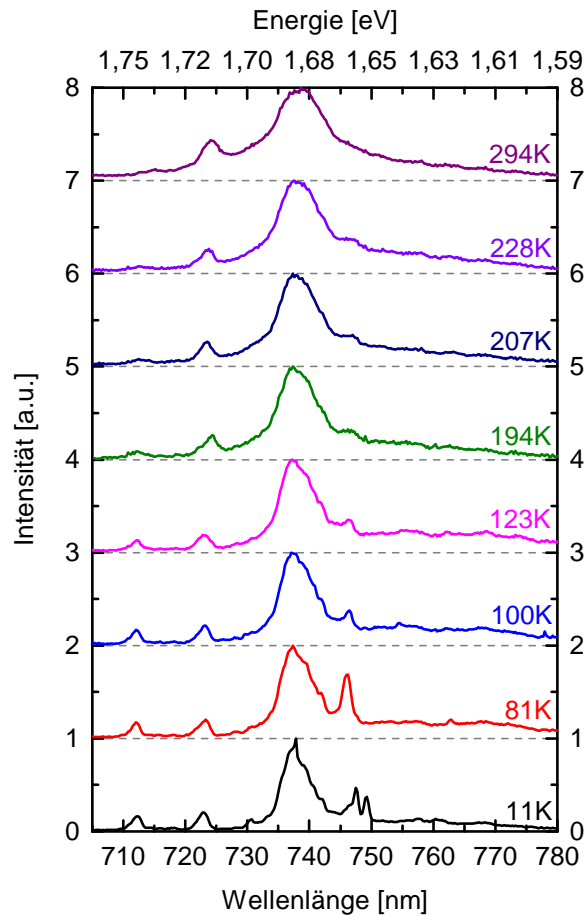


Abbildung 4.10: Gemessene Emissionsspektren des fluoreszierenden Nanodiamanten ND15 bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 686$ nm für Temperaturen zwischen 11 K und 294 K.

der Lebensdauer des Ausgangszustands auf. Grund dafür ist der *dephasing* Prozesses [109], homogene Linienverbreiterung führt zu einem Lorentz-Profil der Linie:

$$I_L(\lambda) = \frac{2A}{\pi} \frac{w_L}{4(\lambda - \lambda_c)^2 + w_L^2} \quad (4.8)$$

Die homogene Phononenverbreiterung tritt auf Grund der quadratischen Elektron-Phonon-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 2.3.3) auf. Es existieren diverse theoretische Modelle für die Verbreiterung durch quadratischen Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die zu unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten (T^3 , T^5 , T^7) der ZPL-Breite führen. Hier soll nur erwähnt werden, dass Neu *et. al* für signifikant inhomogen verbei-

terte Ensemble eine starke T^3 Abhängigkeit der Phononenverbreiterung beobachten konnten [76].

Inhomogene Verbreiterung tritt in Ensembles von Farbzentren auf Grund von spannungsinduzierten Fluktuationen der ZPL-Position auf, wodurch sich die Resonanzfrequenzen der Emitter im Ensemble ändern [36]. Darüberhinaus kann auch bei einzelnen Emittlern ein ähnlicher Effekt auftreten, wenn die Resonanzfrequenz des Emitters zeitlichen spektralen Veränderungen unterliegt. Dieser Effekt wird als *spectral diffusion* bezeichnet. Die inhomogene Verbreiterung führt zu einem Gauß-Profil der Linie:

$$I_G(\lambda) = \frac{A}{w_G \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2 \frac{(\lambda - \lambda_e)^2}{w_G^2}} \quad (4.9)$$

Gründe für spectral diffusion können unter anderem Ladungsfluktuationen an den Oberflächen und Ionisierungen von Verunreinigungen sein. Spectral diffusion tritt am Beispiel der NV-Zentren üblicherweise auf Grund von lokalen Ladungsfluktuationen auf [110]. Diese Veränderungen in der Ladungsumgebung erzeugen ein fluktuierendes elektrisches Feld am Emitter wodurch die Kohärenz des optischen Übergangs durch den DC-Stark-Effekt reduziert wird [111, 112]. Da die elektronischen Zustände des SiV-Zentrums auf Grund ihrer Inversionssymmetrie verschwindende permanente Dipolmomente besitzen, sind die optischen Übergänge im SiV-Komplex unempfindlich auf externe elektrische Felder. Die optische Kohärenz ist also von der Ladungsdynamik im Kristall entkoppelt, bei SiV-Zentren kann dementsprechend keine spectral diffusion beobachtet werden [65].

Treten beide Verbreiterungsmechanismen auf, so ist die Linienform durch die Faltung eines Gauß- und Lorentz-Profils gegeben. Die resultierende Linienform ist durch das Voigt-Profil gegeben:

$$I_V(\lambda) = \frac{2A \ln(2)}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{w_L}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{\lambda - \lambda_e}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (4.10)$$

Durch den Fit eines Voigt-Profils an die gemessene Linienform können die Beiträge der homogenen und inhomogenen Verbreiterung getrennt werden.

Um den Einfluss der inhomogenen Verbreiterung w_G von dem Einfluss der homogenen Verbreiterung durch Phononen w_L zu trennen, wird zunächst ein Voigt-Fit an das, bei einer Proben temperatur von 11 K, detektierte Emissionsspektrum durchgeführt. Die inhomogene Verbreiterung in den SiV-Ensembles wird als temperaturunabhängig angenommen. Daher wird der, für die inhomogene Verbreiterung erhaltene, Wert für w_G für die folgenden Voigt-Fits an Spektren bei höheren Temperaturen als konstant

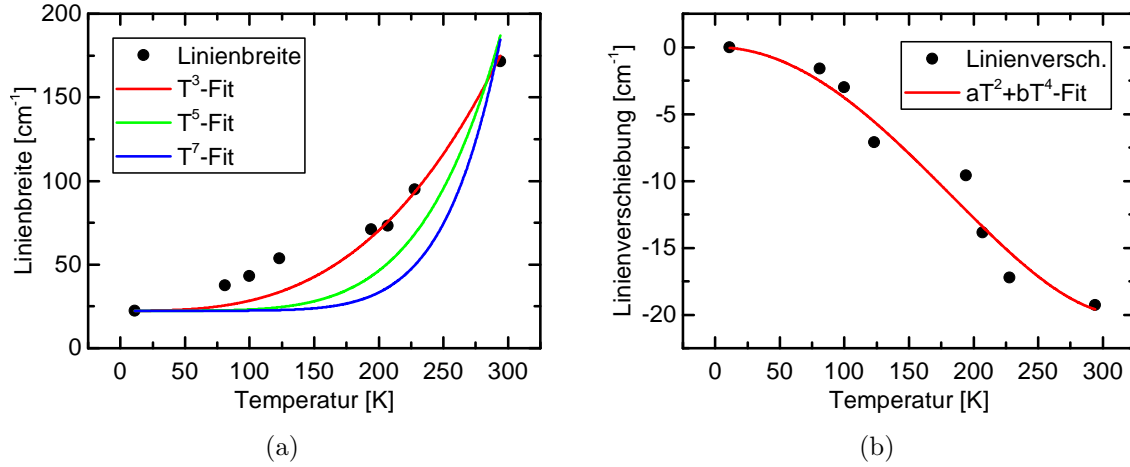


Abbildung 4.11: (a) Gemessene temperaturabhängige homogene Linienbreite des SiV-Ensembles w_L^h sowie Fit mit $\gamma_0 + aT^3$, $\gamma_0 + bT^5$ und $\gamma_0 + cT^7$. (b) Gemessene Linienverschiebung der ZPL in Abhängigkeit der Temperatur, sowie Fit mit $aT^2 + bT^4$.

angenommen. Der Fit von w_L an die ZPL gibt nun den wachsenden Beitrag der homogenen Verbreiterung an. Es muss beachtet werden, dass w_G und w_L sich aus den jeweiligen physikalischen Prozessen und der Antwortfunktion des Spektrometers zusammensetzen. Für die Faltungen der Lorentzfunktion (Gaußfunktion) gilt:

$$w_L^{mes} = w_L^h + w_L^{sp} \quad \text{bzw.} \quad \left(w_G^{mes} = \sqrt{(w_G^i)^2 + (w_G^{sp})^2} \right) \quad (4.11)$$

mit der Lorentzbreite (Gaußbreite) der Messung w_L^{mes} (w_G^{mes}), der lorentzförmigen (gaußförmigen) Instrumentantwort w_L^{sp} (w_G^{sp}) und der tatsächlichen homogenen (inhomogenen) Breite w_L^h (w_G^i). Über diesen Zusammenhang kann die tatsächliche homogene (inhomogene) Breite w_L^h (w_G^i) aus den Fitkurven abgeschätzt werden.

Aus dem Lorentz-Fit an die ZPL-Emission bei 11 K konnte die inhomogene Verbreiterung dieses SiV-Ensembles zu $w_G^{mes} \approx 5,32 \text{ nm}$ bestimmt werden. Die, aus der Lorentz-Breite w_L^h des Voigt-Profiles erhaltene, homogene Linienverbreiterung des SiV-Ensembles in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 4.11 (a) dargestellt. Beim Fit der Verbreiterung mit verschiedenen Temperaturabhängigkeiten (T^3 , T^5 , T^7) kann die Abhängigkeit dieses inhomogen verbreiterten SiV-Ensembles, in Übereinstimmung mit [76], am besten durch T^3 beschrieben werden.

4.3.2.2 Temperaturabhängige Verschiebung der ZPL

Die Position der ZPL des SiV-Ensembles zeigt eine Blauverschiebung beim Abkühlen. Die Zentralwellenlänge der ZPL wird aus den, im letzten Unterabschnitt behandelten, Voigt-Fits entnommen. Hierbei konnte eine Verschiebung der ZPL von $-19,3 \text{ cm}^{-1}$ beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 11 K beobachtet werden ($\lambda_{294\text{K}} = 738,82 \text{ nm}$, $\lambda_{11\text{K}} = 737,78 \text{ nm}$), diese Blauverschiebung liegt im Rahmen in der Literatur gefundener Werte (-19 bis -31 cm^{-1} [76]; -26 cm^{-1} [79]; -22 cm^{-1} [78]). Gründe für die Linienverschiebung sowie die exakte Temperaturabhängigkeit sind umstritten: Bei der Abkühlung verkürzen sich die Abstände im Diamantgitter. Diese Verkürzung sowie temperaturabhängige Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Gitter führen zu einer Temperaturabhängigkeit der Bandlücke im Diamant [113]. Es zeigt sich jedoch, dass die Veränderung der Bandlücke nicht direkt proportional zur gemessenen Veränderung der ZPL ist. Eine detaillierte Diskussion zur Linienverschiebung kann aus [76] entnommen werden. In Abbildung 4.11 (b) sind die gemessenen Linienverschiebungen, sowie die in [114] vorhergesagte $aT^2 + bT^4$ Abhängigkeit der Linienverschiebung an die Messdaten gefittet.

Trotz der Linienverbreiterung durch die Antwortfunktion des Spektrometers sowie der starken inhomogenen Linienverbreiterung auf Grund der Ensemblemessung kann bei der temperaturabhängigen spektralen Auswertungen der SiV-Fluoreszenz eine gute Übereinstimmungen mit theoretischen Modellen festgestellt werden.

4.4 Zusammenfassung der Tieftemperaturuntersuchungen

Die Ergebnisse und jeweiligen Fehler der Tieftemperaturuntersuchung an den 18 Nanodiamanten mit SiV-Ensembles sind in Tabelle 4.1 noch einmal zusammengefasst. Die durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie (vgl. Abschnitt 4.2) erhaltenen Werte für die Fluoreszenzlebensdauer der SiV-Ensemble sind in der Tabelle durch τ angegeben. Über Leistungsmessungen (vgl. Abschnitt 4.1) erhaltene Sättigungszählraten sowie Sättigungsleistungen sind in der Tabelle durch F_{sat} und P_{sat} angegeben. Aus der detektierten Fluoreszenzemission der SiV-Ensembles in Abhängigkeit der Polarisation des Anregungslichts (vgl. Abschnitt 4.1) konnte der Polarisationskontrast, welcher durch V angegeben ist, abgeleitet werden. Weiterhin sind aus AFM-Messungen des Oberflächenprofils bei Raumtemperatur (vgl. Anhang C) erhaltene Höhen der jeweiligen Nanodiamanten durch h angegeben. Die HBT-Korrelationsmessung (vgl. Anhang D) der SiV-Fluoreszenz lieferte bei keinem der untersuchten Nanodiamanten eine erkenn-

bare Senkung (*Antibunchingdip*) in der $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion für $\tau \rightarrow 0$. Es konnten also keine Nanodiamanten mit einzelnen SiV-Zentren gefunden werden. Aus diesem Grund wurde auf eine Angabe von $g^{(2)}(0)$ in der Tabelle verzichtet.

ND Nr.	τ [ns]	$\Delta\tau$	F_{sat} [Kcts/s]	ΔF_{sat}	P_{sat} [mW]	ΔP_{sat}	V [%]	ΔV	h [nm]
1	0,926	0,053	366,6	7,2	11,5	0,4	1,19	0,34	–
2	1,11	0,021	797,5	5,6	11,4	0,1	–	–	–
3	0,998	0,016	1940	28	10,9	0,3	3,55	0,31	185
4	0,964	0,010	1230	11	12,1	0,2	2,49	0,19	213
5	1,05	0,03	554,9	4,6	9,70	0,14	1,59	0,23	159
6	1,06	0,01	752,3	5,4	8,58	0,11	3,76	0,08	188
7	0,965	0,004	1070	5	8,66	0,08	2,81	0,10	207
8	0,922	0,011	402,0	2,1	9,67	0,09	–	–	198
9	0,989	0,005	–	–	–	–	–	–	129
10	1,04	0,01	348,6	3,7	14,0	0,2	3,73	0,09	148
11	1,16	0,01	511,4	3,0	10,3	0,1	1,88	0,07	159
12	0,993	0,012	1170	6	8,11	0,07	4,75	0,06	167
13	1,02	0,01	473,6	4,7	9,57	0,16	0,964	0,092	218
14	1,05	0,02	495,5	4,4	9,91	0,15	11,4	0,1	131
15	0,802	0,009	1130	7	9,50	0,10	3,96	0,07	200
16	1,05	0,02	530,6	3,4	9,61	0,11	4,09	0,12	179
17	0,993	0,015	886,0	5,1	9,37	0,09	5,84	0,09	173
18	1,05	0,01	168,2	1,3	12,9	0,2	6,84	0,09	–

Tabelle 4.1: Zusammenfassung aller relevanten Messergebnisse der 18 untersuchten Nanodiamanten mit SiV-Ensembles bei einer Proben temperatur von etwa 11 K. Die Werte für τ geben die Fluoreszenzlebensdauer der SiV-Ensemble an. F_{sat} und P_{sat} geben die Sättigungszählrate sowie die Sättigungsleistung an. Der Polarisationskontrast ist durch V angegeben. Über AFM-Messungen des Oberflächenprofils bei Raumtemperatur konnte die Höhe h der Nanodiamanten bestimmt werden. Werte für die $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion bei $\tau \rightarrow 0$ sind nicht angegeben, da die Fluoreszenz kein *Antibunching* zeigt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von SiV-Zentren in Nanodiamanten bei kryogenen Temperaturen untersucht. Dabei standen vor allem Untersuchungen zur spontanen Lebensdauer des angeregten Zustands im Vordergrund, wobei auch die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer eines SiV-Ensembles betrachtet wurde. Weiterhin konnten die Farbzentren über spektroskopische Untersuchungen auf die typische SiV-Fluoreszenz eindeutig identifiziert werden. In diesem Zusammenhang wurde auch das temperaturabhängige Emissionsspektrum eines SiV-Ensembles betrachtet. Darüber hinaus wurden an den SiV-Zentren leistungs- und polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Zur Tieftemperaturuntersuchung der Nanodiamanten mit SiV-Zentren wurde der experimentelle Aufbau eines Konfokalmikroskops mit einem Kryostaten mit geschlossenem Kühlkreislauf realisiert und charakterisiert. Mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops konnten Informationen über das Höhenprofil der optisch untersuchten Nanodiamanten gesammelt werden. Weiterhin wurde die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Fluoreszenzemission aufgenommen.

Die Untersuchungen zur Fluoreszenzlebensdauer bei kryogenen Temperaturen (Abschnitt 4.2) lieferten die erwarteten Werte im Nanosekundenbereich, bei der temperaturabhängigen Messung der Fluoreszenzlebensdauer zeigte ein SiV-Ensemble jedoch eine unerwartete Tendenz: Anstelle der erwarteten Verringerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes bei höheren Temperaturen auf Grund der zunehmenden nicht-strahlenden Zerfallskanäle erhöht sich die Fluoreszenzlebensdauer „sprunghaft“ bei einer Proben temperatur über etwa 100 K. Dieses Phänomen könnte durch eine optische Koppelung der Emitter und der daraus resultierenden kollektiven Emission (Superradianz) erklärt werden. Aufschluss über die Validität dieser These könnte eine Untersuchung des Verhaltens der spektralen Linien der individuellen Emitter im Ensemble bei variierenden Temperaturen liefern. Dazu muss jedoch eine sehr genaue spektrale Analyse des SiV-Ensembles stattfinden, die elektronischen Übergänge der Emitter sollen deshalb zukünftig mit schmalbandiger resonanter Anregung spektroskopiert werden.

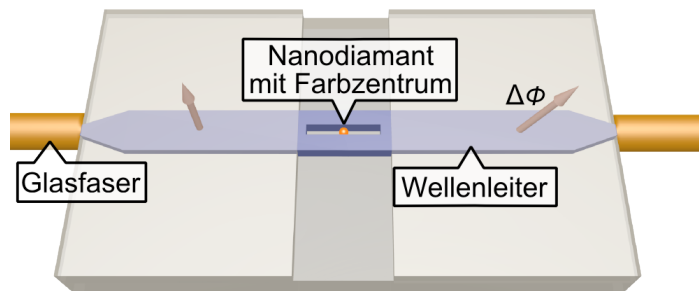


Abbildung 5.1: Ein Nanodiamant mit einem Quantenemitter ist im Spalt einer Wellenleiterstruktur dargestellt, welche links und rechts an Glasfasern gekoppelt ist. Durch die zwei Pfeile links und rechts des Quantenemitters ist ein, durch das Farbzentrum, induzierter Phasenschub $\Delta\phi$ für Licht resonant zum Farbzentrum angedeutet.

Die spektrale Analyse der Nanodiamanten mit SiV-Ensembles bei kryogener Temperatur (Abschnitt 4.3) ergab, dass bei allen Emittoren eine stark verbreiterte ZPL vorliegt. Diese inhomogene Verbreiterung lässt sich auf spannungsinduzierte Fluktuationen der Übergangsfrequenzen der einzelnen Emittoren im Ensemble zurückführen. Trotz des durch das Spektrometer limitierten Auflösungsvermögens und der Ensemblemessung konnten die temperaturabhängige Linienform und -breite der ZPL mit theoretischen Modellen verglichen werden.

Nanodiamanten mit Farbzentren stellen interessante Kandidaten zur Kopplung an Wellenleiterstrukturen dar. Durch die deterministische *in situ* Positionierung von Nanodiamanten mit NV-Zentren an die Taille einer Nanofasern konnte bereits eine evaneszente Einkopplungseffizienz von von ca. 10 % erreicht werden [32].

Eine effizientere Kopplung lässt sich durch spezifisch konzipierte dielektrische Wellenleiterstrukturen erreichen. Parallel zu den Tieftemperaturuntersuchungen der SiV-Zentren fand eine Entwicklung von Wellenleiterstrukturen statt [115], an die zukünftig eine Kopplung der Nanodiamanten mit SiV-Zentren erfolgen soll. Durch einen schmalen Spalt im Wellenleiter (siehe Abbildung 5.1) könnte die Kopplungseffizienz der Quantenemitter an den Wellenleiter auf über 50 % erhöht werden [116].

Mit solch hohen Kopplungseffizienzen und dem, bei kryogenen Temperaturen, sehr schmalbandigen SiV-Zentrum als Einzelphotonenquelle sind Anwendungen in der hochempfindlichen Phasen-, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie denkbar [117, 118]. Weiterhin können die Wellenleiter-gekoppelten SiV-Zentren lokalisierte optische Nicht-

linearitäten aufzeigen, wodurch sie sich als Chip-basierte Photon-Photon oder Atom-Photon Schnittstelle für die Verarbeitung von Quanteninformation eignen könnten [119]. So kann ein einzelner Emitter die Phase eines propagierenden Laserstrahls theoretisch um π schieben (schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt) um z.B. als Einzelphotonen-Quantengatter zu fungieren [119]. Eine weitere Anwendung als Einzelphotonen-Transistor [120] basiert auf der Tatsache, dass ein Quantenemitter die Einzelphotonenkomponente eines kohärenten Zustands reflektiert, wobei höhere Komponenten transmittiert werden [12].

Das SiV-Zentrum in Diamant stellt bei tiefen Temperaturen ein vielversprechendes Quantensystem dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste fundamentale Charakterisierung des experimentellen Tieftemperaturaufbaus und der fluoreszierenden Nanodiamanten mit SiV-Zentren durchgeführt. Damit sind die Grundsteine für zukünftige Experimente mit SiV-Zentren in Nanodiamanten bei kryogenen Temperaturen gelegt.

Anhang

A Charakterisierung des experimentellen Aufbaus

A.1 Slip-Stick Positionierer

Die Bewegung der Positionierer (ANPx101 bzw. ANPz101, vgl. Abschnitt 3.2.2.3) im Kryostaten beruht auf dem Stick-Slip-Effekt. Dieser nutzt die Abhängigkeit der Reibung zwischen zwei Festkörpern von der Geschwindigkeit, mit der die Oberflächen zueinander verschoben werden. In Abbildung A.1 (a) ist das Bewegungsprinzip der Positionierer gezeigt: Ein Piezoaktor ist fest mit einer Führungsstange verbunden, auf der sich ein beweglicher Tisch befindet. Dieser ist nur an die Führungsstange geklemmt. Der Piezo ist ein passives Element, dessen Länge sich durch das Anlegen einer Spannung verändern lässt. Die Slip-Stick Bewegung wird durch das Anlegen einer sägezahnförmigen Spannung an den Piezo erreicht. Durch eine langsame Erhöhung der Spannung bleibt der geklemmte Tisch auf der Führungsstange haften und wird um die Strecke Δx verschoben. Bei der anschließenden steilen Flanke des Spannungspulses bewegt der Piezo ruckartig die Führungsstange, sodass die Masse des geklemmten Tisches die Reibungskraft überwindet. Der geklemmte Tisch löst sich von der Führungsstange und bleibt nahezu stationär. Der Piezo ist nach diesem Schritt wieder im Ruhezustand und der Schritt ist abgeschlossen. Durch Wiederholung dieser Prozedur kann der Tisch weiter verfahren werden, als dies normalerweise mit einem Piezo möglich ist.

Die Bewegung der verwendeten open-loop Slip-Stick Positionierer wurde ausgiebig untersucht. Ein Höhen-Kalibrierungsgitter (Anfatec *UMG02*) mit einem SiO_2 -Gitter auf einem Siliziumsubstrat (Gitterkonstante $4\ \mu\text{m}$) wird für die Charakterisierung des Fahrverhaltens der Slip-Stick Positionierer verwendet. Die Verschiebung des Tisches während eines Schritts ist von der maximal angelegten Spannung sowie von der Anstiegszeit der Spannung abhängig. Weiterhin zeigt die Schrittweite des Positionierers abhängig eine Temperaturabhängigkeit, da sich hierdurch unter an-

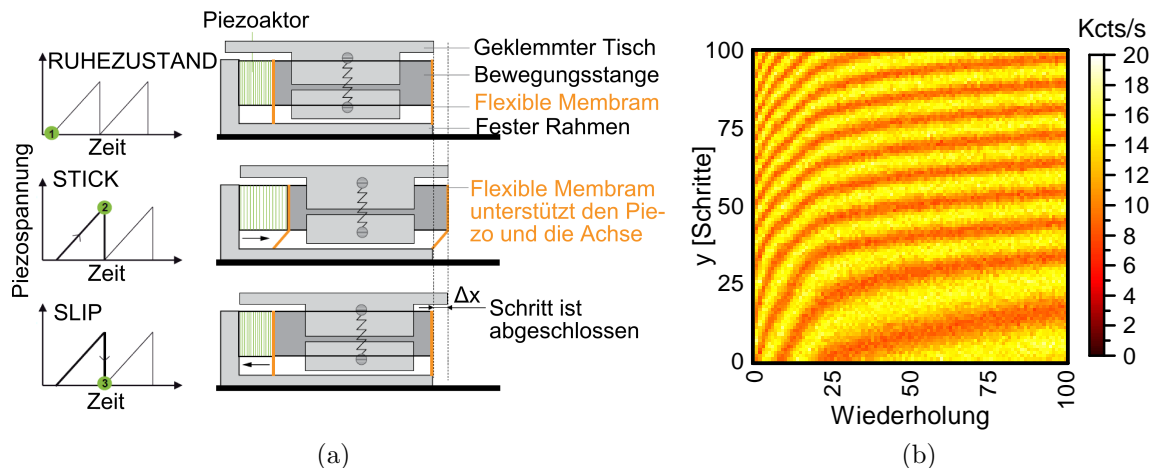


Abbildung A.1: (a) Das Prinzip der Slip-Stick Positionierer (Erklärung siehe Text, entnommen aus [122]). (b) Wiederholt mit einem lateralen y-Positionierer aufgenommenen 1D-Konfokalscan der Linien eines Gitters.

derem der Widerstand des Piezos verändert. Darüber hinaus ist die Bewegung in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bei gleicher Spannung, Anstiegszeit und Temperatur nicht symmetrisch. Es ist möglich einen etwa gleichen Fahrbereich in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung durch eine Veränderung der Maximalspannung oder unterschiedliche Anzahl der Schritte je Richtung zu realisieren [121]. In Abbildung A.1 (b) ist ein wiederholter Scan mit dem y-Positionierer über die Gitterlinien abgebildet. Es ist ein *Einfahren* des Positionierers während der ersten 25 Wiederholungen zu erkennen. Danach wird das Scanbild der Gitterlinien gleichmäßiger, der Fahrbereich in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung hat also etwa die gleiche Länge.

Obwohl ein Einfahren der Positionierer beobachtet werden kann, ist mit diesen open-loop Positionierern kein zuverlässiges Scannen der Probe möglich. Das Einfahren ist kein reproduzierbarer Prozess, der Scan des selben Bereiches führte immer zu unterschiedlichen Ergebnissen. Weiterhin stellt sich das gezielte Anfahren eines Punkts im Scanbereich als fast unmöglich heraus.

A.2 Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops

Das Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops (vgl. Abschnitt 3.2.2) wird zunächst theoretisch hergeleitet und anschließend experimentell ermittelt.

A.2.1 Theoretisches Auflösungsvermögen

Bei dem konventionellen Mikroskop ist der minimal noch auflösbare laterale Abstand zwischen zwei inkohärenten punktförmigen Lichtquellen nach Abbé durch die Beugung des von beiden Objekten ausgehenden Lichts an den Aperturen der verwendeten Optiken limitiert [123]. Zwei Punkte können demzufolge nur dann aufgelöst werden, wenn die der Beugung unterliegenden Abbildungen beider Objekte räumlich voneinander getrennt sind. Die Antwort bei Anregung eines punktförmigen Objekts in die Bildebene des Mikroskops wird als (laterale) Punktspreizfunktion (eng. *point spread function*, PSF) bezeichnet. Im Falle der runden Apertur eines Mikroskops mit der Vergrößerung M und der numerischen Apertur NA entspricht die Punktspreizfunktion der *Airy-Funktion*. Das zentrale Maximum der Airy-Funktion ist eine Scheibe, die *Airy-Scheibe* welche bei der Wellenlänge des verwendeten Lichts λ den Radius

$$\Delta_{\text{Airy}} = 0.61 \cdot \frac{M \cdot \lambda}{NA} \quad (\text{A.1})$$

besitzt [124]. Über das *Rayleigh-Kriterium*, welches besagt, dass die Beugungsbilder zweier punktförmiger Lichtquellen nur dann als räumlich getrennt aufgefasst werden können, wenn das zentrale Maximum des ersten mit dem ersten Minimum des zweiten Beugungsbildes zusammenfällt [124], ist ersichtlich, dass die PSFen beim konventionellen Mikroskop mindestens um den Radius der Airy-Scheibe $\Delta_{\text{lat,konv}} = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{NA}$ gegeneinander verschoben sein müssen. Das von R.M. Webb in [95] aus dem Rayleigh-Kriterium abgeleitete *alternative Rayleigh-Kriterium* besagt, dass zwei Objekte nur dann als aufgelöst bezeichnet werden können wenn der Einbruch zwischen den PSFen zweier Objekte eine Tiefe aufweist, die mindestens 26 % des aus der Summe beider PSFen resultierenden Maximalwerts beträgt.

Das Konfokalmikroskop, dessen prinzipielle Strahlengänge in Abbildung 3.3 gezeigt sind, enthält zwei Abbildungen. Zum einen die Abbildung des Anregungslasers in der Objektebene, wodurch der Fokus auf dem zu untersuchenden Objekt liegt. Objekte die sich nicht im Bereich des Fokus befinden werden also weniger stark beleuchtet, die von ihnen ausgehende Fluoreszenz ist demzufolge geringer. Darüber hinaus findet eine Abbildung des Objekts in der Bildebene statt, wo durch eine Lochblende eine zusätzliche laterale und axiale Filterung erreicht wird. Ein Signal von außerhalb des Anregungsfokus liegenden Quellen wird durch die Lochblende stark unterdrückt. Durch die Kombination der beiden Abbildungen in der Objektivenebene ergibt sich unter Anwendung des 26 %-Kriteriums nach R.M. Webb [95] die laterale und axiale Auflösungsbegrenzung

$$\Delta_{\text{lat,konf}} = 0.44 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta_{\text{ax,konf}} = 1.5 \cdot \frac{n \cdot \lambda}{NA^2} \quad (\text{A.3})$$

Diese Abschätzung des Auflösungsvermögens eines Konfokalmikroskops wurde unter anderem mit den folgenden Annahmen aufgestellt:

- Der Zusammenhang zwischen Anregungs- und Fluoreszenzintensität ist linear, wodurch die PSFen zur Berechnung der Gesamt-PSF miteinander multipliziert werden können [125].
- Es kann eine mittlere Wellenlänge λ_{mitt} angesetzt werden, da die Anregungswellenlänge und die detektierte Wellenlänge nur gering voneinander abweichen.
- Die Lochblende besitzt eine optimale Größe, d. h. ihr Radius entspricht der Airy-Scheibe in der Bildebene gemäß Gleichung A.1.

Die lateralen Scans wurden im Experiment auf Grund der hohen Dauerstrichleistung meist mit dem 532nm Laser durchgeführt. Geht man davon aus, dass der Großteil der detektierten Fluoreszenz aus der ZPL der SiV-Zentren stammt ($\lambda_{\text{ZPL}} \approx 738 \text{ nm}$) wird diese in der Berechnung als mittlere Wellenlänge verwendet. Für das verbaute Mikroskopobjektiv ($\text{NA}=0,82$) lässt sich somit die laterale und axiale Auflösungsgrenze für einzelne SiV-Zentren zu

$$\Delta_{\text{lat,theo}} = 396 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \Delta_{\text{ax,theo}} = 1650 \text{ nm}$$

abschätzen.

A.2.2 Tatsächliches Auflösungsvermögen

Nach der theoretischen Betrachtung des Auflösungsvermögens soll dieses auch experimentell verifiziert werden. Die gemessene laterale und axiale Form des Zählratenverlaufs setzt sich in Näherung aus der Faltung des angeregten SiV-Ensembles mit dem Intensitätsprofil des Anregungslasers im Fokus zusammen. Das laterale Intensitätsprofil eines einzelnen Emitters kann durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden, eine axiale Auswertung ist durch die gegebenen Ungenauigkeiten des z-Piezos im Messaufbau (siehe Anhang A.1) nicht möglich.

In Abbildung A.2 ist der xy-Scan eines Emitters bei ausgeschaltetem Kühlsystem, sowie dessen laterales Intensitätsprofil in x- und y-Richtung gezeigt. Zudem ist die an die lateralen Profile gefittete Gaußsche Normalverteilung (vgl. Gleichung 3.2) gezeigt. Aus dem Fit ergibt sich ein mittlerer $1/e^2$ -Radius von $w = 515 \pm 11,8 \text{ nm}$.

Die alternative Formulierung des Rayleigh-Kriteriums, wonach der Einbruch zwischen den Maxima zweier Punktspreizfunktionen mindestens 26% betragen muss, wird zur Berechnung des tatsächlichen Auflösungsvermögens angewendet. Dazu werden zwei modellierte Gauß-Funktionen mit der Breite $w = 515 \text{ nm}$ gegeneinander um den Betrag

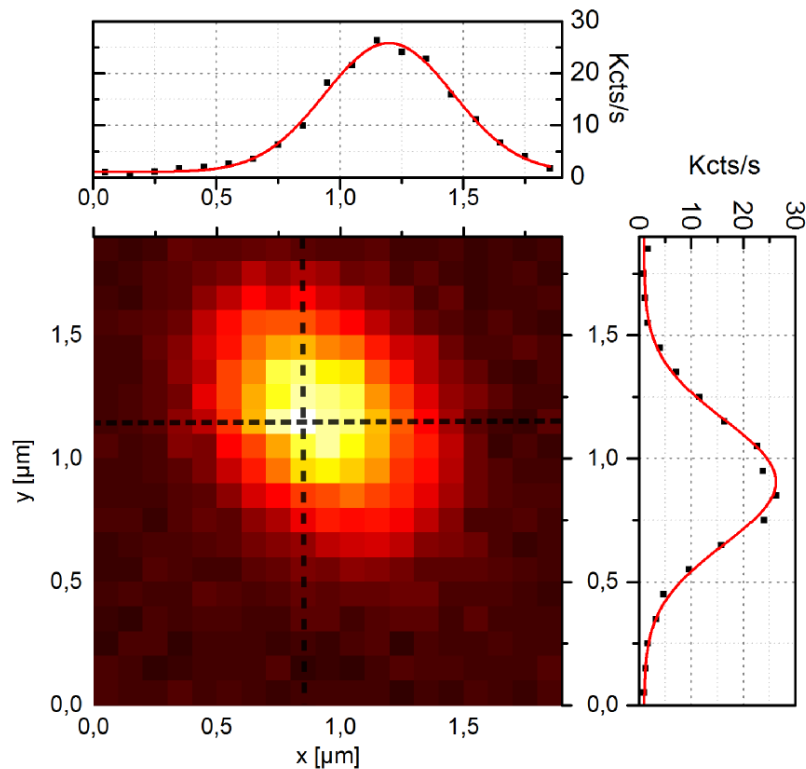


Abbildung A.2: Beugungslimitierte laterale Konfokalaufnahme ($1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$) eines Nanodiamanten mit fluoreszierenden SiV-Zentren bei $P_{532} = 2 \text{ mW}$, die Intensitätsprofile in x- und y-Richtung bei einer Schrittweite von 100 nm sowie gefitteten Gauß-Verteilungen. Das Kühlsystem war während der Aufnahme nicht aktiv.

Δr verschoben bis der Intensitätseinbruch zwischen ihnen 26 % beträgt. Auf diese Art lässt sich das experimentell bestimmte Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops zu etwa

$$\Delta r_{\text{exp}} = 720 \text{ nm}$$

abschätzen. Die Diskrepanz des experimentellen Werts von dem in Gleichung A.2 theoretisch bestimmten Werts um den Faktor 1,82 kann unter anderem die folgenden Hintergründe haben:

- Eine leichte Defokussierung des Anregungslasers und/oder der Detektion während des lateralen Scans

- Der Überlapp der Anregung und der Detektion ist nicht perfekt justiert, wodurch sich auch die leicht ovale Form des Nanodiamanten im Fluoreszenzscan erklären lässt
- Der theoretische Wert für das Auflösungsvermögen wurde unter Annahme eines einzelnen punktförmigen Emitters gemacht. Der Scan wurde jedoch an einem Ensemble von SiV-Zentren mit endlicher Ausdehnung durchgeführt

Durch einen oder mehrere dieser Gründe ist das Auflösungsvermögen etwas schlechter als theoretisch bestimmt, es reicht jedoch auch so völlig aus um einzelne Nanodiamanten in der vorhandenen Probe zu adressieren. Es gilt zu beachten, dass die Auflösung von dem Signal-zu-Rausch Verhältnis (siehe Abschnitt 4.1) abhängig ist. Weiterhin kann es bei zu hohen Anregungsleistungen zu einer Sättigungsverbreiterung der Scanbilder kommen [97].

A.3 Antwortfunktion und Auflösungsvermögen des Spektrometers

Bedingt durch die experimentelle Realisierung des Gitterspektrometers ist sein Auflösungsvermögen wellenlängenabhängig [126]. Durch die Messung einer schmalen spektralen Linie kann die Antwortfunktion des Spektrometers bestimmt werden. Das Licht des abstimmbaren Lasers wird verwendet, um die Antwortfunktion und das Auflösungsvermögen des Spektrometers im Bereich der ZPL der SiV-Zentren experimentell zu charakterisieren. Die Linienbreite der emittierten Laserstrahlung des Lasers kann als schmalbandig genug angenommen werden, sodass sie die Messung nicht beeinflusst, sondern nur die Antwortfunktion des Spektrometers gemessen werden kann.

Die Antwort des Spektrometers ist in Abbildung A.3 gezeigt, zur Auswertung wurden eine Lorentzfunktion, eine Gaußfunktion sowie ein Voigt-Profil, welches eine Faltung einer Gaußfunktion mit einer Lorentzfunktion darstellt, an die Messpunkte gefittet (die Gleichungen der Funktionen sind in Kapitel 4.3.2.1 angegeben). Die gemessenen Daten lassen sich nicht mit einem Lorentz-Profil fitten, der Voigt-Fit führt durch einen zusätzlichen Beitrag der Lorentzbreite zu einer geringen Verbesserung des Fits gegenüber dem Gauß-Fit (Verringerung von χ^2 um etwa 7%). Aus dem Fit der Voigt-Funktion an die Messdaten ergibt sich die Linienbreite der Antwortfunktion des Spektrometers zu $\text{FWHM} = 0,886 \pm 0,024 \text{ nm}$ mit einer Gauß- und Lorentzbreite von $w_G = 0,821 \pm 0,044 \text{ nm}$ und $w_L = 0,119 \pm 0,043 \text{ nm}$.

Um das Auflösungsvermögen des Spektrometers experimentell zu klassifizieren wird die Emissionswellenlänge des abstimmbaren Laser in 0,1 nm Schritten verstellt und

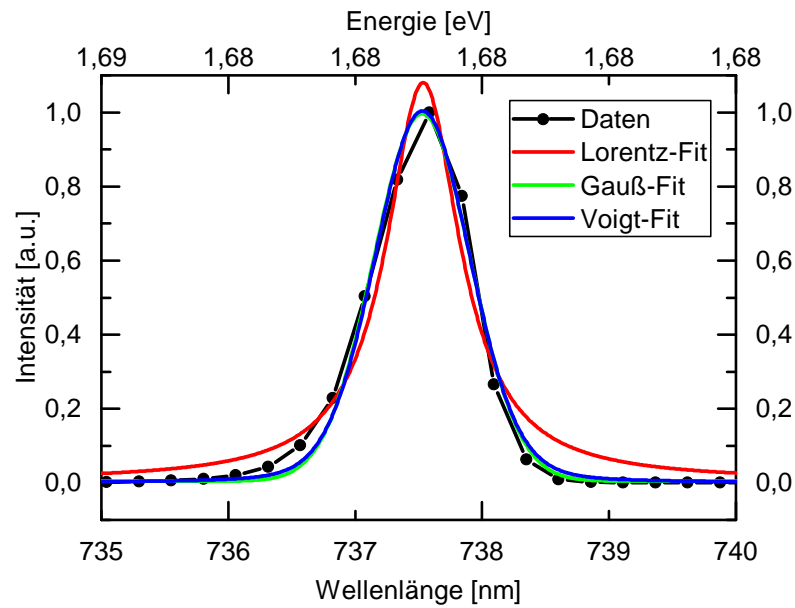


Abbildung A.3: Gemessene Antwort des Spektrometers auf die schmalbandige Linie des abstimmbaren Lasers. Zudem sind die Fits mit dem Lorentz-, Gauß- sowie Voigt-Profil gezeigt. Den besten Fit liefert das Voigt-Profil (FWHM= $0,886 \pm 0,024$ nm).

mit dem Spektrometer gemessen. Aus der Addition zweier, um $\Delta\lambda$ verschobener, Antwortfunktionen des Spektrometers kann ein Auflösungsvermögen abgeschätzt werden. Die Addition der Antwortfunktion des Spektrometers bei verschiedenen Wellenlängenunterschieden $\Delta\lambda$ ist in Abbildung A.4 gezeigt. Es zeigt sich dass mit diesem Spektrometer zwei Linien erst ab einem Abstand von etwa $\Delta\lambda \approx 0,9$ nm aufgelöst werden können.

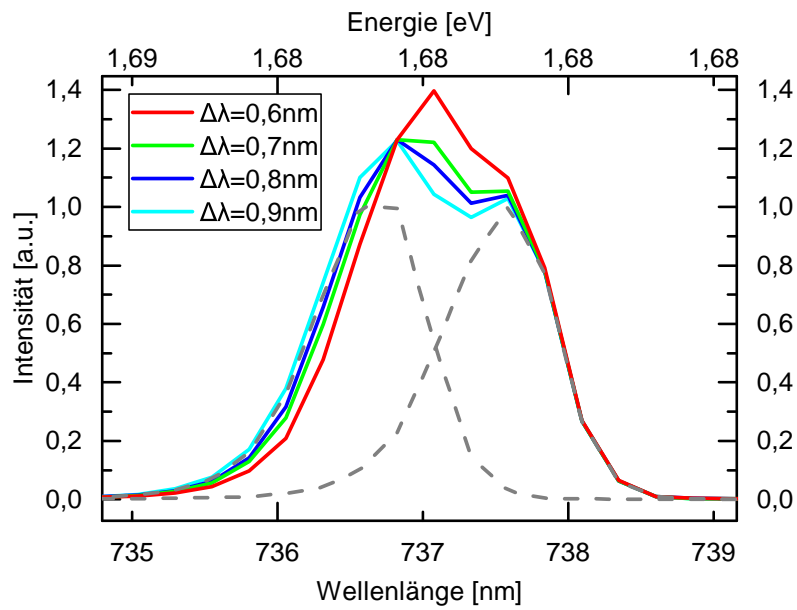


Abbildung A.4: Addierte Antwortfunktionen des Spektrometers bei verschiedenen Wellenlängenunterschieden $\Delta\lambda$. Erst ab einem Wellenlängenunterschied von etwa $\Delta\lambda \approx 0,9\text{nm}$ können zwei Linien als getrennt aufgelöst werden. Die zwei gestrichelten Profile verdeutlichen die zwei addierten Antwortfunktionen mit einem Versatz von $\Delta\lambda = 0,9\text{nm}$.

B Verwendete Nanodiamantprobe FRPVA01

B.1 Verwendete Diamantdispersion

Die verwendete Ausgangsdispersion mit Nanodiamanten wurde von Prof. Christoph Nebel vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik zur Verfügung gestellt. Die Angaben zum Herstellungsprozess wurde aus [127] entnommen. Die Nanodiamanten sind über mikrowellenplasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (*eng. microwave plasma assisted chemical vapour deposition*, MPCVD) gewachsen. Hierfür werden 4-6 nm große Diamant-Nanopartikel, welche als Seedkristalle dienen, auf einem p-Typ Siliziumwafer aufgebracht. Über Mikrowellen wird in der MPCVD-Reaktorkammer ein Plasma gezündet. Die Prozessgase Wasserstoff und Methan haben im Plasma ein Verhältnis von 99:1. Die sp^2 -Bindungen des Kohlenstoffs sollen während des Wachstums durch Wasserstoffradikale aufgebrochen werden. Wie in Abbildung B.1 gezeigt können Methanradikale anschließend sp^3 -Bindungen eingehen. Wasserstoffradikale ätzen den Siliziumwafer an, wodurch es zu einer Kontamination des Plasmas mit Siliziumatomen kommt. Durch diese Siliziumatome kommt er während des Diamantwachstums zur Ausbildung von SiV-Zentren im Diamant.

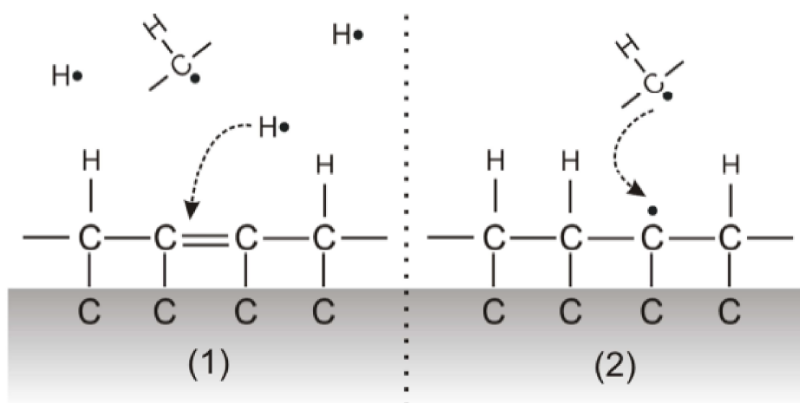


Abbildung B.1: Atomares Schema des MPCVD-Diamantwachstums (entnommen aus [127]). (1) Wasserstoffradikale brechen die sp^2 -Bindungen und sättigen die sp^3 -Bindungen. (2) Methanradikale können eine neuen Diamantschicht bilden.

B.2 Herstellung des Diamantsubstrats

Die Ausgangsdispersion mit Nanodiamanten wurde zur Homogenisierung zunächst eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. Um eine homogene Verteilung der Nanodiamanten auf dem Substrat zu gewährleisten, sowie um die Haftungseigenschaften auf dem Substrat zu verbessern wurde die Ausgangsdispersion im Verhältnis 1:1000 mit einer transparenten 1 %-igen PVA-Lösung vermischt [92]. Darüber hinaus bewirkt die PVA-Matrix eine Erhöhung der Diamant-Dispersionsfähigkeit [128]. Die modifizierte Dispersion wurde zur Deagglomeration und Erhöhung des ζ -Potentials¹ erneut 10 Minuten im Ultraschall-Bad, sowie 5 Minuten mit einer Ultraschall-Lanze behandelt [129]. Anschließend wurde ein 50 μl -Tropfen der Dispersion auf das Substrat aufgebracht und per Rotationsbeschichtung für 2 min bei 2000 U/min verteilt. Als Substrat wird planares Quarzglas (Hellma Analytics *665.000-QS*) verwendet, da es sehr geringe Fluoreszenz bei den verwendeten Anregungswellenlängen zeigt. Vor der Rotationsbeschichtung wurde das Gold-Punktgitter per Fotolithografie (siehe [92]) auf das Substrat aufgebracht.

¹Potentialdifferenz zwischen Dispersionsmedium und feststehender Fluidschicht, die an das Kolloid gebunden ist.

C Charakterisierung der Nanodiamantprobe mit dem Rasterkraftmikroskop

In Anhang A.2.2 wurde das laterale Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops auf etwa 720 nm abgeschätzt. Aus den Konfokalaufnahmen kann jedoch keine Information über die tatsächliche räumliche Ausdehnung der Nanodiamanten gewonnen werden. Weiterhin können etwaige Diamanten ohne SiV-Zentren nicht mit dem Konfokalmikroskop detektiert werden. Zur Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit der Probe, also unter anderem zur Untersuchung auf nicht-fluoreszierende Diamanten sowie zur Höhenbestimmung der untersuchten Nanodiamanten, wird die Probe mit einem Rasterkraftmikroskop (eng. *atomic force microscope*, AFM) untersucht. Rasterkraftmikroskopie ist ein nicht-optisches Verfahren: Durch den Scan mit einer Blattfeder (eng. *Cantilever*) an deren Ende sich eine nanoskopisch kleine Nadel befindet sind Auflösungen unterhalb des Abbé-limits möglich. Der nahe seiner Resonanzfrequenz zu schwingen angeregte Cantilever erfährt anziehende und abstoßende Wechselwirkungskräfte zwischen der Spitze und Probenoberfläche. Eine Feedbackschleife regelt die z-Position der Probe nach, um die Amplitude der Oszillation möglichst konstant zu halten. Hierdurch erhält man Aufschluss über die Oberflächentopographie des abgerasterten Probenbereichs. Die Auslenkung des Cantilevers wird über einen am Cantilever reflektierten Laserstrahl gemessen, dessen Ablenkung von einer Quadranten-Photodiode gemessen wird. In Abbildung C.1 (a) ist die Oberflächentopographie an einer etwa $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ großen Stelle auf der Probe gezeigt. Es sind ein Goldpunkt sowie drei Nanodiamanten mit einer Höhe von etwa 170-200 nm zu erkennen. Anhand des Goldpunktgitters auf der Probe kann diese Stelle im Konfokalmikroskop wiedergefunden und auf Fluoreszenz überprüft werden. In Abbildung C.1 (b) ist Fluoreszenzintensität der Stelle gezeigt. Die ermittelten Höhen der Nanodiamanten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst, die Auswertung zeigt eine typische Höhe der fluoreszierenden Nanodiamanten von etwa 130-220 nm.

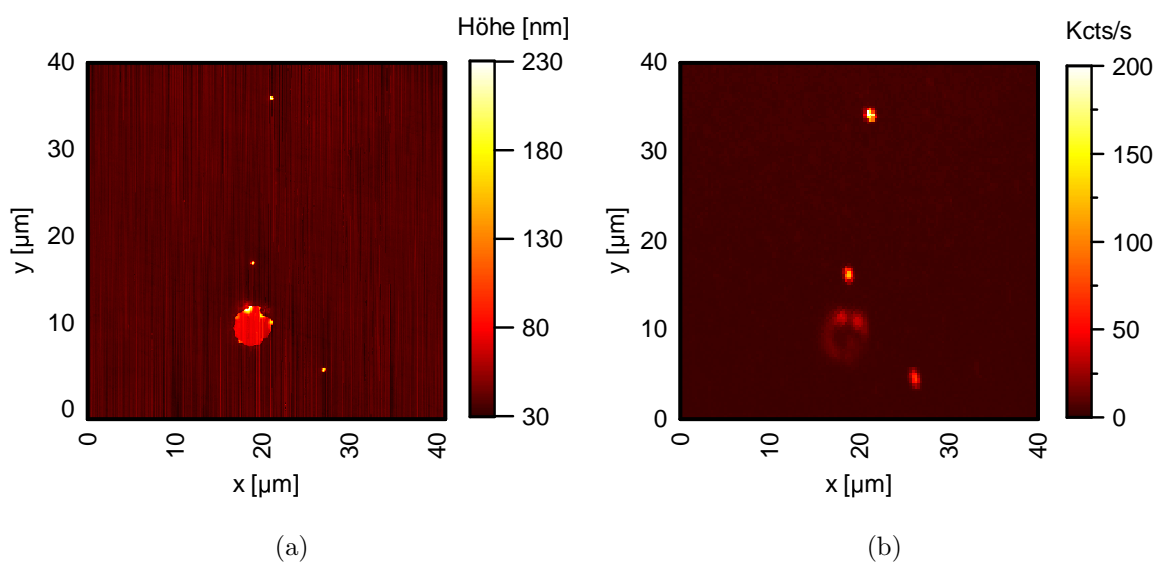


Abbildung C.1: (a) AFM- und (b) Konfokalaufnahme des selben $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ -Bereichs auf der Probe. Auf beiden Aufnahmen sind ein Punkt des Goldgitters sowie drei fluoreszierende Nanodiamanten zu erkennen.

D HBT-Korrelationsmessungen

Zur Identifikation von Einzelphotonenquellen wird die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (\text{D.4})$$

aufgenommen (vgl. Abschnitt 2.5). Das HBT-Interferometer (vgl. Abschnitt 3.3) stellt ein gängiges Verfahren dar, um die Lichtstrahl-Korrelationen zweiter Ordnung experimentell nachzuweisen. Die Einträge des aufgenommenen Histogramms enthalten jeweils die Anzahl der detektierten Korrelationen $c(\tau)$ im Zeitintervall $[\tau, \tau + \delta\tau]$. Die *bin*-Breite ist durch die Aufzeichnungselektronik limitiert und beträgt für den Fall der HBT-Messung $\Delta\tau = 0,6$ ns. Während der Messung der Photonenstatistik wird alle 2 Minuten die Zählrate der beiden APDs (F_{zr1}, F_{zr2}) protokolliert um eine Normierung der Messdaten zu ermöglichen. Nach Beveratos *et al.* [31] können die, während der Gesamtmessdauer T , aufgenommenen Rohdaten der Korrelationsmessung $c(t)$ zu denen einer Poisson-verteilten Strahlungsquelle ($g^{(2)}(\infty) = 1$) mit dem Faktor

$$C_N(\tau) = \frac{c(\tau)}{F_{zr1}F_{zr2}\Delta\tau T} \quad (\text{D.5})$$

normiert werden. Aus der normierten Koinzidenzrate $C_N(\tau)$ ergibt sich durch Hintergrundkorrektur die korrigierte Korrelationsfunktion zweiter Ordnung zu

$$g_C^{(2)}(\tau) = \frac{C_N(\tau) - (1 - \rho^2)}{\rho^2} \quad (\text{D.6})$$

mit dem Faktor $\rho = F_{signal}/(F_{signal}+F_{hg})$, welcher mit dem Signal-zu-Rausch Verhältnis zusammenhängt.

Im konkreten Fall der SiV-Ensemble wurde auf Grund der sehr hohen SNR (vgl. Abschnitt 4.1) auf eine Messung der Hintergrundzählrate verzichtet. Aus $\rho \approx 1$ ergibt sich für die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung $g_C^{(2)}(\tau) \approx C_N(\tau)$.

Exemplarisch ist in Abbildung D.1 eine repräsentative, experimentell bestimmte sowie normierte $g_C^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion eines fluoreszierenden Nanodiamanten mit SiV-Zentren bei kryogener Temperatur gezeigt (rote Kurve). Zur Veranschaulichung ist zusätzlich eine normierte $g_C^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion eines fluoreszierenden Nanodiamanten mit einem einzelnen NV-Zentrum (grau gestrichelte Kurve) geplottet. Beide Korrelationsmessungen wurden mit der selben Messelektronik durchgeführt. Bei dem Diamanten mit einem einzelnen NV-Zentrum ist der *Antibunchingdip* bei $\tau = 0$ klar zu erkennen, wohingegen bei dem Nanodiamanten mit dem SiV-Ensemble kein Dip zu erkennen ist. Darüber hinaus ist ein durch Reflektionen in der Messelektronik gegebenes Artefakt in der Messung bei $\tau \approx 40$ ns auf beiden Kurven zu erkennen.

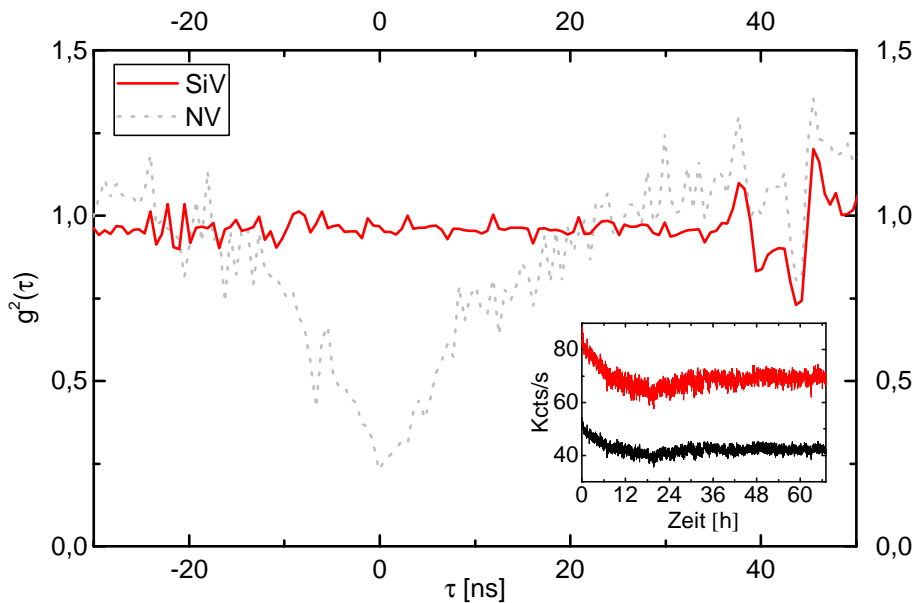


Abbildung D.1: Die rote Kurve zeigt eine normierte $g_C^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion eines Nanokristalls mit SiV-Zentren. Zur Veranschaulichung ist durch die gestrichelte graue Kurve eine, mit derselben Messapparatur aufgenommene normierte Korrelationsfunktion eines Nanodiamanten mit einem einzelnen NV-Zentrum geplottet. Das NV-Zentrum zeigt bei $\tau = 0$ eindeutig Antibunching, wohingegen der SiV-Kristall kein Antibunching-Verhalten zeigt. Im Inset ist das Protokoll der Zählrate für APD1 durch die schwarze und für APD2 durch die rote Messkurve aufgetragen. Die Zählrate wurde während einer HBT-Messung an einem Nanodiamanten über fast drei Tage protokolliert.

Alle $g^{(2)}(\tau)$ -Messungen bei SiV-Nanodiamanten wurden zur Vermeidung von Sättigungseffekten mit dem Licht des 532 nm Dauerstrichlasers bei einer Laserleistung von $P_{532} = 2 \text{ mW}$ durchgeführt.

Die Fluoreszenzemission aller 18 Nanodiamanten wurden auf einen Antibunching-dip in der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung untersucht, um mögliche Nanodiamanten mit einzelnen SiV-Zentren zu klassifizieren. Keiner der Diamanten zeigt jedoch, wie bereits angenommen und durch die weiteren Messungen bestätigt, den charakteristischen Dip in der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung. Dies bestätigt, dass in allen Nanodiamanten eine Vielzahl SiV-Zentren enthalten sind.

Der während einer HBT-Messung alle zwei Minuten protokollierte Zählratenverlauf über knapp drei Tage ist im Inset der Abbildung D.1 gezeigt. Obwohl während der Messung keine Optimierung der Strahlposition durchgeführt wurde blieb die gemessene Zählrate über die komplette Messung sehr stabil. Bei Raumtemperaturaufbauten ist in der Regel während der Korrelationsmessung eine kontinuierliche Nachregelung der xyz-Position der Probe auf Grund von thermischen Drifts nötig. Der Tieftempera-
turaufbau hingegen erweist sich als sehr langzeitstabil, unter anderem auf Grund kaum vorhandener thermischer Drifts.

Literaturverzeichnis

- [1] HOFFMANN, D: *Max Planck: die Entstehung der modernen Physik*. Beck Reihe. Beck, 2008.
- [2] PLANCK, MAX: *Ueber irreversible Strahlungsvorgänge*. *Annalen der Physik*, 306(1):69–122, 1900.
- [3] EINSTEIN, ALBERT: *Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. In: *Annalen der Physik*, 17, Kapitel 6, Seiten 132–149. 1905.
- [4] SCULLY, M O und S ZUBAIRY: *Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1997.
- [5] KIMBLE, H J, M DAGENAIS und L MANDEL: *Photon Antibunching in Resonance Fluorescence*. *Physical Review Letters*, 39(11):691–695, September 1977.
- [6] FOX, M: *Quantum Optics : An Introduction: An Introduction*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2006.
- [7] LADD, T D, F JELEZKO, R LAFLAMME, Y NAKAMURA, C MONROE und J L O'BRIEN: *Quantum computers*. *Nature*, 464(7285):45–53, 2010.
- [8] KNILL, E, R LAFLAMME und G J MILBURN: *A scheme for efficient quantum computation with linear optics*. *Nature*, 409(6816):46–52, Januar 2001.
- [9] KOK, PIETER, W J MUNRO, KAE NEMOTO, T C RALPH, JONATHAN P DOWLING und G J MILBURN: *Linear optical quantum computing with photonic qubits*. *Reviews of Modern Physics*, 79(1):135–174, Januar 2007.
- [10] GISIN, NICOLAS, GRÉGOIRE RIBORDY, WOLFGANG TITTEL und HUGO ZBINDEN: *Quantum cryptography*. *Reviews of Modern Physics*, 74(1):145–195, März 2002.
- [11] ORRIT, BRAHIM LOUNIS und MICHEL: *Single-photon sources*. *Reports on Progress in Physics*, 68(5):1129, 2005.

- [12] LODAHL, PETER, SAHAND MAHMOODIAN und SOREN STOBBE: *Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures*. preprint arXiv:1312.1079v2 [quant-ph], 2014.
- [13] DIEDRICH, FRANK und HERBERT WALTHER: *Nonclassical radiation of a single stored ion*. Physical Review Letters, 58(3):203–206, Januar 1987.
- [14] BRUNEL, CHRISTIAN, BRAHIM LOUNIS, PHILIPPE TAMARAT und MICHEL ORRIT: *Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence*. Physical Review Letters, 83(14):2722–2725, Oktober 1999.
- [15] STEINER, MATHIAS, ACHIM HARTSCHUH, RAFAÅ, KORLACKI und ALFRED J MEIXNER: *Highly efficient, tunable single photon source based on single molecules*. Applied physics letters, 90(18):183122, 2007.
- [16] MICHLER, P, A KIRAZ, C BECHER, W V SCHOENFELD, P M PETROFF, LIDONG ZHANG, E HU und A IMAMOGLU: *A quantum dot single-photon turnstile device*. Science, 290(5500):2282–2285, 2000.
- [17] SHIELDS, A J, R M STEVENSON, R M THOMPSON, M B WARD, Z YUAN, B E KARDYNAL, P SEE, I FARRER, C LOBO, K COOPER und D A RITCHIE: *Self-assembled quantum dots as a source of single photons and photon pairs*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 238(2):353–359, Juli 2003.
- [18] LOUNIS, BRAHIM und MICHEL ORRIT: *Single-photon sources*. Reports on Progress in Physics, 68(5):1129–1179, 2005.
- [19] KURTSIEFER, CHRISTIAN, SONJA MAYER, PATRICK ZARDA und HARALD WEINFURTER: *Stable solid-state source of single photons*. Physical Review Letters, 85(2):290–293, 2000.
- [20] GRUBER, A, A DRÄBENSTEDT, C TIETZ, L FLEURY, J WRACHTRUP und C VON BORCZYKOWSKI: *Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers*. Science, 276(5321):2012–2014, Juni 1997.
- [21] ZAITSEV, A M: *Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond*. Physical Review B, 61(19):12909–12922, 2000.
- [22] JELEZKO, F. und J. WRACHTRUP: *Single defect centres in diamond: A review*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 203(13):3207–3225, 2006.

- [23] TOGAN, E, Y CHU, A S TRIFONOV, L JIANG, J MAZE, L CHILDRESS, M V G DUTT, A S SORENSEN, P R HEMMER, A S ZIBROV und M D LUKIN: *Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit*. Nature, 466(7307):730–734, August 2010.
- [24] NEU, ELKE, DAVID STEINMETZ, JANINE RIEDRICH-MÖLLER, STEFAN GSELL, MARTIN FISCHER, MATTHIAS SCHRECK und CHRISTOPH BECHER: *Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium*. New Journal of Physics, 13, 2011.
- [25] NEU, ELKE KATJA: *Silicon vacancy color centers in chemical vapor deposition diamond : new insights into promising solid state single photon sources*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2012.
- [26] JAHNKE, KAY D, ALP SIPAHIGIL, JAN M BINDER, W MARCUS, MATHIAS METSCH, LACHLAN J ROGERS, B NEIL, MIKHAIL D LUKIN und FEDOR JELEZKO: *Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond*. preprint arXiv:1411.2871v1 [quant-ph], Seiten 1–19, 2014.
- [27] WANG, CHUNLANG, CHRISTIAN KURTSIEFER, HARALD WEINFURTER und BERND BURCHARD: *Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 39:37–41, 2006.
- [28] SIPAHIGIL, A, K. D. JAHNKE, L. J. ROGERS, T TERAJI, J ISOYA, A. S. ZIBROV, F JELEZKO und M. D. LUKIN: *Indistinguishable Photons from Separated Silicon-Vacancy Centers in Diamond*. Physical Review Letters, 113(11):113602, September 2014.
- [29] MÜLLER, TINA, CHRISTIAN HEPP, BENJAMIN PINGAULT, ELKE NEU, STEFAN GSELL, MATTHIAS SCHRECK, HADWIG STERN SCHULTE, DORIS STEINMÜLLER-NETHL, CHRISTOPH BECHER und METE ATATÜRE: *Optical signatures of silicon-vacancy spins in diamond*. Nature communications, 5:3328, 2014.
- [30] BERNIEN, HANNES, B HENSEN, W PFAFF, G KOOLSTRA, M S BLOK, L ROBLEDOS, T H TAMINIAU, M MARKHAM, D J TWITCHEN, LILIAN CHILDRESS und R HANSON: *Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres*. Nature, 497(7447):86–90, 2013.

- [31] BEVERATOS, ALEXIOS, ROSA BROURI, THIERRY GACOIN, JEAN-PHILIPPE POIZAT und PHILIPPE GRANGIER: *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*. Physical Review A, 64(6):61802, November 2001.
- [32] LIEBERMEISTER, LARS, FABIAN PETERSEN, ASMUS V. MÜNCHOW, DANIEL BURCHARDT, JULIANE HERMELBRACHT, TOSHIYUKI TASHIMA, ANDREAS W. SCHELL, OLIVER BENSON, THOMAS MEINHARDT, ANKE KRUEGER, ARIANE STIEBEINER, ARNO RAUSCHENBEUTEL, HARALD WEINFURTER und MARKUS WEBER: *Tapered fiber coupling of single photons emitted by a deterministically positioned single nitrogen vacancy center*. Applied Physics Letters, 104(3):15–18, 2014.
- [33] KRÜGER, ANKE: *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*. Vieweg+Teubner, 2007.
- [34] WANG, L., B. LIU, H. LI, W. YANG, Y. DING, S. V. SINOGEIKIN, Y. MENG, Z. LIU, X. C. ZENG und W. L. MAO: *Long-Range Ordered Carbon Clusters: A Crystalline Material with Amorphous Building Blocks*. Science, 337(6096):825–828, 2012.
- [35] SASLOW, W, T K BERGSTRESSER und MARVIN L COHEN: *Band Structure and Optical Properties of Diamond*. Physical Review Letters, 16(9):354–356, Februar 1966.
- [36] ZAITSEV, A M: *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Springer, 1 Auflage, August 2001.
- [37] BUNDY, F P, H T HALL, H M STRONG und R H WENTORF: *Man-Made Diamonds*. Nature, 176(4471):51–55, Juli 1955.
- [38] BALMER, R S, J R BRANDON, S L CLEWES, H K DHILLON, J M DODSON, I FRIEL, P N INGLIS, T D MADGWICK, M L MARKHAM, T P MOLLART, N PERKINS, G A SCARSBROOK, D J TWITCHEN, A J WHITEHEAD, J J WILMAN und S M WOOLLARD: *Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, 21(36):364221, 2009.
- [39] FERRO, SERGIO: *Synthesis of diamond*. Journal of Materials Chemistry, 12(10):2843–2855, 2002.
- [40] TERAJI, TOKUYUKI: *Chemical Vapor Deposition of Homoepitaxial Diamond Films*. In: *Physics and Applications of CVD Diamond*, Seiten 29–75. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

- [41] FIELD, J E: *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. Academic Press, 1992.
- [42] WANG, CHUNLANG: *A solid state single photon source based on SiV centers in diamond*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007.
- [43] ROBERTSON, ROBERT, J J FOX und A E MARTIN: *Two Types of Diamond*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 232(707-720):463–535, Januar 1934.
- [44] MASSARANI, B, J C BOURGOIN und R M CHRENKO: *Hopping conduction in semiconducting diamond*. Physical Review B, 17(4):1758–1769, Februar 1978.
- [45] WALKER, J: *Optical absorption and luminescence in diamond*. Reports on Progress in Physics, 42(10):1605–1659, 1979.
- [46] BHARUTH-RAM, K., U. VETTER, H. HOFSSÄSS, C. RONNING und M. DIETRICH: *Implantation sites of Ce and Gd in diamond*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 190(1-4):835–839, 2002.
- [47] BHARUTH-RAM, K., A. BURCHARD, M. DEICHER, H. QUINTEL, M. RESTLE, H. HOFSSÄSS und C. RONNING: *Implantation sites of In, Cd, and Hf ions in diamond*. Physical Review B, 64(19):1–8, 2001.
- [48] DAVIES, G: *The Jahn-Teller effect and vibronic coupling at deep levels in diamond*. Reports on Progress in Physics, 44:787–830, 1981.
- [49] MARADUDIN, A A: *Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibrations of Crystals*. In: PHYSICS, FREDERICK SEITZ und DAVID TURNBULL B T SOLID STATE (Herausgeber): *Solid State Physics*, Band Volume 18, Seiten 273–420. Academic Press, 1966.
- [50] BERGMAN, L, B R STONER, K F TURNER, J T GLASS und R J NEMANICH: *Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films*. Journal of Applied Physics, 73(8), 1993.
- [51] DOLLINGER, G, A BERGMAIER, C M FREY, M ROESLER und H VERHOEVEN: *Impurities of light elements in CVD diamond*. Diamond and Related Materials, 4(6):591–595, Mai 1995.
- [52] RUAN, J, W J CHOYKE und W D PARTLOW: *Si impurity in chemical vapor deposited diamond films*. Applied Physics Letters, 58(3), 1991.

- [53] CLARK, C D und C B DICKERSON: *The 1.681 eV centre in polycrystalline diamond*. Surface and Coatings Technology, 47(1-3):336–343, August 1991.
- [54] STAMMLER, M, H EISENBEISS, J RISTEIN, J NEUBAUER, M GÖBBELS und L LEY: *Growth of high-quality homoepitaxial diamond films by HF-CVD*. Diamond and Related Materials, 11(3-6):504–508, März 2002.
- [55] COLLINS, A T, M KAMO und Y SATO: *A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition*. Journal of Materials Research, 5(11):2507–2514, 1990.
- [56] MATSUMOTO, SEICHIRO, YOICHIRO SATO, MASAYUKI TSUTSUMI and NOBUO SETAKA: *Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas*. Journal of Materials Science, 17(11):3106–3112, 1982.
- [57] MAY, PAUL W: *Diamond thin films: a 21st-century material*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 358(1766):473–495, January 2000.
- [58] VAVILOV, V S and A GIPPIUS: *Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films*. Sov. Phys. Semicond., 14(9):1078–1079, 1980.
- [59] ZAITSEV, A M, V S VAVILOV and A A GIPPIUS: *Cathodoluminescence of diamond associated with silicon impurity*. Sov. Phys. Lebedev Inst. Rep, 10:15–17, 1981.
- [60] D’HAENENS-JOHANSSON, U. F S, A. M. EDMONDS, B. L. GREEN, M. E. NEWTON, G DAVIES, P. M. MARTINEAU, R. U A KHAN and D. J. TWITCHEN: *Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond*. Physical Review B, 84(24):1–14, 2011.
- [61] EDMONDS, A M, U F S DHAENENS-JOHANSSON, R J CRUDDACE, M E NEWTON, K.-M. C FU, C SANTORI, R G BEAUSOLEIL, D J TWITCHEN and M L MARKHAM: *Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond*. Physical Review B, 86(3):35201, July 2012.
- [62] LESIK, M, J.-P. TETIENNE, A TALLAIRE, J ACHARD, V MILLE, A GICQUEL, J.-F. ROCH and V JACQUES: *Perfect preferential orientation of nitrogen-vacancy defects in a synthetic diamond sample*. Applied Physics Letters, 104(11), 2014.

-
- [63] BEHA, K., A. BATALOV, N. B. MANSON, R. BRATSCHITSCH and A. LEITENSTORFER: *Optimum photoluminescence excitation and recharging cycle of single nitrogen-vacancy centers in ultrapure diamond*. Physical Review Letters, 109(9):1–5, 2012.
- [64] HERNÁNDEZ, RAFAEL GONZÁLEZ, WILLIAM LÓPEZ PÉREZ and M. JAIRO ARBEY RODRÍGUEZ: *Electronic structure and magnetism in : An ab initio study*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(17):2547–2549, 2009.
- [65] ROGERS, L.J., K.D. JAHNKE, T. TERAJI, L. MARSEGLIA, C. MÜLLER, B. NAYDENOV, H. SCHAUFFERT, C. KRANZ, J. ISOYA, L.P. MCGUINNESS and F. JELEZKO: *Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state*. Nature Communications, 5:4739, 2014.
- [66] GOSS, J., R. JONES, S. BREUER, P. BRIDDON and S. ÖBERG: *The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex*. Physical Review Letters, 77(14):3041–3044, 1996.
- [67] GOSS, J. P., P. R. BRIDDON and M. J. SHAW: *Density functional simulations of silicon-containing point defects in diamond*. Physical Review B, 76(7):1–11, 2007.
- [68] GALI, ADAM and JERONIMO R. MAZE: *Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties*. Physical Review B, 88:1–7, 2013.
- [69] HEPP, CHRISTIAN, TINA MÜLLER, VICTOR WASELOWSKI, JONAS N. BECKER, BENJAMIN PINGAULT, HADWIG STERN SCHULTE, DORIS STEINMÜLLER-NETHL, ADAM GALI, JERONIMO R. MAZE, METE ATATÜRE and CHRISTOPH BECHER: *Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond*. Physical Review Letters, 112(3):1–5, 2014.
- [70] IAKOUBOVSKII, K and G J ADRIAENSSENS: *Optical detection of defect centers in CVD diamond*. Diamond and Related Materials, 9(7):1349–1356, July 2000.
- [71] FENG, TOM and BRADLEY D SCHWARTZ: *Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited diamond films*. Journal of Applied Physics, 73(3), 1993.
- [72] BROWN, S W and S C RAND: *Site symmetry analysis of the 738 nm defect in diamond*. Journal of Applied Physics, 78(6), 1995.

- [73] NEU, ELKE, MARTIN FISCHER, STEFAN GSELL, MATTHIAS SCHRECK and CHRISTOPH BECHER: *Fluorescence and polarization spectroscopy of single silicon vacancy centers in heteroepitaxial nanodiamonds on iridium*. Physical Review B, 84(20):1–8, 2011.
- [74] CLARK, C. D., H. KANDA, I. KIFLAWI and G. SITTA: *Silicon defects in diamond*. Physical Review B, 51(23):16681–16688, 1995.
- [75] STERNSCHULTE, H, K THONKE, J GERSTER, W LIMMER, R SAUER, J SPITZER and P C MÜNZINGER: *Uniaxial stress and Zeeman splitting of the 1.681 eV optical center in a homoepitaxial CVD diamond film*. Diamond and Related Materials, 4(10):1189–1192, September 1995.
- [76] NEU, ELKE, CHRISTIAN HEPP, MICHAEL HAUSCHILD, STEFAN GSELL, MARTIN FISCHER, HADWIG STERNSCHULTE, DORIS STEINMÜLLER-NETHL, MATTHIAS SCHRECK and CHRISTOPH BECHER: *Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond*. New Journal of Physics, 15, 2013.
- [77] STERNSCHULTE, H., K. THONKE, R. SAUER, P. C. MÜNZINGER and P. MICHLER: *1.681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films*. Physical Review B, 50(19):14554–14560, 1994.
- [78] FENG, TOM and BRADLEY D. SCHWARTZ: *Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited diamond films*. Journal of Applied Physics, 73(3):1415–1425, 1993.
- [79] GOROKHOVSKY, A., A. TURUKHIN, R. ALFANO and W. PHILLIPS: *Photoluminescence vibrational structure of Si center in chemical-vapor deposited diamond*. Applied Physics Letters, 43(1995):43, 1995.
- [80] COLLINS, ALAN T, LARS ALLERS, CHRISTOPHER J H WORT and GEOFFREY A SCARSBROOK: *The annealing of radiation damage in De Beers colourless CVD diamond*. Diamond and Related Materials, 3(4-6):932–935, April 1994.
- [81] DEMTRÖDER, W: *Experimentalphysik 2*. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [82] AHARONOVICH, IGOR and STEVEN PRAWER: *Fabrication strategies for diamond based ultra bright single photon sources*. Diamond and Related Materials, 19(7–9):729–733, July 2010.

- [83] HADDEN, J P, J P HARRISON, A C STANLEY-CLARKE, L MARSEGLIA, Y.-L. D HO, B R PATTON, J L OBRIEN and J G RARITY: *Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses*. Applied Physics Letters, 97(24):–, 2010.
- [84] SIYUSHEV, P, F KAISER, V JACQUES, I GERHARDT, S BISCHOF, H FEDDER, J DODSON, M MARKHAM, D TWITCHEN, F JELEZKO and J WRACHTRUP: *Monolithic diamond optics for single photon detection*. Applied Physics Letters, 97(24), 2010.
- [85] BABINEC, THOMAS M, BIRGIT J M HAUSMANN, MUGHEES KHAN, YINAN ZHANG, JERONIMO R MAZE, PHILIP R HEMMER and MARKO LONCAR: *A diamond nanowire single-photon source*. Nature nanotechnology, 5(3):195–199, 2010.
- [86] SCHRÖDER, TIM, MASAZUMI FUJIWARA, TETSUYA NODA, HONG-QUAN ZHAO, OLIVER BENSON and SHIGEKI TAKEUCHI: *A nanodiamond-tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency*. Optics Express, 20(10):10490, 2012.
- [87] ALBRECHT, ROLAND, ALEXANDER BOMMER, CHRISTOPH PAULY, FRANK MÜCKLICH, ANDREAS W. SCHELL, PHILIP ENGEL, TIM SCHRÖDER, OLIVER BENSON, JAKOB REICHEL and CHRISTOPH BECHER: *Narrow-band single photon emission at room temperature based on a single nitrogen-vacancy center coupled to an all-fiber-cavity*. Applied Physics Letters, 105(7), 2014.
- [88] HESS, H F, E BETZIG, T D HARRIS, L N PFEIFFER and K W WEST: *Near-field spectroscopy of the quantum constituents of a luminescent system*. Science, 264(5166):1740–1745, 1994.
- [89] BETZIG, E and R J CHICHESTER: *Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy*. Science, 262(5138):1422–1425, 1993.
- [90] HANBURY BROWN, ROBERT and RICHARD Q. TWISS: *A new type of interferometer for use in radio astronomy*. Philosophical Magazine, 45:663–682, 1954.
- [91] HANBURY BROWN, ROBERT and RICHARD Q. TWISS: *Correlations between photons in two coherent beams of light*. Nature, 177:27–32, 1956.
- [92] PETERSEN, FABIAN: *In-situ Nanomanipulation von einzelnen Diamant-Nanokristallen und Kopplung an das evaneszente Feld einer optischen Nanofaser*. Masterarbeit, 2013.

- [93] AG ATTOCUBE SYSTEMS: *attocube systems pulse tube cooling system*. Technical Report, 2009.
- [94] HEPP, CHRISTIAN: *Electronic Structure of the Silicon Vacancy Color Center in Diamond*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2014.
- [95] WEBB, ROBERT H: *Confocal optical microscopy*. Reports on Progress in Physics, 59:427–471, 1999.
- [96] BURCHARDT, DANIEL: *Kopplung von NV-Zentren an Nanofasermode*. Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2012.
- [97] KNIPS, LUKAS: *NV-Zentren als Einzelphotonenquellen*. Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2011.
- [98] SALEH, B E A and M C TEICH: *Grundlagen der Photonik*. Lehrbuch Physik. Wiley-VCH, 2008.
- [99] BENNETT, C. H. and G. BRASSARD: *Quantum cryptography: Public-key distribution and coin tossing*. In *Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing*, pages 175–179, Bangalore, Indien, 1984. IEEE Press.
- [100] HUCK, ALEXANDER, SHAILESH KUMAR, ABDUL SHAKOOR and ULRIK L. ANDERSEN: *Controlled coupling of a single nitrogen-vacancy center to a silver nanowire*. Physical Review Letters, 106(9):2–5, 2011.
- [101] HA, T, T A LAURENCE, D S CHEMLA and S WEISS: *Polarization spectroscopy of single fluorescent molecules*. Journal of Physical Chemistry B, 103:6839–6850, 1999.
- [102] DI BARTOLO, B and X CHEN: *Advances in nonradiative processes in solids*. NATO ASI series: Physics. Plenum Press, 1991.
- [103] FONGER, W H and C W STRUCK: *Phonon Coupling to Radiative, Nonradiative, and Energy-Transfer Transitions*. In DI BARTOLO, BALDASSARE and VELDA GOLDBERG (editors): *Radiationless Processes*, pages 471–478. Springer US, 1980.
- [104] DICKE, R H: *Coherence in Spontaneous Radiation Processes*. Physical Review, 93(1):99–110, January 1954.

-
- [105] SCHEIBNER, MICHAEL, THOMAS SCHMIDT, LUKAS WORSCHER, ALFRED FÖRCHEL, GERD BACHER, THORSTEN PASSOW and DETLEF HOMMEL: *Superradiance of quantum dots*. Nature Physics, 3(2):106–110, 2007.
- [106] LOBO, HUBERT and JOSE V. BONILLA: *Handbook of Plastics Analysis (Plastics Engineering)*. CRC Press, 1 edition, 2003.
- [107] PRAWER, STEVEN and ROBERT J NEMANICH: *Raman spectroscopy of diamond and doped diamond*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362(1824):2537–2565, November 2004.
- [108] OSSWALD, S, V N MOCHALIN, M HAVEL, G YUSHIN and Y GOGOTSI: *Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond*. Physical Review B, 80(7):75419, August 2009.
- [109] SIYUSHEV, P., V. JACQUES, I. AHARONOVICH, F. KAISER, T. MÜLLER, L. LOMBEZ, M. ATATÜRE, S. CASTELLETTO, S. PRAWER, F. JELEZKO and J. WRACHTRUP: *Low-temperature optical characterization of a near-infrared single-photon emitter in nanodiamonds*. New Journal of Physics, 11, 2009.
- [110] SIYUSHEV, P, F JELEZKO and J WRACHTRUP: *Low Temperature Studies of Charge Dynamics of Nitrogen-Vacancy Defect in Diamond*. preprint arXiv:1204.4898v1 [quant-ph], pages 1–5, 2012.
- [111] TAMARAT, PH, T. GAEBEL, J. R. RABEAU, M. KHAN, A. D. GREENTREE, H. WILSON, L. C L HOLLENBERG, S. PRAWER, P. HEMMER, F. JELEZKO and J. WRACHTRUP: *Stark shift control of single optical centers in diamond*. Physical Review Letters, 97(8):1–4, 2006.
- [112] CHU, Y, N P DE LEON, B J SHIELDS, B HAUSMANN, R EVANS, E TOGAN, M J BUREK, M MARKHAM, A STACEY, A S ZIBROV, A YACOBY, D J TWITCHEN, M LONCAR, H PARK, P MALETINSKY and M D LUKIN: *Coherent Optical Transitions in Implanted Nitrogen Vacancy Centers*. Nano Letters, 14(4):1982–1986, April 2014.
- [113] VARSHNI, Y.P.: *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica, 34(1):149–154, 1967.
- [114] HIZHNYAKOV, V., HELLE KAASIK and I. SILDOS: *Zero-phonon lines: The effect of a strong softening of elastic springs in the excited state*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 234(2):644–653, 2002.

- [115] HEINRICHS, NIKO: *Design, Fabrikation und Charakterisierung von dielektrischen Wellenleitern aus Ta₂O₅*. Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2015.
- [116] QUAN, QIMIN, IRFAN BULU and MARKO LONČAR: *Broadband waveguide QED system on a chip*. Physical Review A, 80(1):1–4, 2009.
- [117] DELL’OLIO, FRANCESCO and VITTORIO M PASSARO: *Optical sensing by optimized silicon slot waveguides*. Optics Express, 15(8):4977–4993, 2007.
- [118] LIN, PAO TAI, SEN WAI KWOK, HAO-YU GREG LIN, VIVEK SINGH, LIONEL C KIMERLING, GEORGE M WHITESIDES and ANU AGARWAL: *Mid-Infrared Spectrometer Using Opto-Nanofluidic Slot-Waveguide for Label-Free On-Chip Chemical Sensing*. Nano Letters, 14(1):231–238, January 2014.
- [119] HWANG, JAESUK and E. A. HINDS: *Prospects for giant optical nonlinearity on a chip*. preprint arXiv:1104.3684v1 [quant-ph], pages 1–8, 2011.
- [120] CHANG, DARRICK E., ANDERS S. SORENSEN, EUGENE A. DEMLER and MIKHAIL D. LUKIN: *A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons*. Nature Physics, 3(11):807–812, 2007.
- [121] MEYER, CHRISTINE, OMAR SQALLI, HERIBERT LORENZ and KHALED KARRAI: *Slip-stick step-scanner for scanning probe microscopy*. Review of Scientific Instruments, 76(6), 2005.
- [122] AG ATTOCUBE SYSTEMS: *Premium Line Brochure*, 2014.
- [123] ABBE, E: *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Archiv für mikroskopische Anatomie, 9(1):413–418, 1873.
- [124] HECHT, E: *Optik*. Oldenbourg, 2005.
- [125] NOVOTNY, LUKAS und BERT HECHT: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2012.
- [126] MAYR, LORENZ: *Charakterisierung von Nanodiamantkristallen als Einzelphotonenquellen*. Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2012.
- [127] LAYEVSKI, YEVGEN: *Characterization and enhancement of luminescent defects in CVD diamond*. Masterarbeit, University of Freiburg, 2011.

- [128] MORIMUNE, SEIRA, MASARU KOTERA, TAKASHI NISHINO, KIMIYA GOTO und KATSUHIKO HATA: *Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Nanodiamond*. *Macromolecules*, 44(11):4415–4421, Juni 2011.
- [129] UCHIDA, TAKEYOSHI, AKIKO HAMANO, NORIMICHI KAWASHIMA und SHINICHI TAKEUCHI: *Disaggregation and surface modification of nano-size diamond by ultrasound exposure: Relationships among acoustic intensity, disaggregation, and surface modification*. *Electronics and Communications in Japan (Part III: Fundamental Electronic Science)*, 90(12):10–18, Dezember 2007.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst zu haben und keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

München, den 14. April 2015

Florian Maximilian Böhm