

---

# Kopplung einzelner Zinn-Fehlstellenzentren in Diamant an eine optische Antenne

---

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von  
Philipp Fuchs



Saarbrücken  
2022

Tag des Kolloquiums: 03.08.2022

Dekan: Prof. Dr. Jörn Walter

Berichterstatter: Prof. Dr. Christoph Becher  
Prof. Dr. David Hunger

Vorsitz: Prof. Dr. Albrecht Ott

Akad. Mitarbeiter: Dr. Christoph Pauly



---

## Abstract

In this work, the coupling of the tin vacancy center (SnV center), identified in some pioneering studies as a promising candidate for use in quantum technology, to nanophotonic structures is demonstrated. To this end, a process for fabricating thin diamond membranes with incorporated single SnV centers is developed, which paves the way for the fabrication of more sophisticated nanophotonic structures. The successful generation of SnV centers is demonstrated by fluorescence spectroscopy. However, the process also introduces a strong background fluorescence, which compromises the advantageous properties of the SnV center. Therefore, an oxidation process is implemented that successfully minimizes the background fluorescence, but changes also the photophysics of the SnV centers significantly. A detailed investigation of this behavior leads to a deeper understanding of the charge stability of the SnV center. Based on this preliminary work, the coupling to an optical antenna based on a Fabry-Pérot resonator is demonstrated, which can significantly increase the detectable single photon rate. This work thus features a complete method for the generation of single SnV centers in thin diamond membranes and their coupling to an optical antenna, which represents an important step towards the establishment of the SnV center in quantum technology.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Ankopplung des Zinn-Fehlstellenzentrums (SnV-Zentrum), das in einigen Pionierstudien als vielversprechender Kandidat zur Verwendung in der Quantentechnologie identifiziert wurde, an nanophotonische Strukturen demonstriert. Dazu wird ein Verfahren zur Herstellung dünner Diamantmembranen mit inkorporierten einzelnen SnV-Zentren entwickelt, was den Grundstein zur Herstellung komplexerer nanophotonischer Strukturen legt. Die erfolgreiche Erzeugung der SnV-Zentren wird mittels Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen. Das Verfahren führt jedoch zu einer starken Hintergrundfluoreszenz, welche die vorteilhaften Eigenschaften des SnV-Zentrums kompromittiert. Daher wird ein Oxidationsprozess implementiert, der die Hintergrundfluoreszenz erfolgreich minimiert, infolgedessen sich jedoch auch die Photophysik der SnV-Zentren signifikant verändert. Eine detaillierte Untersuchung der Ursache dieses Verhaltens führt zu einem tieferen Verständnis der Ladungsstabilität des SnV-Zentrums. Auf Grundlage dieser Vorarbeiten wird die Ankopplung an eine optische Antenne auf Basis eines Fabry-Pérot-Resonators demonstriert, wodurch die detektierbare Einzelphotonenrate signifikant gesteigert werden kann. Diese Arbeit beinhaltet damit ein vollständiges Verfahren zur Erzeugung von SnV-Zentren in dünnen Diamantmembranen und deren Ankopplung an eine optische Antenne, was einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Etablierung des SnV-Zentrums in der Quantentechnologie darstellt.



# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                               |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                             | <b>1</b>   |
| <b>2</b> | <b>Optische Antennen für helle Einzelphotonenquellen</b>                      | <b>13</b>  |
| 2.1      | Anforderungen an eine Einzelphotonenquelle . . . . .                          | 15         |
| 2.2      | Nanophotonische Strukturen . . . . .                                          | 19         |
| <b>3</b> | <b>Farbzentren in Diamant: Bausteine für Quantentechnologien</b>              | <b>29</b>  |
| 3.1      | Diamant als Wirtsmaterial für Quantenemitter . . . . .                        | 29         |
| 3.2      | Farbzentren in Diamant . . . . .                                              | 35         |
| 3.3      | Photonik und Photophysik der Gruppe-IV Fehlstellenzentren . . . . .           | 45         |
| <b>4</b> | <b>Fabrikation einkristalliner Diamantmembranen mit einzelnen SnV-Zentren</b> | <b>59</b>  |
| 4.1      | Strukturierung von Diamant mittels reaktivem Ionenätzen . . . . .             | 59         |
| 4.2      | Erzeugung einzelner SnV-Zentren . . . . .                                     | 71         |
| 4.3      | Rückseitiges Ausdünnen der Diamantmembranen . . . . .                         | 76         |
| 4.4      | Fazit und Diskussion der Ergebnisse . . . . .                                 | 78         |
| <b>5</b> | <b>Spektroskopische Untersuchung der erzeugten SnV-Zentren</b>                | <b>83</b>  |
| 5.1      | Experimentelle Methoden . . . . .                                             | 83         |
| 5.2      | Ausgangslage nach der Erzeugung der SnV <sup>-</sup> -Zentren . . . . .       | 89         |
| 5.3      | Experimente zur thermischen Oxidation . . . . .                               | 92         |
| 5.4      | Erklärung des beobachteten Einflusses der thermischen Oxidation . . . . .     | 119        |
| 5.5      | Experimente zur Oberflächenterminierung . . . . .                             | 128        |
| 5.6      | Fazit und Diskussion der Ergebnisse . . . . .                                 | 133        |
| <b>6</b> | <b>Implementierung einer optischen Antenne für SnV-Zentren in Diamant</b>     | <b>137</b> |
| 6.1      | Theoretische Implementierung . . . . .                                        | 138        |
| 6.2      | Experimentelle Implementierung . . . . .                                      | 171        |
| 6.3      | Experiment zur Ausbildung eines Schottky-Kontakts . . . . .                   | 192        |
| 6.4      | Fazit und Diskussion der Ergebnisse . . . . .                                 | 194        |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>                                         | <b>199</b> |
| <b>A</b> | <b>Anhang</b>                                                                 | <b>241</b> |
| A.1      | Rezepte für das reaktive Ionenätzen . . . . .                                 | 241        |
| A.2      | Rezepte für die Elektronenstrahlverdampfung . . . . .                         | 243        |
| A.3      | Daten zu Kapitel 5 . . . . .                                                  | 245        |
| A.4      | Daten zu Kapitel 6 . . . . .                                                  | 253        |



# 1 | Einleitung

Das vergangene Jahrhundert wurde von einer Vielzahl bedeutender technologischer Meilensteine geprägt. Maßgeblich ermöglicht wurde und wird dieser Fortschritt durch die Fähigkeit, Messungen mit immer höherer Präzision, Rechnungen auf immer leistungsfähigeren Computern und sicheren Datenaustausch mit immer größerer Bandbreite durchführen zu können. Jedes Smartphone enthält heute mehrere hochintegrierte Sensoren, etwa zur Messung der Lage im Raum. Supercomputer sind ein Standardwerkzeug in Industrie und Wissenschaft, etwa zur Erforschung neuer Medikamente und Werkstoffe oder zur Prognose der Auswirkungen des Klimawandels. Ebenso ist es heutzutage selbstverständlich, unter Zuhilfenahme des Internets eine verschlüsselte Verbindung zwischen dem Sensor eines Smartphones und einem Supercomputer aufbauen zu können.

Diese Erfolgsgeschichte ist das Resultat der ersten Quantenrevolution. Im Jahr 1926 stellte Erwin Schrödinger seine berühmte Gleichung zur Beschreibung der Evolution atomarer Systeme auf und legte damit den Grundstein für die moderne Quantenmechanik. Die Etablierung dieser neuen Theorie als einer der Grundpfeiler der modernen Physik ermöglicht seitdem die präzise Beschreibung von Licht und Materie auf mikroskopischer Ebene. Ganze Innovationszweige, allen voran die Halbleitertechnologie, wären ohne diese Revolution undenkbar gewesen. Während die erste Quantenrevolution damit auch heute noch den technischen Fortschritt sicherstellt, hat die zweite Quantenrevolution bereits begonnen. Dabei geht es nun nicht mehr nur um die korrekte Beschreibung quantenmechanischer Phänomene, beispielsweise die durch den Tunneleffekt verursachten Leckströme eines Transistors in einem Mikrochip. Stattdessen verfolgt die zweite Quantenrevolution das Ziel, Quantensysteme gezielt zu manipulieren, um ihre einzigartigen Eigenschaften im Rahmen einer neuen Quanteninformationstechnologie (QIT) ausnutzen zu können.

Das derzeit wohl populärste Teilgebiet der QIT ist der Quantencomputer. Allein Deutschland hat bis zum Jahre 2020 umgerechnet 2,7 Milliarden US-Dollar öffentlicher Gelder zur Entwicklung eines Quantencomputers bereitgestellt und ist damit weltweit führend [1]. Im Gegensatz zu klassischen Bits können Quantenbits, sog. Qubits, nicht nur zwei wohldefinierte Zustände einnehmen, sondern auch beliebig gewichtete Überlagerungen, sog. Superpositionszustände. Unitäre Operationen an einem oder mehreren Qubits, sog. Quantengatter, ermöglichen eine massive Parallelisierung spezieller Berechnungen, was letztlich im Quantencomputer mündet [2, 3]. Ein Quantencomputer erlaubt die effiziente Implementierung von Quantenalgorithmien, womit spezielle Probleme wesentlich schneller gelöst werden können als auf einem klassischen Computer. Allen voran sei hier der berühmte Shor-Algorithmus [4] zur Faktorisierung großer Primzahlen oder der Grover-Algorithmus [5] zum Durchsuchen großer unsortierter Listen genannt.

Die Mindestanforderungen an die physikalische Implementierung eines Quantencomputers sind in den Kriterien nach *David DiVincenzo* zusammengefasst [6, 7]: Demnach muss ein physikalisches System gefunden werden, auf dem möglichst viele wohldefinierte Qubits implementiert und in einem beliebigen Zustand initialisiert werden können. Das System muss ferner die Durchführung einer universellen Menge von Quantengattern ermöglichen, was letztlich eine kontrollierbare Wechselwirkung zwischen den Qubits erfordert. Die unkontrollierte Wechselwirkung von Quantensystemen mit ihrer Umgebung ist hingegen unerwünscht und bewirkt eine Degradierung des Zustands des Qubits mit der Zeit, was als Dekohärenz bezeichnet wird. Die charakteristische Zeitspanne, in der die Kohärenz eines Quantensystems gewahrt ist, die Kohärenzzeit, muss daher groß genug sein, um die Ausführung möglichst vieler Quantengatter zu ermöglichen. Abschließend muss der finale Zustand aller Qubits zuverlässig ausgelesen werden können.

Die zweifellos größten Fortschritte bei der Erfüllung dieser Kriterien werden zurzeit im Bereich supraleitender Qubits gemacht. Dabei handelt es sich um hochintegrierte Schaltungen auf Basis von Josephson-Kontakten [8]. Mit einem Quantenprozessor mit 53 supraleitenden Qubits haben Forscher von Google 2019 erstmals die Quantenüberlegenheit demonstriert [9], also die Lösung eines speziellen Problems mit einem Quantencomputer, das durch einen klassischen Computer in einem vergleichbaren Zeitraum nicht zu lösen ist [10, 11]. Der US-amerikanische Konzern IBM plant für das Jahr 2023 bereits einen Quantenprozessor mit über 1000 supraleitenden Qubits [12]. Ein genereller Nachteil supraleitender Schaltkreise ist jedoch die Notwendigkeit von Temperaturen im Millikelvin-Bereich, um Dekohärenz durch thermische Strahlung zu vermeiden. Zudem kam bereits mit der Entwicklung des Konzepts eines Quantencomputers auch der Wunsch nach der Vernetzung dieser auf. Ein Quantennetzwerk soll entfernte Quantencomputer miteinander verbinden und damit auch die Kapazität und Leistungsfähigkeit des Verbunds erhöhen [13]. Idealerweise erfolgt der Informationsaustausch dabei über optische Photonen, die in diesem Kontext auch als fliegende Qubits bezeichnet werden, um sie klar von den stationären und damit ortsgebundenen Qubits etwa in Quantenprozessoren abzugrenzen. Photonen können Quanteninformationen beispielsweise in ihrem Polarisationszustand kodiert speichern und mittels Quantenteleportation auf andere Qubits übertragen [14, 15]. Supraleitende Qubits involvieren jedoch ausschließlich Mikrowellenphotonen, die nur über kurze Distanzen effizient übertragen werden können [16]. Obwohl bereits an einer effizienten Konversion zwischen Mikrowellenphotonen und optischen Photonen geforscht wird [17, 18], sollte ein stationäres Qubit zur Integration in ein Quantennetzwerk idealerweise die intrinsische Möglichkeit besitzen, seine Quanteninformation durch die Emission und Absorption einzelner optischer Photonen aus- und einzulesen.

Quantensysteme mit der Fähigkeit zur Emission einzelner Photonen werden auch als Quantenemitter oder Einzelphotonenquellen bezeichnet [19]. Eine perfekte Einzelphotonenquelle zeichnet aus, dass sie niemals mehrere Photonen zur selben Zeit emittiert und die emittierten Photonen sich in keiner Weise voneinander unterscheiden. Mit einer solchen Einzelphotonenquelle wird auch die Entwicklung eines rein auf Photonen

---

basierenden Quantencomputers möglich, wie *Knill, Laflamme* und *Milburn* 2001 gezeigt haben [20, 21]. Wenngleich die effiziente Umsetzung dieses KLM-Protokolls technisch sehr aufwändig und damit unwirtschaftlich ist [22], motivierte die damit demonstrierte Möglichkeit eines Quantencomputers ohne die Notwendigkeit stationärer Qubits letztlich die photonische Implementierung eines Einweg-Quantencomputers.

Ein Einweg-Quantencomputer trennt im Gegensatz zu gatterbasierten Ansätzen wie dem KLM-Protokoll oder auch den in supraleitenden Quantencomputern eingesetzten Quantenschaltkreisen die Bereitstellung quantenmechanischer Verschränkung und klassischer Messungen strikt auf. Für diesen Ansatz werden daher miteinander verschränkte Qubits als Ressource benötigt, die sog. Graphen- oder Clusterzustände bilden [23, 24]. Die Berechnungen werden dann einzig durch Messungen einzelner Qubits dieser Clusterzustände realisiert [25, 26]. Die Herausforderung verlagert sich damit auf die Bereitstellung ebendieser Clusterzustände, die beispielsweise durch verschränkte Photonen implementiert werden können. Verschränkte Photonenpaare, die einfachsten Clusterzustände, werden häufig auf Basis nichtlinearer Prozesse wie parametrische Fluoreszenz erzeugt. Durch die Anwendung sog. Fusionsgatter können diese Photonenpaare weiter zu Multi-Qubit-Clusterzuständen kombiniert werden [22, 27, 28]. *Gisin et al.* haben jedoch im Kontext der Quantenkommunikation schon vor einiger Zeit die Überlegenheit deterministischer Einzelphotonenquellen zur Erzeugung verschränkter Photonen gegenüber Paarquellen demonstriert, da Paarquellen zur Vermeidung von Mehrphotonenereignissen üblicherweise nur geringe Erzeugungsraten zulassen [29, 30]. Idealerweise implementiert eine Einzelphotonenquelle zusätzlich ein stationäres Qubit, wodurch die Erzeugung photonischer Clusterzustände auch ohne Fusionsgatter ermöglicht wird [31–38].

Ein kontrollierbares einzelnes Quantensystem, das ein stationäres Qubit zur Speicherung von Quanteninformation mit der Fähigkeit des Austauschs dieser Informationen über die Emission und Absorption einzelner optischer Photonen vereint, stellt somit eine Schlüsselkomponente in vielen Bereichen der QIT dar [30, 39, 40], einschließlich bisher nicht genannter Bereiche wie der Quantenkommunikation [41, 42], der Quantenmetrologie [43] und der Quantensensorik [44]. Stationäre Qubits können dabei in den Zuständen eines Elektronenspins implementiert werden, beispielsweise in Feinstruktur- oder Zeeman-Zuständen eines atomaren Systems. Die Manipulation dieser Zustände über Laserpulse sowie die Möglichkeit, die eingespeicherte Quanteninformation über Photonen ein- und auslesen zu können, führt auf die Bezeichnung eines solchen universellen Quantensystems als Spin-Photon-Schnittstelle. Mit dem Beginn der zweiten Quantenrevolution hat daher auch die Suche nach einer geeigneten Spin-Photon-Schnittstelle begonnen. Eine puristische Lösung ist die Verwendung einzelner gefangener Ionen [45]. Als quantenmechanische Modellsysteme bieten sie äußerst lange Kohärenzzeiten in der Größenordnung von Minuten [46]. Ferner sind fundamentale Manipulationen ihrer Zustände mit nahezu perfekter Effizienz [45] möglich, in Kombination mit einer sehr hohen Effizienz der Kopplung an Photonen [47]. Das dauerhafte Speichern einzelner Ionen und ihre Entkopplung von der Umwelt sind jedoch technisch äußerst anspruchsvoll und stehen einer Skalierbarkeit trotz erheblicher Fortschritte bei der Systemintegration bisweilen im Wege [45, 48]. Auch aufgrund dieser Nachteile haben festkörperbasierte Quan-

tensysteme [49–51] oder kurz Festkörperemitter, wie etwa Quantenpunkte in Halbleitern [52], Farbzentren in Siliziumcarbid [53] und auch Farbzentren in Diamant [54, 55] in den vergangenen Jahren an Bedeutung gewonnen. Dabei handelt es sich im Gegensatz zu aktiv gefangenen Ionen um passiv ortsfeste Quantensysteme, die Teil eines üblicherweise kristallinen Festkörpers sind. In organischen Kristallen eingeschlossene Moleküle, beispielsweise Dibenzoterrylene-Moleküle in Anthracenkristallen, gehören ebenfalls zur Gruppe der Festkörperemitter und eignen sich hervorragend als helle Einzelphotonenquellen [56]. Sie besitzen jedoch lediglich Singulett-Zustände und implementieren daher keine Spin-Photon-Schnittstelle. Im Gegensatz dazu eignen sich eine Vielzahl von Farbzentren in Diamant hervorragend als Spin-Photon-Schnittstellen. Eines davon, das 2017 zum ersten Mal im Detail beschrieben wurde und in dieser Arbeit eingehender untersucht und genutzt werden soll, ist das Zinn-Fehlstellenzentrum in Diamant [57].

### Zinn-Fehlstellenzentren in Diamant

Der Entdeckung des Zinn-Fehlstellenzentrums in Diamant geht die Erfolgsgeschichte des Stickstoff-Fehlstellenzentrums (engl. *nitrogen vacancy center*, NV-Zentrum) in Diamant voraus. Das NV-Zentrum ist eines der erfolgreichsten festkörperbasierten Quantensysteme, seitdem es bereits vor der Jahrtausendwende als potentielle Spin-Photon-Schnittstelle identifiziert worden ist [58]. Als Punktdefekt in Diamant, aufgebaut aus einer Fehlstelle und einem Stickstoffatom, ist es in der Folgezeit in einer Vielzahl von Meilensteinexperimenten sowohl als Einzelphotonenquelle [59, 60] als auch als stationäres Qubit und damit als Spin-Photon-Schnittstelle demonstriert worden [61–65]. Die zusätzliche Eignung als Quantensensor bei Standardbedingungen, beispielsweise für elektrische und magnetische Felder [66–70] hat das NV-Zentrum endgültig als Referenzsystem etabliert, an dem sich künftige Quantensysteme messen lassen müssen. Die Empfindlichkeit gegenüber externen Feldern, die eine Voraussetzung für die Quantensensorik ist, limitiert jedoch in vielen Experimenten die mit NV-Zentren erreichbaren Ergebnisse: Während einzelne gefangene Ionen mit hohem technischem Aufwand nahezu perfekt von ihrer Umgebung isoliert werden können, ist das NV-Zentrum intrinsisch als Teil des Diamanten in dessen Gitter eingebaut. Ladungsfluktuationen in der Umgebung können zur spektralen Diffusion und damit zu einer Unterscheidbarkeit der emittierten Photonen führen. Zusätzlich bewirkt die unvermeidbare Wechselwirkung mit dem Diamantgitter, dass die Emission einzelner Photonen durch das NV-Zentrum mit mehr als 95 % Wahrscheinlichkeit unter Beteiligung von Phononen stattfindet. Beide Einflüsse verringern die Effizienz des NV-Zentrums als Quelle ununterscheidbarer Photonen, wie sie für viele der im vorherigen Abschnitt genannten Anwendungen benötigt werden, erheblich. Mit dem Silizium-Fehlstellenzentrum (engl. *silicon vacancy center*, SiV-Zentrum), das aus einer Fehlstelle und einem Siliziumatom aufgebaut ist, ist ebenfalls bereits vor der Jahrtausendwende eine Alternative zum NV-Zentrum entdeckt worden [71, 72], dessen Eignung als Einzelphotonenquelle [73, 74] und auch als Spin-Photon-Schnittstelle [75–79] jedoch erst Jahrzehnte später erkannt worden ist: Das SiV-Zentrum zeigt eine wesentlich schwächere Kopplung an Phononen [73, 74] sowie eine geringere Empfindlichkeit



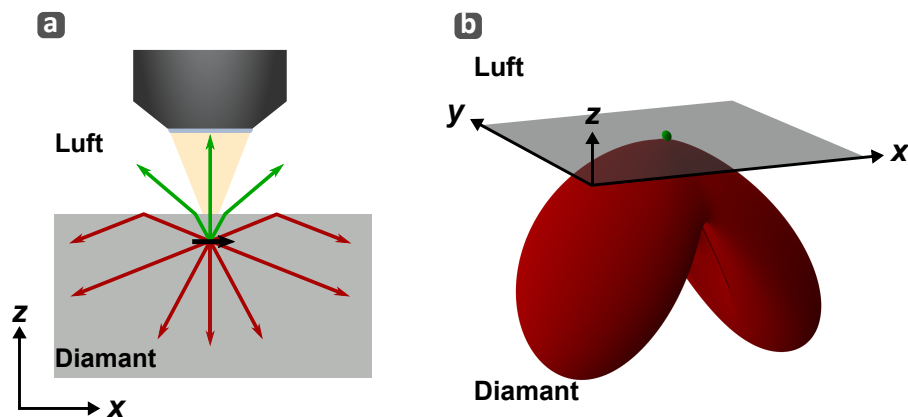
---

gegenüber externen Feldern [80], was die theoretisch erreichbare Emissionsrate ununterscheidbarer Photonen im Vergleich zum NV-Zentrum deutlich erhöht. Die erreichbare Kohärenzzeit ist jedoch selbst bei kryogenen Temperaturen von  $T \gtrsim 1$  K aufgrund der geringen Grundzustandsaufspaltung durch Phononen limitiert [81]. Längere Kohärenzzeiten sind nur durch das technisch aufwändige Absenken der Temperatur auf  $T \lesssim 100$  mK [82, 83] oder durch das künstliche Vergrößern der Grundzustandsaufspaltung [84] erreichbar.

Die Vorteile des SiV-Zentrums sind jedoch nach bisherigem Stand auch für anderen Fehlstellenzentren unter Beteiligung eines Fremdatoms aus der vierten Hauptgruppe gegeben [85]. Aktuell liegt der Fokus der Forschung daher nicht mehr ausschließlich auf dem SiV-Zentrum, sondern zunehmend auch auf dem Germanium- (engl. *germanium vacancy center*, GeV-Zentrum) [86], dem Zinn- (engl. *tin vacancy center*, SnV-Zentrum) [57, 87] und dem Blei-Fehlstellenzentrum (engl. *lead vacancy center*, PbV-Zentrum) [88, 89]. Sie werden aufgrund ihrer vergleichbaren elektronischen Eigenschaften als G4V-Zentren (engl. *group 4 vacancy centers*) zusammengefasst. Für das GeV- und das SnV-Zentrum wurde bereits die kohärente Kontrolle des Elektronenspins und damit die Eignung als Spin-Photon-Schnittstelle demonstriert [90, 91], für das PbV-Zentrum stehen detaillierte Messungen dazu aus. Mit steigender Periode des Fremdatoms der vierten Hauptgruppe steigt auch die Grundzustandsaufspaltung [57]. Für das SnV-Zentrum werden damit längere Kohärenzzeiten bereits bei  $T \gtrsim 1$  K und damit im technisch einfach zugänglichen Bereich ermöglicht [91, 92]. Auch die vergleichsweise geringe Kopplung an Phononen bleibt erhalten, sodass das SnV-Zentrum je nach Temperatur rund 30 % bis 50 % seiner Photonen ohne Beteiligung von Phononen emittiert, was eine Größenordnung oberhalb des NV-Zentrums liegt. Diese vorteilhafte Kombination ist die grundsätzliche Motivation zur weiteren Erforschung des SnV-Zentrums auch im Rahmen dieser Arbeit.

Neben der bereits erwähnten, unvermeidbaren Wechselwirkung mit dem Wirtskristall bergen Festkörperemitter noch weitere technische Nachteile. Einer der Gründe, weshalb echte Einzelphotonenquellen gegenüber abgeschwächten Laserpulsen oder Paarquellen zu bevorzugen sind, ist die verschwindende Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenereignisse unabhängig von der Emissionsrate. Bei der Kontrolle eines Festkörperemitters mit optischen Pulsen können jedoch auch unerwünschte Kristalldefekte in der Umgebung zur Fluoreszenz angeregt werden, wodurch Mehrphotonenereignissen möglich werden. Gerade für das SnV-Zentrum ist die beobachtete Wahrscheinlichkeit dafür in vielen Studien deutlich erhöht [57, 93, 94], was auf den Herstellungsprozess zurückgeführt wird, bei dem eine Vielzahl unerwünschter Defekte im Diamanten erzeugt werden. Daher ist ein Hauptziel dieser Arbeit die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung einzelner SnV-Zentren, das die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenereignisse minimiert.

Eine zweite Herausforderung bei der Verwendung von Festkörperemittern ist der Brechungsindex  $n$  des Wirtskristalls, beispielsweise  $n \approx 2,4$  für Diamant,  $n \approx 2,6$  für Siliziumcarbid oder gar  $n \approx 3,9$  für Galliumarsenid, einem Material zur Implementierung von Halbleiter-Quantenpunkten. Beim Übergang der Photonen vom Festkörper zur Luft oder Vakuum bleibt ein Großteil der emittierten Photonen aufgrund von totaler interner Reflexion im Festkörper eingeschlossen.



**Abbildung 1.1:** (a) Typische Situation der Adressierung eines als elektrischer Dipol modellierten Farbzentrams (schwarzer Pfeil) unterhalb einer Diamant-Luft-Grenzfläche. Die Verwendung eines Luftobjektivs setzt der Sammeleffizienz ein oberes Limit von etwa 4 %, da ein Großteil der Dipolstrahlung entweder nicht in Richtung des Objektivs emittiert wird oder den Diamanten aufgrund von Totalreflexion nicht verlassen kann. (b) Das dreidimensionale Fernfeld dieser Situation für eine Tiefe des Dipols von 27,5 nm unterhalb der Diamant-Luft-Grenzfläche illustriert das Problem sehr deutlich: Einzig das grün gefärbte Volumen oberhalb der grauen Diamantoberfläche kann von einem Luftobjektiv aufgesammelt werden. Das rot gefärbte Volumen bleibt im Diamanten gefangen. Die Volumina entsprechen den tatsächlichen Anteilen der Dipolstrahlung.

Dadurch reduziert sich die effektiv zugängliche Rate an einzelnen Photonen erheblich. Beschrieben wird dieser Verlust oftmals über die Sammeleffizienz, definiert als das Verhältnis der von einer Optik mit endlicher numerischer Apertur (NA) aufsammelebaren Rate emittierter Photonen zur gesamten Emissionsrate. Abbildung 1.1 (a) skizziert diese Problematik anhand einer typischen Laborsituation, der Fluoreszenzmikroskopie eines Farbzentrams unterhalb einer plan-polierten Diamantoberfläche unter Verwendung eines Luftobjektivs. Wie im Verlauf dieser Arbeit im Detail ausgeführt wird, kann die Emission des SnV-Zentrums bei Raumtemperatur näherungsweise als einzelner elektrischer Dipol modelliert werden, der hier parallel zur Diamant-Luft-Grenzfläche orientiert ist. Unabhängig von der Tiefe und Orientierung des Dipols ist die Sammeleffizienz in dieser Situation auf weniger als 4 % limitiert, wie wir im Verlauf dieser Arbeit exakt berechnen werden. Dieses geringe Verhältnis ist in Abbildung 1.1 (b) anhand des dreidimensionalen Fernfeldes dieser Situation illustriert. Die Volumina in dieser Abbildung sind proportional zur in die Luft abgestrahlten Leistung (grün) und der im Diamanten verbleibenden Leistung (rot). Hier wird deutlich, dass der überwältigende Anteil der abgestrahlten Leistung im Diamanten verbleibt und damit nicht mit einer Sammeloptik an Luft aufgesammelt werden kann. Umgekehrt ist auch die Ankopplung von Licht an das Farbzentrum in diesem häufig verfolgten Schema aufgrund der schwachen Licht-Materie-Wechselwirkung nur mit geringer Effizienz möglich [95], was einer effizienten Spin-Photon-Schnittstelle ebenfalls im Weg steht. Es muss folglich ein Weg gefunden werden, die wechselseitige Ankopplung zwischen Licht und Farbzentrum zu erhöhen, was auf das Konzept einer optischen Antenne führt.

---

## Optische Antennen

Die Anforderung an eine effiziente Kopplung zwischen Licht und Farbzentren zeigt Parallelen zu den Anforderungen an eine klassische Antenne. Eine klassische Antenne hat die Aufgabe, frei propagierende Radiowellen effizient an einen elektrischen Oszillator zu koppeln, und umgekehrt. Da die Maxwell-Gleichungen nicht an eine fundamentale Längenskala gebunden sind, kann man von klassischen Antennen ausgehend eine Brücke schlagen hin zu optischen Antennen, die elektromagnetische Strahlung viel höherer Frequenz an entsprechend kleinere Oszillatoren koppeln, beispielsweise Licht an einen elektrischen Übergang zwischen zwei Zuständen eines atomaren Systems. Dies führt auf die Definition einer optischen Antenne nach *Bharadwaj et al.* [96,97]:

*Optical antenna: „a device designed to efficiently convert free optical radiation to localized energy, and vice versa.“*

Optische Antenne: „eine Vorrichtung, die effizient optische Strahlung in lokalisierte Energie konvertiert, und umgekehrt.“

Eine optische Antenne können wir daher mit einer effizienten Einzelphotonenquelle gleichsetzen, obwohl damit auch eine effiziente Spin-Photon-Schnittstelle beschrieben werden kann. Da wir innerhalb dieser Arbeit keine kohärente Kontrolle des Elektronenspins des SnV-Zentrums anstreben, betrachten wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit ohne Beschränkung der Allgemeinheit den konkreten Anwendungsfall der Implementierung einer hellen Einzelphotonenquelle auf Basis des SnV-Zentrums. Dabei behalten wir jedoch im Hinterkopf, dass gerade das SnV-Zentrum aufgrund seiner optisch kontrollierbaren Spinzustände eine wesentlich universellere Spin-Photon-Schnittstelle implementiert.

Eine der Grundannahmen der Antennentheorie ist die Reziprozität, die sich in obiger Definition im Zusatz „*and vice versa*“ bzw. „und umgekehrt“ widerspiegelt. Eine optische Antenne verbessert damit nicht nur die Auskopplung der Photonen eines Emitters, sondern auch die Ankopplung von Licht an diesen. Bereits in Arbeiten aus den 1960er Jahren taucht der Begriff der optischen Antennen im Kontext einer verbesserten Ankopplung von Licht an optische Resonatoren auf [98]. Auch zur Verbesserung der Richtwirkung bei der Kommunikation mit Laserstrahlen wurden Teleskope bereits in den 1970er Jahren als optische Antennen bezeichnet [99]. Heutzutage kommen optische Antenne insbesondere im Kontext von integrierten photonischen Systemen zum Einsatz, etwa zur Steigerung der Effizienz von Photodetektoren [97, 100, 101] oder auch zur Erhöhung der strahlenden Zerfallsrate einzelner Quantensysteme [102–107]. Mit der Erhöhung der strahlenden Zerfallsrate endet jedoch die Analogie zur klassischen Antenne. Da eine optische Antenne aufgrund der hohen Frequenzen von sichtbarem Licht durch entsprechend kleine, sog. nanophotonische Strukturen realisiert wird, kann zusätzlich zur Einführung einer Richtwirkung auch eine signifikante Änderung der zeitlichen Emissionseigenschaften aufgrund einer geänderten lokalen Zustandsdichte erfolgen. Insbesondere für Festkörperemitter kann die Notwendigkeit einer optischen Antenne daher

schnell erkannt werden: Zum einen kann sie durch die Einführung einer Richtwirkung die Kopplung zwischen Licht und Emitter erhöhen, zum anderen lässt sich über eine Erhöhung der lokalen Zustandsdichte auch die Emissionsrate insgesamt erhöhen.

Zwei einfache nanophotonische Strukturen, die den Einschluss der Emission von Festkörperemittern durch Totalreflexion zumindest teilweise verhindern, sind Nanosäulen (engl. *nano pillar*) und Festkörperimmersionslinsen (engl. *solid immersion lens*, SIL) [108]. Bei Nanosäulen handelt es sich um zylindrische Säulen mit einem Durchmesser in der Größenordnung einiger 100 nm und einer Höhe von etwa 1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$ . Eine Nanosäule ist daher radial von Luft bzw. Vakuum umgeben, wodurch sie effektiv einen Wellenleiter ähnlich einer Glasfaser bildet, der in Richtung der Sammeloptik ausgerichtet ist. Ein Emitter darin koppelt anteilig an die geführten Moden dieses Wellenleiters, wodurch eine Richtwirkung erzielt wird. Diese Strukturen wurden insbesondere für Farbzentren in Diamant in einer Vielzahl von Variationen untersucht [109, 110] und erfolgreich zur Erhöhung der Sammeleffizienz eingesetzt [111–116]. Typischerweise wird damit bereits eine um eine Größenordnung verbesserte Auskopplung der Emission und Einkopplung des Anregungslichts beobachtet, sodass Nanosäulen je nach Art der Implementierung bereits die oben zitierte Definition einer optischen Antenne erfüllen.

Bei einer SIL wird die Oberfläche oberhalb des Emitters sphärisch strukturiert, wobei der Emitter idealerweise im oder unterhalb des Brennpunkts des so gedachten Kreises platziert wird. Dadurch trifft ein Großteil der Emission in einem Winkel kleiner dem kritischen Winkel auf die Diamant-Luft-Grenzfläche und kann so den Diamanten ohne Totalreflexion verlassen. Abhängig von der konkreten Implementierung lassen sich unterschiedliche Steigerungen der Sammeleffizienz erreichen, üblicherweise ergibt sich jedoch ebenfalls eine Steigerung um etwa eine Größenordnung [117–119].

Aufgrund der vergleichsweise einfachen Fabrikation haben sich sowohl Nanosäulen als auch SILs als populäre Strukturen etabliert, um die Sammeleffizienz in Experimenten zur Grundlagenforschung an Farbzentren in Diamant und anderen Festkörperemittern zu verbessern. Bereits zwei Emitter innerhalb derselben Struktur erhöhen jedoch die Wahrscheinlichkeit von Mehrphotonenereignissen, weshalb die Dichte an Emittern üblicherweise so niedrig eingestellt wird, dass die Mehrheit aller Strukturen keinen Emitter enthält. Es bedarf also einer Vielzahl von Strukturen, in denen jeweils nur mit geringer Wahrscheinlichkeit ein einzelner Emitter enthalten ist. Für die Funktionsweise beider Strukturen ist ferner die genaue Position des Emitters entscheidend. Doch selbst im Idealfall ist die Effizienz dieser einfachen Ansätze fundamental limitiert: Zwar steigern beide die Sammeleffizienz deutlich, dafür geht jedoch wie schon bei dem in Abbildung 1.1 gezeigten Fall einer plan-polierten Diamantoberfläche ein Großteil der Emission dadurch verloren, dass statistisch die Hälfte der Photonen nicht in Richtung der Sammeloptik, sondern in entgegengesetzte Richtung emittiert wird. Zudem findet für beide Strukturen keine signifikante Erhöhung der Emissionsrate statt.

Hier erreichen Mikroresonatoren bessere Ergebnisse, da sie eine deutliche Erhöhung der strahlenden Zerfallsrate über den Purcell-Effekt ermöglichen [120]. Insbesondere für üblicherweise breitbandig emittierende Farbzentren in Diamant kann die schwache Kopplung an einen Mikroresonator zu einer massiven Erhöhung der Emissionsrate ununter-

---

scheidbarer Photonen führen [121]. Mikroresonatoren lassen sich in diesem Kontext grob in zwei Gruppen einteilen, offene und nanophotonische Mikroresonatoren [122]. Bei offenen Mikroresonatoren werden die Emitter zwischen zwei hochreflektierenden Mikrospiegeln positioniert, von denen zumindest einer in seiner Position anpassbar ist. Dadurch kann die Resonanzfrequenz *in situ* an den Emitter angepasst werden, sie muss jedoch aktiv gegen externe Einflüsse wie Vibrationen stabilisiert werden. Eine Variation offener Mikroresonatoren sind Faserresonatoren, bei denen einer der Mikrospiegel in die Facette einer Glasfaser strukturiert wird [123, 124]. Erste Versuche zu offenen Mikroresonatoren zielten noch auf die Ankopplung einzelner NV- oder SiV-Zentren in Nanodiamanten [125–127]. In jüngeren Experimenten werden stattdessen erfolgreich Diamantmembranen mit einigen Mikrometern Dicke verwendet [128–130]. Diese Entwicklung kann als Meilenstein betrachtet werden, da die Eigenschaften darin enthaltener Farbzentren wesentlich reproduzierbarer sind als in Nanodiamanten [131–133]. Für NV-Zentren in einer Diamantmembran konnten *Riedel et al.* so bereits eine selektive Steigerung der Emission ohne Beteiligung von Phononen von 3 % auf 46 % durch den Purcell-Effekt demonstrieren [134], was zum jetzigen Zeitpunkt den Rekordwert darstellt. Durch weitere Verbesserungen insbesondere der Qualität der Diamantmembranen sind künftig weitere Steigerungen zu erwarten, bis hin zu einem Übergang in das für Anwendungen in der QIT ebenfalls interessante Regime der starken Kopplung [135].

Offene Mikroresonatoren mit Diamantmembranen forcieren somit eine Kopplung der Emission der Farbzentren an räumliche Moden mit Divergenzwinkeln unterhalb des kritischen Winkels der Diamant-Luft-Grenzfläche. Bei nanophotonischen Mikroresonatoren wird die Totalreflexion hingegen gezielt genutzt, um die Emission verlustfrei entlang mehrerer Richtungen einzusperren. Die größten Fortschritte werden aktuell für eindimensionale photonische Kristalle erzielt [136–139]. Sie bieten als monolithische Strukturen im Gegensatz zu offenen Mikroresonatoren eine intrinsische Stabilität, einhergehend mit einer prinzipiell hohen Skalierbarkeit durch Massenfertigung [122]. Durch eine direkte Faserankopplung mit Kopplungseffizienzen oberhalb von 95 % wird weiterhin eine nahezu deterministische optische Adressierung ermöglicht [140, 141]. Mikroresonatoren auf Basis eindimensionaler photonischer Kristalle stellen daher in Kombination mit inkorporierten einzelnen G4V-Zentren aktuell den am weitesten fortgeschrittenen Ansatz hin zu einer effizienten Spin-Photon-Schnittstelle auf Basis von Farbzentren in Diamant dar, was jüngst in einigen Meilensteinexperimenten demonstriert werden konnte [79, 142]. Dafür wird der streng monolithische Ansatz jedoch aufgegeben, da die Faserankopplung eine präzise Positionierung der Faserspitze erfordert. Des Weiteren ist auch die theoretisch gegebene gute Skalierbarkeit in der Realität nur schwer umsetzbar, da auch bei nanophotonischen Mikroresonatoren die Zahl der Emitter pro Struktur und die Position dieser Emitter innerhalb jeder Struktur variiert. Daher muss ähnlich wie bei SILs oder Nanosäulen auch hier eine Vielzahl von Strukturen hergestellt werden, von denen letztlich nur ein Bruchteil tatsächlich die notwendigen Spezifikationen erfüllt. Offene Mikroresonatoren erreichen im Gegensatz dazu bisher zwar keine vergleichbaren Kopplungsstärken, dafür können jedoch theoretisch beliebig viele Farbzentren innerhalb einer Diamantmembran mit demselben Resonator adressiert werden.

Um beide Vorteile zu vereinen, den monolithischen Aufbau und die Funktionsfähigkeit einer Struktur für viele Farbzentren, können alternativ einfache Schichtsysteme verwendet werden. *Lee et al.* haben diesen Ansatz für in organischen Kristallen gefangene Moleküle verfolgt [143]. Die Kristalle können in einer Polymerschicht mit einem Brechungsindex von  $n = 1,5$  auf ein Deckglas aus Saphir mit  $n = 1,78$  abgeschieden werden, wodurch dieses nicht-resonante Design unter Verwendung von Ölimmersion vollständig planar aufgebaut ist: Während die Totalreflexion an der verbleibenden Polymer-Luft-Grenzfläche dafür sorgt, dass ein Großteil der Emission in Richtung des Deckglases reflektiert wird, führt dessen höherer Brechungsindex dazu, dass an der Polymer-Saphir-Grenzfläche keine Totalreflexion auftritt, wodurch die Emission in Richtung des Deckglases und damit des Objektivs geleitet wird. Dadurch ist auch die genaue Position der Emitter innerhalb der Polymerschicht nicht mehr von Bedeutung, wodurch *Lee et al.* eine Sammeleffizienz oberhalb von 95 % für viele Emitter in derselben Struktur erreichen. Für optisch dichtere Materialien wie Diamant kann das Design jedoch nicht verwendet werden, da hierfür keine geeigneten Immersionsmedien existieren. Ferner beschränkt der Einsatz von Ölimmersion alle Anwendungen auf Raumtemperatur.

Einen ersten Schritt hin zu einer quasi-planaren und monolithischen optischen Antenne für Farbzentren in Diamant, bei der eine Struktur für viele Emitter funktioniert, haben *Riedel et al.* demonstriert. Dazu haben sie eine dünne Diamantmembran auf der planpolierten Rückseite einer makroskopischen plan-sphärischen Linse aus einem Material mit höherem Brechungsindex platziert (Galliumphosphid,  $n \approx 3,3$ ) [103]. Das Design funktioniert damit wie bei *Lee et al.*, aufgrund der sphärischen Krümmung der Linsenoberfläche findet hier jedoch auch ohne Ölimmersion keine Totalreflexion statt, sodass *Riedel et al.* letztlich eine 10-fach stärkere Emission in Richtung der Sammeloptyk als in die entgegengesetzte Richtung messen können. Das Design selbst lässt eine Sammeleffizienz von über 90 % zu, wenngleich diese experimentell von *Riedel et al.* aufgrund von Imperfektionen der Linse nicht erreicht werden.

Unter Verwendung von Metallschichten kann der vollständig planare Ansatz beibehalten werden. Dazu haben *Checucci et al.* ein Design veröffentlicht, das durch die Einführung von metallischen Schichten einerseits die Notwendigkeit für Ölimmersion vermeidet, wodurch auch eine Nutzung bei kryogenen Temperaturen ermöglicht wird [105]. Andererseits funktioniert es aufgrund der metallischen Schichten auch für Wirtsmaterialien mit hohem Brechungsindex wie Diamant [144] und sogar Galliumarsenid [107]. Das Design basiert auf der Einbettung des Wirtsmaterials zwischen zwei Metallschichten, die als Spiegel wirken. Eine Schicht ist dabei dick und hochreflektierend, die andere Schicht ist dünn und besitzt damit eine endliche Transmission. Durch eine genaue Abstimmung der involvierten Schichtdicken erreichen *Checucci et al.* Sammeleffizienzen oberhalb von 50 %. Wenngleich die Autoren dabei andeuten, dass das Design auf einem nicht näher beschriebenen Antenneneffekt beruht, zeigen wir im Verlauf dieser Arbeit, dass sich das System in jeder Situation als Fabry-Pérot-Resonator beschreiben lässt. Die Implementierung des Designs für Farbzentren in Diamant erfordert einzig eine Diamantmembran mit einer Dicke unterhalb von  $1 \mu\text{m}$  und die Beschichtung dieser mit hochreflektierenden Metallen wie Gold oder Silber. Neben dem bereits formulierten Ziel der Erzeugung

---

einzelner SnV-Zentren mit einer möglichst geringen Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenereignisse ist daher die theoretische und experimentelle Implementierung dieses Designs einer planaren optischen Antenne für SnV-Zentren in Diamant nach Grundidee von *Checcucci et al.* das zweite Ziel dieser Arbeit, die dazu in insgesamt sieben Kapitel gegliedert ist.

## Gliederung der Arbeit

Während wir in diesem ersten Kapitel eine generelle Motivation für den Einsatz von SnV-Zentren in Diamant in der QIT und der Notwendigkeit einer optischen Antenne gegeben haben, werden die hier bereits genannten Eigenschaften und Kenngrößen in Kapitel 2 genau definiert. Wir diskutieren dort sowohl die Anforderungen an eine Einzelphotonenquelle, die auch für Spin-Photon-Schnittstellen gelten, als auch weitere wichtige Kenngrößen. In diesem Kontext skizzieren wir außerdem die theoretische Beschreibung des Einflusses einer beliebigen nanophotonischen Struktur auf die zeitliche Emissionscharakteristik eines Emitters im Regime der schwachen Kopplung. Abgeschlossen wird Kapitel 2 von einer wichtigen Unterscheidung zwischen gepulster und kontinuierlicher Anregung, die auch Folgen für die konkrete Implementierung der optischen Antenne hat.

In Kapitel 3 folgt eine kurze Erläuterung der wichtigsten Eigenschaften von Diamant als Wirtsmaterial für die in dieser Arbeit untersuchten Farbzentren, die ebenfalls in Kapitel 3 im Detail vorgestellt werden. Dabei fokussieren wir uns zunächst auf das NV-Zentrum, um dessen Vor- und Nachteile gegenüber den G4V-Zentren im Detail herauszuarbeiten. Danach folgt eine Beschreibung des SiV-Zentrums und des SnV-Zentrums, insbesondere im Hinblick auf die Vorteile des SnV-Zentrums bei der Implementierung einer Spin-Photon-Schnittstelle. Wir stellen außerdem einen von *Görlitz et al.* postulierten Ladungszyklus vor [92], der die Photochromie des SnV-Zentrums auf mikroskopischer Ebene beschreibt. Darauf aufbauend leiten wir abschließend ein Ratengleichungsmodell für das SnV-Zentrum ab, das wir zur Anpassung der experimentellen Ergebnisse verwenden.

Zur Implementierung der optischen Antenne nach *Checcucci et al.* werden Diamantmembranen mit einer Dicke unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  benötigt, deren Fabrikation wir in Kapitel 4 erläutern. Wir beschreiben darin alle nötigen Prozesse, um aus kommerziell verfügbaren Diamantplättchen durch reaktives Ionenätzen dünne, freistehende Membranen zu strukturieren. Die Erzeugung einzelner SnV-Zentren erfolgt mittels Ionenimplantation. Beendet wird das Kapitel mit einer kritischen Diskussion der Ergebnisse des vorgestellten Verfahrens, zusammen mit einigen Verbesserungsmöglichkeiten.

Der Nachweis, dass das in Kapitel 4 vorgestellte Verfahren funktioniert, wird in Kapitel 5 erbracht. Nach einer kurzen Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus widmen wir uns darin einer ersten Charakterisierung der nach dem in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren hergestellten SnV-Zentren. Dabei befassen wir uns intensiv mit der auftretenden Hintergrundfluoreszenz, die die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenereignisse stark erhöht. Ein wichtiges Ergebnis von Kapitel 5 ist ein einfacher Prozess, der diese Wahrscheinlichkeit erheblich reduziert, dabei jedoch einen deutlichen Einfluss

auf die Photophysik der SnV-Zentren hat. Diesen Einfluss untersuchen wir mit Hilfe des in Kapitel 3 definierten Ratengleichungsmodells. Zuletzt diskutieren wir in Kapitel 5 die mögliche Ursache dieser starken Hintergrundfluoreszenz nach der Implantation und einen potentiellen Zusammenhang mit der Photophysik der SnV-Zentren. In diesem Kontext befassen wir uns sodann mit dem Einfluss der Diamantoberfläche auf die darunterliegenden SnV-Zentren, was auf das Konzept der Oberflächenterminierung führt. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einer Rekapitulation der Beobachtungen und Ergebnisse und einem Ausblick auf mögliche Folgeexperimente.

Es folgt Kapitel 6, in dem wir auf Grundlage der vorangegangenen Ergebnisse die theoretische und experimentelle Implementierung der optischen Antenne realisieren. Dazu skizzieren wir zunächst ein bereits publiziertes Modell zur Berechnung der Abstrahlung eines einzelnen Emitters in einer planaren metallo-dielektrischen Umgebung [145], was die theoretische Grundlage zur Modellierung der optischen Antenne bereitstellt. Wie bereits angesprochen demonstrieren wir dabei, dass das Design in jeder Situation einem planaren Fabry-Pérot-Resonator entspricht. Nach einer umfangreichen Optimierung der freien Parameter des Designs erfolgt die experimentelle Implementierung, in Folge derer wir bereits bei nicht-resonanter Anregung eine etwa sechsfache Steigerung der Zählrate von einzelnen SnV-Zentren bei Kopplung an die optische Antenne beobachten können. Abschließend diskutieren wir aufgetretene Probleme bei der experimentellen Implementierung und die Auswirkung der Metallisierung der Diamantoberfläche auf die oberflächennahen SnV-Zentren.

In Kapitel 7 rekapitulieren wir letztlich alle in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen und Analysen um darauf aufbauend eine Strategie für die künftige Forschung auf diesem Gebiet zu geben. Außerdem stellen wir dar, wie eine Weiterentwicklung der in dieser Arbeit realisierten optischen Antenne aussehen könnte und welche Herausforderungen aber auch Möglichkeiten das Design damit noch bietet.



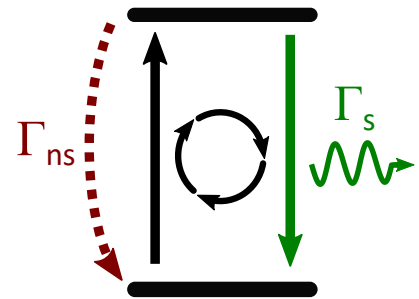
## 2 | Optische Antennen für helle Einzelphotonenquellen

Viele Anwendungen von Einzelphotonenquellen benötigen eine Erzeugung und Bereitstellung einzelner Photonen „auf Knopfdruck“, sprich in deterministischer Weise. Den anschaulichen Knopfdruck und die letztendliche Bereitstellung eines einzelnen Photons verbindet eine Kette von Ereignissen endlicher Effizienz. Wie wir in diesem Kapitel ausführen, kann eine nanophotonische Struktur die Gesamteffizienz dieser Ereigniskette beeinflussen. Strukturen, die zu einer umfassenden Verbesserung führen, fassen wir wie in Kapitel 1 beschrieben unter dem Begriff der optischen Antenne zusammen. Im Folgenden widmen wir uns daher der Beschreibung und Definition dieser Effizienzen für einen an eine nanophotonische Struktur gekoppelten Quantenemitter, den wir dazu in erster Näherung als Zwei-Niveau-System beschreiben können, wie in Abbildung 2.1 skizziert. Ein solcher Emitter kann etwa ein einzelnes Ion oder Molekül sein, oder auch wie in dieser Arbeit ein lokalisierter Defekt in einem Festkörper.

Im ersten Schritt zur Erzeugung eines einzelnen Photons muss der Emitter aus seinem Grundzustand angeregt werden. In Analogie zum Bild des Knopfdrucks entspricht die Anregung einem Laserpuls, der auf den Emitter gesendet wird. Ob ein Laserpuls einen Emitter in den angeregten Zustand zu bringen vermag, hängt unter anderem vom Absorptionsquerschnitt des Emitters und von der Intensität des Laserpulses ab. Der in dieser Arbeit zur nicht-resonanten Anregung verwendete Pulslaser (*NKT Pilas PiL051-FS*) emittiert bei einer Wellenlänge  $\lambda_0 = 510\text{nm}$  Pulse mit einer Energie von etwa  $10\text{pJ}$  pro Puls. Daraus folgt, dass ein Laserpuls rund

$$\frac{10\text{pJ}}{hc_0/\lambda_0} = 25,7 \cdot 10^6$$

Photonen enthält. Ein beugungsbegrenzt arbeitendes Luftobjektiv mit hoher numerischer Apertur (NA) kann diese Pulse näherungsweise in ein Beugungsscheibchen mit Durchmesser  $\lambda_0$  fokussieren. Für das bestuntersuchte Farbzentrum in Diamant, das NV-Zentrum, wurde in mehreren Studien ein Absorptionsquerschnitt von etwa  $3 \cdot 10^{-17}\text{cm}^2$  gemessen [146, 147], entsprechend eines Kreises mit Radius  $0,31\text{Å}$ . Unter der Annahme, dass der Emitter exakt im Fokus positioniert ist, durchqueren damit rund 5000 Photonen pro Puls den Absorptionsquerschnitt. Obgleich dieser scheinbar hohen Zahl ist die Wechselwirkung zwischen Emitter und Photonen jedoch üblicherweise schwach [95], da



**Abbildung 2.1:** Ein Quantenemitter kann effektiv als Zwei-Niveau-System beschrieben werden, das bei zyklischer Anregung einzelne Photonen erzeugt.

für eine effiziente Anregung sowohl die Polarisation als auch die räumliche und zeitliche Mode der Photonen dem Emitter angepasst sein muss [148]. Daher muss ohne zusätzliche Strukturen zur Erhöhung der Wechselwirkung für eine sichere Anregung eine ausreichend hohe Pulsenergie und damit eine hohe Zahl an Photonen pro Anregungspuls bereitgestellt werden. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Puls das System sicher anregt, bezeichnen wir als Anregungswahrscheinlichkeit.

Die Erzeugung des einzelnen Photons erfolgt nach der Anregung durch den spontanen Zerfall des angeregten Zustands mit der strahlenden Zerfallsrate  $\Gamma_s$ . Folglich befindet sich das System danach wieder im Grundzustand und der Prozess kann erneut beginnen. Ein einzelner Emitter kann aufgrund dieses Zyklus nur einzelne Photonen emittieren, da die endliche Lebensdauer des angeregten Zustands einen zeitlichen Mindestabstand zwischen Anregung und spontaner Emission garantiert, damit aber auch die maximale Wiederholrate des Emissionsprozesses limitiert. Während für reine Zwei-Niveau-Systeme der strahlende Zerfall zurück in den Grundzustand oftmals den einzigen Zerfallsweg darstellt, ist dies insbesondere für Festkörperemitter häufig eine zu einfache Annahme. Daher wird die Quanteneffizienz  $q$  eingeführt, welche die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls des gewünschten strahlenden Zerfalls quantifiziert. Für  $q = 1$  führt somit jede Anregung zu einem spontan emittierten Photon. Der Grund, weshalb etwa für Farbzentren in Diamant häufig  $q < 1$  gilt, sind nicht-strahlende Zerfallskanäle, über die der angeregten Zustand mit der Zerfallsrate  $\Gamma_{ns}$  zerfallen kann ohne dabei ein Photon gewünschter Energie zu emittieren, wie Abbildung 2.1 skizziert. Daher erzeugen Emitter mit  $q < 1$  nicht für jede erfolgreiche Anregung auch ein Photon. Die physikalische Natur dieser Zerfallskanäle im Kontext von Farbzentren in Diamant wird im Verlauf dieser Arbeit genauer diskutiert.

Unter der Annahme einer perfekten Anregungs- und Quanteneffizienz erzeugt jede Anregung ein spontan emittiertes Photon. Alle innerhalb dieser Arbeit betrachteten strahlenden Zerfälle sind elektrische Dipolübergänge, womit die räumliche Abstrahlung des Photons durch eine Dipolcharakteristik in Analogie zum klassischen Hertzschen Dipol beschrieben werden kann. Die Emission ist daher nur schwach gerichtet und die konkrete Emissionsrichtung jedes Photons aufgrund der probabilistischen Natur der spontanen Emission zufällig. Da es im Allgemeinen weder möglich noch praktikabel ist, Optiken oder gar Detektoren aufzubauen, die den gesamten Raum um den Emitter abdecken und somit das emittierte Photon unabhängig von seiner Emissionsrichtung aufsammeln oder detektieren, wird eine weitere Effizienz eingeführt. Diese wird als Sammeleffizienz  $\eta$  bezeichnet und definiert die Wahrscheinlichkeit, dass ein emittiertes Photon von einer Sammeloptik, beispielsweise einem auf den Emitter ausgerichteten Mikroskopobjektiv, aufgelesen wird. Genauer beschreibt  $\eta$  die Wahrscheinlichkeit, dass das Photon in den Raumwinkelbereich emittiert wird, der von der Sammeloptik abgedeckt wird. Ab diesem Zeitpunkt ist das Photon in einer prinzipiell kontrollierbaren räumlichen Mode und kann etwa in Glasfasern eingekoppelt und so zu anderen Experimenten weitergeleitet werden.

Alle folgenden Verluste, beginnend mit einer endlichen Transmission durch die Sammeloptik selbst, werden mit  $\eta$  nicht erfasst. Auch weitere Verlustmöglichkeiten auf dem

Weg zur konkreten Anwendung müssen daher in einer weiteren Effizienz berücksichtigt werden, die wir im Folgenden als Detektionseffizienz  $\chi$  bezeichnen. Diese ist im Rahmen dieser Arbeit definiert als die Wahrscheinlichkeit, dass ein aufgesammeltes Photon ein Zählereignis des Detektors auslöst. Die Detektionseffizienz umfasst damit alle Verluste von der Transmission durch die erste Linse der Sammeloptik bis hin zur endlichen Effizienz der Detektoren. Das Produkt von Anregungseffizienz, Quanteneffizienz, Sammeleffizienz und Detektionseffizienz definiert daher die Wahrscheinlichkeit, dass auf einen Anregungspuls hin ein Photon detektiert wird.

Eine optische Antenne führt ähnlich einer klassischen Antenne eine Richtwirkung ein, wodurch sowohl Anregungs- als auch Sammeleffizienz erhöht werden. Die Analogie zur klassischen Antenne ist an dieser Stelle jedoch erschöpft, da zur Implementierung einer optischen Antenne aufgrund der wesentlich höheren optischen Frequenzen entsprechend kleinere Strukturen in direkter Umgebung des Emitters benötigt werden. Diese nanophotonischen Strukturen induzieren über eine Änderung der Dichte photonischer Zustände am Ort des Emitters auch eine Modifikation der strahlenden Zerfallsrate  $\Gamma_s$ , nicht aber der nicht-strahlenden Zerfallsrate  $\Gamma_{ns}$ . Dadurch lässt sich mit einer nanophotonischen Struktur auch die Quanteneffizienz gegenüber ihrem intrinsischen Wert erhöhen und der minimale zeitliche Abstand zwischen zwei Emissionsvorgängen verkürzen. Damit bewirkt die Kopplung eines Emitters an eine optische Antenne eine umfassende Steigerung der möglichen Rate einzelner Photonen, was eine Kernanforderung an eine Einzelphotonenquelle ist. Daneben muss eine Einzelphotonenquelle wie in Kapitel 1 bereits genannt für viele Anwendungen weitere Anforderungen erfüllen. Wir beginnen dieses Kapitel daher zunächst mit der genauen Definition dieser Anforderungen im kommenden Abschnitt 2.1. Im Abschnitt 2.2 führen wir dann das Konzept der lokalen Zustandsdichte ein, was uns letztlich eine präzise Definition von Sammeleffizienz und Quanteneffizienz ermöglicht. Außerdem diskutieren wir den Übergang von gepulster zu kontinuierlicher Anregung, was auf den Sammelfaktor  $\xi$  als alternative Kenngröße zur Bewertung der Helligkeit einer Einzelphotonenquelle unter kontinuierlicher Anregung führt.

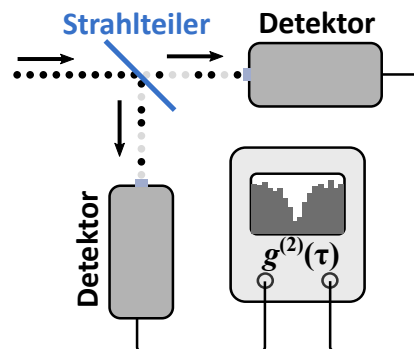
## 2.1 Anforderungen an eine Einzelphotonenquelle

### Reinheit

Das Licht klassischer Quellen, etwa von Glühlampen oder Sternen, zeigt auf kurzen Zeitskalen eine „Verklumpung“ (engl. *photon bunching*, im Folgenden kurz *Bunching*) der Photonen bezüglich ihrer Ankunftszeiten auf einem Detektor [149–151]: Die Wahrscheinlichkeit, mehrere Photonen zur selben Zeit zu detektieren, ist für diese Lichtquellen stark erhöht. Im Kontrast dazu verschwindet diese Wahrscheinlichkeit für einen einzelnen Emitters vollständig, wie zu Beginn des Kapitels diskutiert. Es werden also niemals zwei Photonen zur selben Zeit emittiert, die Photonen eines einzelnen Emitters „verklumpen“ daher nicht (engl. *photon antibunching*). Man bezeichnet das Licht eines einzelnen Emitters daher auch als nichtklassisches Licht.

Die Reinheit beschreibt, wie nah ein realer Emmitter dieser idealen Einzelphotonenemission kommt. Sie kann durch die zeitliche Korrelation der Ankunftszeiten der Photonen quantifiziert werden, die experimentell mit einem Experiment nach *Hanbury Brown* und *Twiss* (HBT) realisiert werden kann [151], wie es in Abbildung 2.2 skizziert ist. Da ein handelsüblicher Einzelphotonendetektor zwei zur selben Zeit ankommende Photonen nicht als solche auflösen kann, wird das zu untersuchende Licht an einem Strahlteiler paritätisch aufgeteilt und zu zwei Detektoren gesendet. Jedem Detektionsereignis wird ein Zeitstempel zugeordnet. Die Korrelation der Detektionszeiten beider Detektoren liefert eine Intensitätsautokorrelation des Lichts, die auch als zeitliche Korrelation zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  (im Folgenden  $g^{(2)}$ -Funktion) bezeichnet wird. Dabei ist  $\tau$  die Differenz der gemessenen Detektionszeiten. Je nach vermessener Lichtquelle und daher Photonenstatistik ergeben sich verschiedene Verläufe für  $g^{(2)}(\tau)$ . Für klassische Lichtquellen liegt wie bereits besprochen eine hohe Wahrscheinlichkeit vor, zwei Photonen zur selben Zeit zu detektieren, sprich für  $\tau = 0$ . Dies entspricht  $g^{(2)}(0) > 1$ . Eine Besonderheit bildet kohärentes Licht, wie es näherungsweise von einem Laser emittiert wird: Für dieses Licht findet man  $g^{(2)}(\tau) \equiv 1$ , die zeitlichen Abstände zwischen zwei Photonen sind vollständig gleichverteilt. Letztlich ergibt ein HBT-Experiment mit nichtklassischem Licht  $g^{(2)}(0) < 1$ , beziehungsweise im Idealfall  $g^{(2)}(0) = 0$ .

Dieser Idealfall wird jedoch insbesondere für Festkörperemitter häufig nicht erreicht. Viele in dieser Arbeit verwendete Fabrikationsprozesse, etwa das reaktive Ionenätzen oder die Ionenimplantation, führen Schäden in Form von lokalisierten Defekten in die Gitterstruktur des Diamanten ein. Wie zu Beginn dieses Kapitels näherungsweise berechnet wird, wird die Umgebung des Emitters mit jedem Laserpuls von Myriaden von Photonen durchströmt, von denen lediglich ein einziges tatsächlich vom Emmitter absorbiert wird. Das Anregungslicht kann daher auch weitere Defekte in der Umgebung zur Fluoreszenz anregen, wodurch eine signifikante, unerwünschte Hintergrundfluoreszenz entstehen kann. Die Photonen dieser Hintergrundfluoreszenz sind mit der Emission des eigentlichen Emitters zeitlich nicht korreliert und werden üblicherweise anteilig mit aufgesammelt und damit auch detektiert. Im HBT-Experiment führt dies letztlich zu einer Verminderung der gemessenen Reinheit, entsprechend  $g^{(2)}(0) > 0$ . In Kapitel 3.3 gehen wir darauf im Detail ein. Die Reinheit ist folglich über die Tiefe des Einbruchs der  $g^{(2)}$ -Funktion für  $\tau = 0$  definiert: Eine perfekte Reinheit, entsprechend  $g^{(2)}(0) = 0$ , garantiert das Ausbleiben von Mehrphotonenereignissen. Speziell unter diesem Aspekt heben sich echte Einzelphotonenquellen daher von der in Kapitel 1 genannten Alternative der Verwendung abgeschwächter Laserpulse ab.



**Abbildung 2.2:** Skizze eines HBT-Experiments. An einem Strahlteiler wird das einfallende Licht paritätisch aufgeteilt. Die Korrelation der Ankunftszeiten gibt Aussage darüber, ob es sich um das Licht einer Einzelphotonenquelle handelt.

Da ein einzelner, isolierter Emitter naturgemäß eine perfekte Reinheit zeigt, ist die Hintergrundfluoreszenz die dominante physikalische Limitierung der gemessenen Reinheit für Festkörperemitter. Ein häufig in der Literatur angeführter Spezialfall ist die Detektion der Fluoreszenz zweier einzelner Emitter mit derselben Emissionsrate. Es lässt sich zeigen, dass dieser Fall im Experiment zu  $g^{(2)}(0) = 0,5$  führt. Oftmals wird daher die Existenz eines einzelnen Emitters allein damit begründet, dass  $g^{(2)}(0) < 0,5$  gemessen wird. Für zwei Emitter mit verschiedenen Zählraten kann sich jedoch ebenfalls  $g^{(2)}(0) < 0,5$  ergeben [152]. Daher ist die eindeutige Identifikation eines einzelnen Emitters nur möglich, wenn ein nicht perfekter Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion für  $\tau = 0$  durch eine im Idealfall unabhängige Messung der Hintergrundfluoreszenz erklärt werden kann.

Die Reinheit der Einzelphotonenemission ist somit die fundamentale Eigenschaft, die eine Einzelphotonenquelle als nichtklassische Lichtquelle von allen anderen Lichtquellen unterscheidet. Die in dieser Arbeit angestrebte Erzeugung einzelner, an eine optische Antenne gekoppelter Farbzentren hat daher auch zum Ziel, die Fluoreszenz aller bei der Fabrikation entstehenden unerwünschten Defekte zu minimieren und nur diejenige der SnV-Zentren zu maximieren, um dadurch eine möglichst hohe Reinheit der Einzelphotonenemission zu erreichen.

### Ununterscheidbarkeit

Eine Einzelphotonenquelle mit möglichst perfekter Reinheit ist wie in Kapitel 1 erläutert eine Grundvoraussetzung für eine Vielzahl an Anwendungen der QIT. Ein fundamentaler Prozess in den konkreten Protokollen dieser Anwendungen ist die Quanteninterferenz zwischen zwei Photonen an einem Strahlteiler [153]. Wird je ein Photon auf die beiden Eingänge eines 50:50 Strahlteilers gesendet, ergeben sich aus klassischer Sicht vier denkbare Ausgänge des Experiments bezüglich der Aufteilung der Photonen hinter dem Strahlteiler: Entweder verlassen sie den Strahlteiler gemeinsam über denselben Ausgang oder die beiden Photonen verlassen den Strahlteiler über getrennte Ausgänge. Sind die Photonen jedoch vollständig ununterscheidbar, entfällt die letztgenannte Möglichkeit: Zwei ununterscheidbare Photonen verlassen den Strahlteiler immer über denselben Ausgang. Dieses Verhalten wird als Hong-Ou-Mandel-Effekt (HOM-Effekt) bezeichnet und ist ausschließlich quantenmechanisch erklärbar [154, 155]. Zur vollständigen Ununterscheidbarkeit müssen einerseits extrinsische Voraussetzungen wie die exakte zeitliche und räumliche Überlagerung der beiden Photonen am Strahlteiler erfüllt sein. Das Auftreten des HOM-Effekts hängt jedoch ebenso von den intrinsischen Eigenschaften der Photonen ab, sprich von der genauen Form der Wellenpakete.

Insbesondere in Festkörpern ist die Ununterscheidbarkeit bereits für konsekutiv emittierte Photonen desselben Emitters häufig limitiert: Sowohl fluktuierende Ladungsumgebungen [156, 157] als auch die Wechselwirkung mit Phononen [81, 158] können sich in zeitabhängigen Frequenz- und Phasensprüngen niederschlagen. Je nach Zeitskala, auf denen diese Fluktuationen stattfinden, unterscheidet man in der Quantenoptik zwischen reiner Dephasierung (engl. *pure dephasing*) mit der Rate  $\gamma_{\text{PD}}$  und spektraler Diffusion (engl. *spectral diffusion*) mit der Rate  $\gamma_{\text{SD}}$  [159]. Reine Dephasierung entspricht Sprüngen

auf schnellen Zeitskalen ( $\gamma_{PD} > \Gamma_s$ ) und bewirkt, dass sich die Wellenpakete konsekutiv emittierter Photonen voneinander unterscheiden können, was die Sichtbarkeit des HOM-Effekts limitiert. Spektrale Diffusion hingegen führt zu Sprüngen auf langen Zeitskalen ( $\gamma_{SD} < \Gamma_s$ ). Liegt nur spektrale Diffusion vor, können konsekutiv emittierte Photonen zwischen den einzelnen Sprüngen durchaus durch das gleiche Wellenpaket beschrieben werden und damit ununterscheidbar sein. In der Regel liegen jedoch beide Beiträge gleichzeitig vor und limitieren daher die Sichtbarkeit des HOM-Effekts sowohl für konsekutiv emittierte Photonen desselben Emitters als auch für Photonen unterschiedlicher Emittierer fundamental [159]. Auch hier ergeben sich insbesondere für festkörperbasierte Systeme große Herausforderungen: Die Unterscheidbarkeit der verwendeten Wirtskristalle bezüglich der kristallographischen Qualität und Reinheit, der Beschaffenheit und Terminierung der Oberfläche und auch der Ladungsumgebung kann sich direkt auf die Unterscheidbarkeit der Photonen übertragen. Allerdings kann auch hier eine optische Antenne eine Verbesserung bewirken [160]. Wie wir zu Beginn des Kapitels beschrieben haben und in Abschnitt 2.2 im Detail erläutern werden, kann eine nanophotonische Struktur über eine Erhöhung der lokalen Zustandsdichte den strahlenden Zerfall  $\Gamma_s$  beschleunigen, womit im Idealfall  $\Gamma_s > \gamma_{PD} \gg \gamma_{SD}$  erreicht werden kann. Dadurch würde einerseits der Einfluss der schnellen Frequenzsprünge der reinen Dephasierung aufgrund des noch schnelleren strahlenden Zerfalls drastisch reduziert. Andererseits wird die Zahl möglicher Emissionsprozesse zwischen zwei Sprüngen der spektralen Diffusion weiter erhöht, was die mögliche Zahl konsekutiv emittierter ununterscheidbarer Photonen ebenfalls erhöht. Für Quantenpunkte ist diese Methode zur Erhöhung der Ununterscheidbarkeit durch eine Kopplung an Mikroresonatoren bereits etabliert [161–164] und wurde jüngst auch für NV-Zentren demonstriert [157].

Die Messung des HOM-Effekts erfolgt ebenfalls über Messungen der Intensitätskorrelation ähnlich zu dem in Abbildung 2.2 gezeigten HBT-Experiment. Statt die Photonen durch denselben Arm auf den Strahlteiler zu führen, werden die beiden bezüglich ihrer Ununterscheidbarkeit zu charakterisierenden Photonen über je einen Arm auf den Strahlteiler geschickt. Für eine perfekte Ununterscheidbarkeit ergibt sich dann erneut  $g^{(2)}(0) = 0$ . Eine endliche Unterscheidbarkeit führt hingegen zu einem nicht perfekten Einbruch der Koinzidenzen und damit zu einer verringerten Sichtbarkeit des HOM-Effekts. Eine solche Charakterisierung der Ununterscheidbarkeit der emittierten Photonen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da zur Unterdrückung phononen-induzierter Dephasierungsprozesse zwingend kryogene Temperaturen benötigt werden. Die Optimierung der Fabrikationsprozesse zur Steigerung der Reinheit der Emission einzelner Farbzentren bei Raumtemperatur, die in Kapitel 5 demonstriert wird, führt jedoch zu einer signifikanten Abnahme der Dichte unerwünschter Defekte in der Umgebung der Farbzentren, die auch eine potentielle Quelle spektraler Diffusion sind. Daher ist anzunehmen, dass diese Fabrikationsprozesse auch den Weg zu einer höheren Ununterscheidbarkeit der emittierten Photonen ebnen. Dasselbe gilt für die in Kapitel 6 gezeigte Implementierung einer optischen Antenne, die eine Steigerung von  $\Gamma_s$  ermöglicht. Eine Einzelphotonenquelle mit hoher Reinheit und Ununterscheidbarkeit ist jedoch nur dann technisch sinnvoll nutzbar, wenn damit auch eine hohe Helligkeit erreicht werden kann.

## Helligkeit

Letztlich ist bei perfekter Reinheit und Ununterscheidbarkeit die Wiederholrate von Experimenten oder konkreten Anwendungen von der absoluten Zahl an verfügbaren einzelnen Photonen pro Sekunde abhängig. Wir definieren diese Rate an einzelnen Photonen, die ein einzelner Emitter pro Sekunde erzeugt, als Emissionsrate  $N$ . Die erreichbare Emissionsrate ist dabei von der Art der Anregung abhängig, wie wir am Ende des kommenden Abschnitts erläutern. Wir definieren ferner die Zählrate oder Detektionsrate als Produkt der Emissionsrate mit der Sammeleffizienz und der Detektionseffizienz.

$$I = N \cdot \eta \cdot \chi \quad (2.1)$$

Zur Vereinfachung nehmen wir im weiteren Verlauf zunächst  $\chi = 1$  an. Die maximal erreichbare Zählrate wird in der Literatur häufig mit dem Begriff der Helligkeit (engl. *brightness*) der Einzelphotonenquelle gleichgesetzt. Eine gute Einzelphotonenquelle kombiniert daher eine hohe Reinheit und Ununterscheidbarkeit mit einer hohen Helligkeit [49]. Das Mittel der Wahl zur Erfüllung aller drei diskutierten Anforderungen ist eine optische Antenne auf Basis einer nanophotonischen Struktur.

## 2.2 Nanophotonische Strukturen

*Dieser Abschnitt fasst die wesentlichen Aspekte der umfangreichen Herleitung der Masterarbeit „Theoretische und praktische Implementierung nanophotonischer Strukturen in Diamant“ zusammen, die 2016 der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II der Universität des Saarlandes vorgelegt wurde [145].*

Die spontane Emission eines Emitters in einer homogenen Umgebung ist eine idealisierte Vorstellung, die nur selten in guter Näherung erfüllt ist. Eine homogene Umgebung impliziert im Gegensatz zu einer inhomogenen Umgebung, dass das emittierte Licht nicht wieder zum Ort der Emission zurück gestreut werden kann. Zwischen emittiertem Licht und Emitter besteht nach der Emission also keine Wechselwirkung mehr. Im extremen Gegensatz dazu steht etwa ein Emitter in einem Resonator mit hohem Gütefaktor, der das emittierte Licht nahezu perfekt in Gegenwart des Emitters einschließt. Hier ist die resultierende Kopplung mitunter so stark, dass Emitter und Photon nicht mehr getrennt voneinander beschrieben werden können und zusammen als neues Quasiteilchen (Polariton) beschrieben werden müssen. Zwischen diesen beiden Extremen liegt das Kontinuum der schwachen Kopplung. Hier existiert eine Kopplung zwischen Emitter und emittiertem Photon, jedoch ist diese schwach genug ausgeprägt, dass sie in sehr guter Näherung mittels zeitabhängiger Störungstheorie quantenmechanisch beschrieben werden kann. Diese bildet über Fermi's goldene Regel auch die Grundlage zur generellen Beschreibung der spontanen Emission in einer inhomogenen dielektrischen Umgebung, wie sie etwa von einer nanophotonischen Struktur eingeführt wird.

Die Quantenelektrodynamik liefert eine Beschreibung der spontanen Emission als eine durch das Vakuumfeld stimulierte Emission. Der Emitter wird in diesem Kontext einzig

über den Dipoloperator  $\hat{\mathbf{d}}$  des entsprechenden Übergangs beschrieben, der an das quantisierte elektrische Feld  $\hat{\mathbf{E}}$  koppelt, wodurch sich der folgende Hamilton-Operator ergibt:

$$\hat{H} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$$

Die Energie  $\hbar\omega_0$  des emittierten Photons ist durch die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand gegeben. Der Feldoperator  $\hat{\mathbf{E}}$  kann als Superposition aller möglichen räumlichen Moden  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  am Ort des Emitters  $\mathbf{r}_0$  dargestellt werden. Mit  $\mathbf{d} = d \cdot \mathbf{u}$  als Erwartungswert von  $\hat{\mathbf{d}}$  bezüglich des Übergangs vom angeregten Zustand in den Grundzustand findet man mit  $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^3$  und  $|\mathbf{u}| = 1$  für die strahlende Zerfallsrate ausgehend von Fermi's goldener Regel:

$$\Gamma_s = \frac{\pi\omega_0}{\hbar\epsilon(\mathbf{r}_0)} d^2 \cdot \Omega(\mathbf{r}_0, \omega_0) \quad \Omega(\mathbf{r}_0, \omega_0) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{u} \cdot \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (2.2)$$

Hierbei beschreibt  $\epsilon(\mathbf{r}_0)$  die dielektrische Funktion am Ort des Emitters. Für die Größe  $\Omega(\mathbf{r}_0, \omega_0)$  gilt  $[\Omega(\mathbf{r}_0, \omega_0)] = \text{sm}^3$ , sie entspricht einer Zustandsdichte im Frequenzraum. Wir identifizieren daher  $\Omega(\mathbf{r}_0, \omega_0)$  in Gleichung (2.2) als die lokale Zustandsdichte (engl. *local density of states*, LDOS). Allgemein beschreiben Zustandsdichten die Zahl möglicher Zustände in einem physikalischen System pro Energieintervall. Bezüglich des hier betrachteten spontanen Zerfalls quantifiziert die LDOS daher die lokale Dichte der räumlichen Moden, an die der Dipolübergang koppeln kann. Die Moden wiederum ergeben sich als Lösungen der Helmholtz-Gleichung für das elektrische Feld in der gegebenen inhomogenen Umgebung und ergeben sich damit aus den Maxwell-Gleichungen der klassischen Elektrodynamik. Da das Photon bei der Emission zufällig an eine der möglichen räumlichen Moden  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$  koppelt, ist die durch  $\mathbf{k}$  gegebene Emissionsrichtung ebenfalls zufällig; eine vollständige Berechnung in einer homogenen Umgebung führt auf die bekannte Dipolcharakteristik. Eine durch eine nanophotonische Struktur eingeführte inhomogene Umgebung führt zu anderen Lösungen der Helmholtz-Gleichung, wodurch die LDOS gegenüber ihrem Wert in einer homogenen Umgebung modifiziert wird. Über den Formalismus des Greenschen Tensors kann die allgemeine Lösung der Helmholtz-Gleichung für einen elektrischen Dipol gefunden werden, wodurch die LDOS wie in Gleichung (2.3) geschrieben werden kann.

$$\Omega(\mathbf{r}_0, \omega_0) = \frac{1}{c^2 d^2 \mu_0 \omega_0} \text{Im}\{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)\} \quad (2.3)$$

Hierin ist  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$  nun ein klassisches elektrisches Feld, in einer homogenen Umgebung also einzig das elektrische Feld des Dipols ausgewertet an seiner Position. An Inhomogenitäten kann das Licht des Dipols an seinen Ort  $\mathbf{r}_0$  zurück gestreut werden. Die neuen Lösungen der Helmholtz-Gleichung in der inhomogenen Umgebung können daher als eine Superposition des homogenen Feldes  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)$  mit den entstehenden Streufeldern  $\mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0)$  identifiziert werden.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0) \quad (2.4)$$

Ein einfaches, aber historisch bedeutsames und häufig gegebenes Beispiel ist der Fall eines Dipols in der Nähe eines dielektrischen Übergangs zwischen zwei Medien. Aufgrund



des Brechungsindexkontrasts stellt der Übergang eine abrupte Änderung des Wellenwiderstands dar, wodurch Reflexionen in Richtung des Dipols möglich werden, die sich als Beiträge zu  $\mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0)$  manifestieren. Solche einfachen dielektrischen Übergänge waren das Untersuchungsobjekt erster Studien zur Strahlung eines Dipols in einer inhomogenen Umgebung [165–167]. Aus der Kombination von Gleichung (2.3) und der Separation des elektrischen Feldes in Gleichung (2.4) erhält man für die strahlende Zerfallsrate aus Gleichung (2.2):

$$\Gamma_s = \frac{2}{\hbar} \text{Im}\{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0)\} \quad (2.5)$$

In einer homogenen Umgebung kann durch die Berechnung der klassischen Felder ein expliziter Ausdruck für Gleichung (2.5) hergeleitet werden. In diesem Fall muss nur  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)$  berechnet werden, da  $\mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0) \equiv 0$ .

$$\Gamma_s^0 := n_0 \frac{\omega_0^3 d^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c_0^3} \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) liefert einen Ausdruck für die strahlende Zerfallsrate eines elektrischen Dipolübergangs in einem homogenen Medium mit Brechungsindex  $n_0$ . Daraus folgt für das Verhältnis aus Zerfallsrate in einer inhomogenen Umgebung zur Zerfallsrate in einer homogenen Umgebung:

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s^0} &= 1 + \frac{6\pi\epsilon_0}{d^2 k_0^3 n_0} \text{Im}\{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0)\} \\ &=: 1 + F \end{aligned} \quad (2.7)$$

In einer inhomogenen Umgebung kann die Zerfallsrate eines elektrischen Dipolübergangs also gegenüber der Zerfallsrate in einer homogenen Umgebung erhöht oder erniedrigt sein. An dieser Stelle haben wir den im Kontext optischer Resonatoren geläufigen Purcell-Faktor  $F$  eingeführt [120]. Der Fall  $F = 0$  entspricht in dieser Definition einer homogenen Umgebung. Tatsächlich ist auch  $F < 0$  und damit  $1 + F < 1$  möglich, entsprechend einer inhomogenen Umgebung, in der die Zerfallsrate gegenüber derer in einer homogenen Umgebung reduziert ist.

Gleichung (2.7) ergibt sich aus einer rein quantenmechanischen Betrachtung eines Dipolübergangs. Alternativ dazu kann die Strahlungscharakteristik und damit auch die abgestrahlte Leistung eines Hertzschen Dipols vollständig klassisch berechnet werden. Letztlich findet man dadurch folgende wichtige Gleichung:

$$\frac{P_s}{P_s^0} = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s^0} \quad (2.8)$$

Hierin sind die abgestrahlten Leistungen  $P_s$  und  $P_s^0$  die klassischen Pendanten zu  $\Gamma_s$  und  $\Gamma_s^0$ . Die Änderung der abgestrahlten Leistung eines Hertzschen Dipols in einer inhomogenen dielektrischen Umgebung ist folglich identisch zur Änderung der strahlenden Zerfallsrate eines elektrischen Dipolübergangs in derselben Umgebung. Die strahlende Zerfallsrate resultiert über die spontane Emission rein aus der Kopplung des Dipoloperators an die Moden des Vakuumfeldes, die sich aus den Lösungen der Helmholtz-Gleichung

in der gegebenen dielektrischen Umgebung ergeben. Somit können absolute Werte für die strahlende Zerfallsrate zwar nur mit Kenntnis von  $\Gamma_s^0$  und damit nicht vollständig klassisch hergeleitet werden, für deren Verhältnisse sind jedoch klassische Rechnungen ausreichend. Dies erlaubt beispielsweise die Berechnung von  $1 + F$  über ein klassisches Modell der Dipolstrahlung in einer inhomogenen Umgebung auf Basis der Maxwell-Gleichungen, das wir in Kapitel 6 einführen. Eine nanophotonische Struktur hat daher im Allgemeinen nicht nur einen Einfluss auf die räumliche, sondern auch auf die zeitliche Emissionscharakteristik eines Quantenemitters. Im Idealfall kommt beides zusammen und die lokale Zustandsdichte wird dahingehend modifiziert, dass die Emission für diejenigen räumlichen Moden erhöht wird, die von einer Sammeloptik aufgesammelt werden können. Die Änderung der strahlenden Zerfallsrate hat auch einen direkten Einfluss auf die Quanteneffizienz, wie wir im nächsten Abschnitt genauer erläutern werden.

### 2.2.1 Quanteneffizienz und Lebensdauer

Wir betrachten erneut den Fall einer homogenen Umgebung. Die intrinsische Quanteneffizienz lässt sich dann wie folgt definieren.

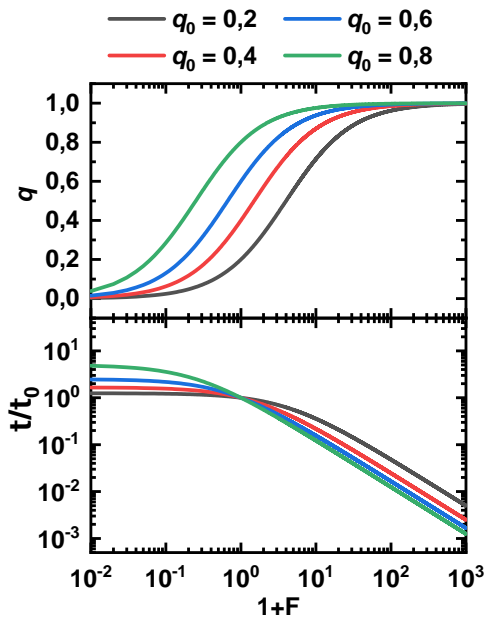
$$q_0 = \frac{\Gamma_s^0}{\Gamma_s^0 + \Gamma_{ns}} \quad (2.9)$$

Nun ziehen wir erneut eine inhomogene Umgebung und eine sich daraus ergebende Änderung der LDOS in Betracht, was bereits für eine einfache Diamant-Luft-Grenzfläche gegeben ist. Eine Grundannahme bei der Definition der Quanteneffizienz ist, dass diese gemäß Gleichung (2.7) nur Auswirkungen auf den strahlenden Zerfall hat. Praktisch wird der strahlende Zerfall gegenüber dem nicht-strahlenden Zerfall durch  $F > 0$  beschleunigt. Daher definieren wir die Quanteneffizienz wie folgt:

$$\begin{aligned} q &= \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_{ns}} \\ &= \frac{(1 + F) \cdot \Gamma_s^0}{(1 + F) \cdot \Gamma_s^0 + \Gamma_{ns}} \\ &= \frac{1 + F}{F + 1/q_0} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Die Raten aller möglichen Zerfallskanäle des angeregten Zustands legen weiter seine Lebensdauer  $\tau$  fest. Über  $F$  beeinflusst somit eine inhomogene Umgebung die Lebensdauer  $\tau$  gegenüber der Lebensdauer  $\tau_0$  des Zustands in einer homogenen Umgebung.

$$\begin{aligned} \tau_0^{-1} &= \Gamma_s^0 + \Gamma_{ns} = \frac{\Gamma_s^0}{q_0} \\ \tau^{-1} &= \Gamma_s + \Gamma_{ns} = \left( F + \frac{1}{q_0} \right) \cdot \Gamma_s^0 \end{aligned}$$



**Abbildung 2.3:** Auswirkung des Purcell-Faktors  $1 + F$  auf die Quanteneffizienz  $q$  und die Änderung der Lebensdauer  $\tau/\tau_0$  des angeregten Zustands in Abhängigkeit der intrinsischen Quanteneffizienz  $q_0$ .

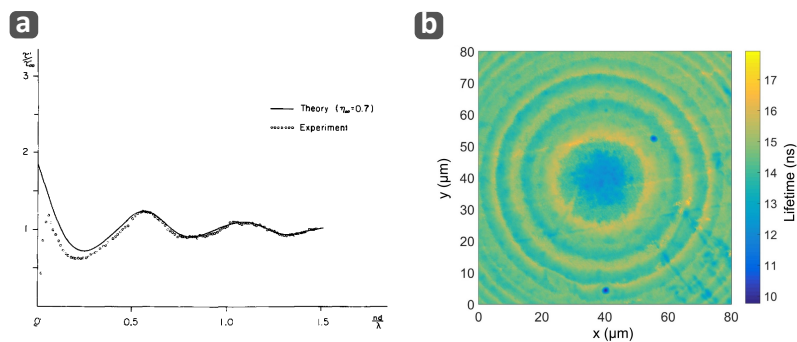
im Jahr 1970 eine Studie zur Untersuchung des Einflusses einer inhomogenen dielektrischen Umgebung auf die strahlende Zerfallsrate von einzelnen Europium-Ionen [168]. Dazu brachte er die Ionen in Komplexverbindungen als monomolekulare Schicht auf ein dielektrisches Material auf, das wiederum auf einem Silberspiegel aufgebracht ist. Die Dicke des dielektrischen Materials definiert damit den Abstand zwischen Ionen und Spiegel. Das von einem Ion in Richtung des Spiegels emittierte Feld wird an diesem reflektiert und überlagert sich mit dem vom Ion kommenden Feld, wodurch es am Ort des Ions zur Interferenz dieser beiden Anteile kommt. Abbildung 2.4 (a) zeigt sowohl die gemessenen Werte (Punkte) als auch den von *Drexhage* berechneten Verlauf (durchgezogene Linie) für den Quotient aus Zerfallszeit mit und ohne Spiegel in Abhängigkeit des Abstands zum Spiegel. Je nach Abstand ist die Interferenz konstruktiv oder destruktiv, wodurch die LDOS und somit die strahlende Zerfallsrate steigt oder fällt. Umgekehrt fällt oder steigt damit auch die Lebensdauer des angeregten Zustands, jedoch ist der Einfluss auf die Lebensdauer abhängig von  $q_0$ . Aus der Sichtbarkeit der Oszillationen kann folglich  $q_0$  bestimmt werden. Die Arbeit von *Drexhage* bildet Motivation und Grundlage für eine Vielzahl vergleichbarer Messungen an anderen Emittlern. So veröffentlichten *Radko et al.* Messungen zur Quanteneffizienz von NV-Zentren in Diamant. Dazu werden die Farbzentren mittels Ionenimplantation homogen in einer definierten Tiefe unter der Diamantoberfläche erzeugt und eine mit Titan beschichtete Sphäre auf dem Diamanten platziert [169]. Vom Auflagepunkt der Sphäre steigt daher der Abstand zwischen reflektierender Titanschicht und den NV-Zentren kontinuierlich an, was effektiv dieselben Messungen ermöglicht wie im Experiment von *Drexhage*, vergleiche Abbildung 2.4 (b).

Daraus folgt für die Änderung der Lebensdauer:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{q_0 \cdot F + 1} \quad (2.11)$$

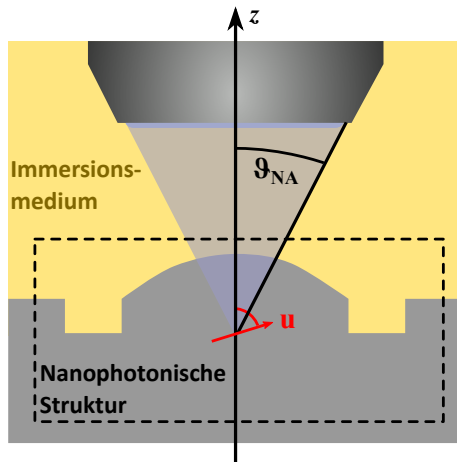
Wie aus Gleichung (2.11) direkt erkennbar ist, hängt der Einfluss der LDOS auf die Lebensdauer über  $F$  von  $q_0$  ab. Je geringer  $q_0$ , desto schwächer der Einfluss der LDOS auf die Lebensdauer des angeregten Zustands. In Abbildung 2.3 sind die Quanteneffizienz  $q$  wie auch die Änderung der Lebensdauer  $\tau/\tau_0$  für verschiedene  $q_0$  gegen  $1 + F$  aufgetragen. Für  $1 + F > 1$  ergibt sich in jedem Fall eine Reduktion der Lebensdauer  $\tau$ , wenngleich für hohe  $q_0$  in wesentlich stärkerem Maße. Letztlich wird für  $1 + F \gg 1$  der strahlende Zerfall jedoch derart beschleunigt, dass der nicht-strahlende Zerfall keine Rolle mehr spielt. Diese Abhängigkeit der Auswirkung von  $1 + F$  auf  $\tau$  ist die Grundlage aller Experimente zur Bestimmung von  $q_0$  basierend auf dem Ansatz von *Drexhage*. Dieser veröffentlichte

Gelegentlich wird in der Literatur eine weitere Unterscheidung gemacht, die zu einer anderen Darstellung der Quanteneffizienz  $q$  führt. So kann die Platzierung eines elektrischen Dipols in der Nähe einer Metalloberfläche zur Kopplung des Nahfelds des Dipols an zusätzliche Moden wie etwa Oberflächenplasmonen (engl. *surface plasmon polaritons*, SPP) führen. Physikalisch lässt sich der daraus resultierende Zerfallskanal dem gewünschten Dipolübergang und damit der strahlenden Zerfallsrate  $\Gamma_s$  zuordnen. Aufgrund der Dissipation der Energie im Metall liefern diese Zerfälle allerdings keine potentiell aufsammlbaren Photonen. Mit geringer werdendem Abstand zum Metall wird  $\Gamma_s$  immer größer, jedoch können immer weniger Photonen detektiert werden, da die Nahfeldkopplung dominanter wird. Man spricht dabei auch von Fluoreszenzlöschung (engl. *fluorescence quenching*). In Abbildung 2.4 (a) ist die damit einhergehende Reduktion von  $\tau/\tau_0$  für das Experiment von *Drexhage* für sehr kleine Abstände gut zu erkennen. Die Datenpunkte der vier kleinsten Abstände werden vom verwendeten Modell nicht mehr gut beschrieben, da *Drexhage* keine Nahfeldkopplung berücksichtigt hatte. Zusammenfassend ist daher darauf zu achten, dass die reine Erhöhung der strahlenden Zerfallsrate allein nicht ausschlaggebend ist für eine effiziente nanophotonische Struktur. Gelegentlich wird daher noch eine weitere Differenzierung über das Verhältnis von strahlender Emission über das Nahfeld zu strahlender Emission über das Fernfeld getroffen und die Quanteneffizienz darüber definiert [170]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichten wir an dieser Stelle jedoch explizit auf eine Neudefinition von  $q$  und widmen uns stattdessen der Definition der Sammeleffizienz  $\eta$ , die implizit auch eine unerwünschte Nahfeldkopplung berücksichtigt.



**Abbildung 2.4:** (a) Messung von *Drexhage*, bei der eine gedämpfte Oszillation der Änderung der Lebensdauer in Abhängigkeit des Abstands zum Silberspiegel beobachtet werden kann (Punkte). Ein Modell unter der Annahme von  $q_0 = 0,7$  beschreibt den gemessenen Verlauf in guter Übereinstimmung (Linie). Reproduziert aus [168] mit Genehmigung von *Elsevier*. (b) Karte mit gemessenen Lebensdauern  $\tau$  des Systems von *Radko et al.* zur Bestimmung von  $q_0$  für NV-Zentren in Diamant. Im Zentrum der konzentrischen Kreise ist der Kontaktpunkt einer reflektierend beschichteten Sphäre auf der Diamantprobe. Ähnlich wie bei *Drexhage* ergeben sich so unterschiedliche Lebensdauern der NV-Zentren in Abhängigkeit des Abstands zur Oberfläche der Sphäre, womit über ein entsprechendes Modell  $q_0$  bestimmt werden kann. Im hiesigen Fall wurden Werte für  $q_0$  zwischen 0,7 und 0,82 ermittelt. Reproduziert aus [169] mit Genehmigung von *Optica Publishing Group*.

### 2.2.2 Sammeleffizienz und Sammelfaktor



**Abbildung 2.5:** Der als Dipol dargestellte Emittor ist in einer nanophotonischen Struktur platziert. Ein Teil seiner Emission kann mit einer geeigneten Optik mit endlicher numerischer Apertur aufgeammelt werden.

Eine auf einer nanophotonischen Struktur aufbauende optische Antenne, deren Einfluss auf die zeitliche Emissionscharakteristik wir im vorherigen Abschnitt beschrieben haben, wird üblicherweise dahingehend konzipiert, dass die emittierten Photonen in einen schmalen Raumbereich kanalisiert werden, ähnlich der Richtwirkung einer klassischen Antenne. Dieser Raumbereich kann folglich durch eine komplementäre Sammeloptik, beispielsweise durch ein Mikroskopobjektiv, eine einzelne Linse oder auch durch die Facette einer Glasfaser aufgeammelt werden. All diese technischen Möglichkeiten zum Aufsammeln der Photonen lassen sich über ihre numerische Apertur  $NA$  charakterisieren. In Abbildung 2.5 ist dies anhand einer exemplarisch gewählten Situation erklärt. Die nanophotonische Struktur ähnelt in diesem Fall einer Festkörperimmersionslinse. Die  $NA$  der Sammeloptik, in diesem Beispiel als Mikroskopobjektiv

dargestellt, legt über die definierende Gleichung (2.12) den eingezeichneten Halbwinkel  $\vartheta_{NA}$  fest, bis zu dem das Objektiv die in seine Richtung emittierten Photonen des Emittors aufsammeln kann. Ein mögliches Immersionsmedium (Öl, Wasser, Luft, etc.) kann über dessen Brechungsindex  $n$  berücksichtigt werden.

$$NA = n \cdot \sin(\vartheta_{NA}) \quad (2.12)$$

Die Effizienz einer nanophotonischen Struktur ist also von der  $NA$  der Sammeloptik abhängig. Für verschiedene Sammeloptiken ergeben sich daher im Allgemeinen auch verschiedene Parameter der Strukturen, die zu einem bestmöglichen Ergebnis führen. Eine nanophotonische Struktur, die als optische Antenne wirken soll, sollte daher eine gezielte Erhöhung von  $\Gamma_s$  durch eine Kopplung an räumliche Moden, die von der gegebenen Sammeloptik aufgeammelt werden können, bewirken. Eine mögliche Größe, um diese Anforderung zu quantifizieren, ist die Sammeleffizienz  $\eta$ .

#### Gepulste Anregung: Sammeleffizienz

Wie in Abschnitt 2.2 hergeleitet entspricht  $\Gamma_s$  der Zerfallsrate des angeregten Zustands über eine Kopplung des Dipolmoments an die räumlichen Moden des Vakuumfelds in der entsprechenden inhomogenen Umgebung. Ein Teil dieser räumlichen Moden wird von der Sammeloptik aufgeammelt werden können, die entsprechende Zerfallsrate über diese räumlichen Moden bezeichnen wir als  $\Gamma_{NA}$ .

Die Sammeleffizienz  $\eta$  definieren wir folglich als das Verhältnis beider Raten.

$$\eta := \frac{\Gamma_{\text{NA}}}{\Gamma_{\text{s}}} \quad (2.13)$$

Eine optische Antenne kann durch ihre Richtwirkung im Idealfall  $\Gamma_{\text{NA}} = \Gamma_{\text{s}}$  und damit  $\eta = 1$  erreichen. Mit Gleichung (2.8) kann  $\eta$  für eine gegebene Struktur klassisch berechnet werden. Das Produkt aus Sammeleffizienz  $\eta$  und Quanteneffizienz  $q$  ist damit ein geeignetes Maß für die Helligkeit einer Einzelphotonenquelle unter gepulster Anregung: Laserpulse mit einem festen zeitlichen Abstand  $T$  definieren den Zeitpunkt der Anregung und damit den Beginn des statistischen Prozesses der spontanen Emission, wie zu Beginn des Kapitels erläutert. Unter der idealisierten Annahme, dass der Laserpuls den Emittor sicher anregt, kann mit der Rate der Anregungen  $R = T^{-1}$  direkt ein Ausdruck für die Emissionsrate  $N$  und damit über Gleichung (2.1) auch für die Zählrate  $I$  angegeben werden.

$$N = R \cdot q \Rightarrow I = R \cdot q \cdot \eta \quad (2.14)$$

Bei gepulster Anregung mit  $T \gg \tau$  garantieren  $q = 1$  und  $\eta = 1$  das sukzessive Aufsammeln einzelner Photonen im zeitlichen Abstand  $T$ , also mit der Zählrate  $I = R$ , was einer maximal deterministischen Einzelphotonenquelle entspricht.

Allerdings gibt es auch Szenarien, in denen allein die Detektion bzw. das Ausbleiben von Photonen Informationen über den Quantenzustand des Emittors gibt, so zum Beispiel bei der Quantensensorik mit einzelnen NV-Zentren. Hier skaliert die Sensitivität auf ein Magnetfeld mit der absoluten Zahl an detektierbaren Photonen des NV-Zentrums pro Sekunde [171], also der Zählrate  $I$ . Ein noch pragmatischeres Beispiel ist die Grundlagenforschung: Die Charakterisierung eines einzelnen Farbzentrums basiert im Wesentlichen darauf, möglichst viele Photonen des Farbzentrums aufzusammeln um damit beispielsweise das Emissionsspektrum messen zu können. Im bisher ausschließlich skizzierten Szenario gepulster Anregung kann die Zählrate  $I$  einer gegebenen Einzelphotonenquelle nur durch eine Steigerung von  $R$  weiter erhöht werden. Dies gilt jedoch nur, solange die Zeit  $T$  zwischen zwei Anregungen deutlich länger ist als die Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustands. Der Übergang zu einer noch höheren Repetitionsrate, entsprechend  $T \ll \tau$  kann daher als Übergang von gepulster zu kontinuierlicher Anregung gesehen werden, bringt aber keinen Mehrertrag an Photonen, da  $\tau$  die erreichbare Emissionsrate fundamental limitiert. Was durch  $q \cdot \eta$  also nur unzureichend berücksichtigt wird, ist eine mögliche Änderung von  $\tau$  durch eine nanophotonische Struktur. In einem exemplarischen Extremfall mit  $q = 1$ ,  $\eta = 1$  und  $1 + F \ll 1$  kann zwar nach jeder Anregung ein Photon aufgesammelt werden, allerdings wäre die damit maximal erreichbare Emissionsrate sehr gering. Eine Einzelphotonenquelle mit  $q = 1$  und  $\eta = 1$  kann daher als deterministisch bezeichnet werden, was die Erzeugung einzelner Photonen betrifft, würde aber nicht zwangsläufig einer hohen Helligkeit im Sinne einer hohen Zählrate unter kontinuierlicher Anregung entsprechen. Daher müssen wir explizit zwischen gepulster und kontinuierlicher Anregung unterscheiden, was uns zum Sammelfaktor als ein geeignetes Maß für die Helligkeit einer Einzelphotonenquelle unter kontinuierlicher Anregung führt.

**Kontinuierliche Anregung: Sammelfaktor**

Die maximal mögliche Zählrate wird statistisch für  $R = \tau^{-1}$  erreicht, da die Lebensdauer des angeregten Zustands die Wiederholrate der zyklischen Anregung des Emitters fundamental limitiert. Aus Gleichung (2.14) ergibt sich dann:

$$I_{\max} = \tau^{-1} \cdot q \cdot \eta \equiv \Gamma_{\text{NA}} \quad (2.15)$$

Für die Optimierung einer Einzelphotonenquelle hinsichtlich einer maximalen Zählrate ist daher im Übergang zur kontinuierlichen Anregung einzig  $\Gamma_{\text{NA}}$  entscheidend. Da wir klassisch nur die Verhältnisse der Zerfallsraten berechnen können, definieren wir den Sammelfaktor  $\xi$  wie folgt:

$$\xi := \frac{\Gamma_{\text{NA}}}{\Gamma_s^0} = \eta \cdot (1 + F) \quad (2.16)$$

Da die homogene Rate  $\Gamma_s^0$  für einen gegebenen Emitter konstant ist, misst  $\xi$  effektiv  $\Gamma_{\text{NA}}$  und ist somit, im Gegensatz zu  $q \cdot \eta$ , nicht nach oben beschränkt. Die Optimierung einer optischen Antenne hinsichtlich  $\xi$  entspricht einer Maximierung der erreichbaren Zählrate unter kontinuierlicher Anregung. Eine kontinuierliche Anregung lässt sich experimentell durch die auch in dieser Arbeit verwendete nicht-resonante Anregung mit einem Dauerstrichlaser (engl. *continuous wave*, kurz cw-Laser) ausreichender Leistung realisieren. Da  $\xi$  auch als Produkt aus  $\eta$  und  $1 + F$  geschrieben werden kann, kann eine solche Optimierung auch auf einen Kompromiss mit  $\eta < 1$  und  $1 + F > 1$  hinauslaufen. Eine bezüglich  $\xi$  optimierte optische Antenne muss daher nicht zwangsläufig auch deterministisch auf jede Anregung ein einzelnes Photon emittieren, liefert jedoch die maximal mögliche Rate an einzelnen Photonen pro Sekunde.

Gleichzeitig hat der Übergang von gepulster Anregung zu kontinuierlicher Anregung für viele Festkörperemitter weitreichende Implikationen, die im bisherigen Kontext nicht berücksichtigt worden sind. Für gepulste Anregung mit  $T \gg \tau$  sind  $q$  und  $\eta$  als Wahrscheinlichkeiten interpretierbar: Erstere, dass nach Anregung auch ein Photon spontan emittiert wird, Letztere, dass das emittierte Photon aufgesammelt werden kann. Bisher wurde davon ausgegangen, dass zwischen zwei Anregungen genügend Zeit bleibt, sodass der Emitter vor der nächsten Anregung in den Grundzustand relaxieren kann. Für die Berechnung der Zählrate ist dann nur von Bedeutung, ob der Pfad des nicht-strahlenden Zerfalls begangen wird oder nicht und ob ein emittiertes Photon aufgesammelt wird oder nicht. Die getroffenen Definitionen von  $q$  und  $\eta$  als eben diese Wahrscheinlichkeiten sind daher für gepulste Anregung sinnvoll. Eine kontinuierliche Anregung führt jedoch im Gegensatz dazu zu einer stationären Besetzungswahrscheinlichkeit der beteiligten Zustände. Für ein Zwei-Niveau-System, wie zu Beginn des Kapitels in Abbildung 2.1 skizziert, konvergiert die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands aufgrund der für Farbzentren in Diamant häufig verwendeten nicht-resonanten Anregung für hohe Leistungen gegen 1, der Emitter kann damit potentiell einzelne Photonen mit maximaler Rate  $I_{\max}$  erzeugen. Insbesondere für Farbzentren in Diamant sind jedoch mehrere Zerfallspfade vom angeregten Zustand in den Grundzustand denkbar, beispielsweise über die Passage eines dritten Zustands. Dieser wird auch als Lagerzustand (engl.



*shelving state*) bezeichnet, da er eine endliche Lebensdauer besitzt. Für ein solches explizites Drei-Niveau-System induziert der mögliche Zerfall des angeregten Zustands in den langlebigen dritten Zustand eine reduzierte Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands. Damit wird die maximale Emissionsrate unter kontinuierlicher Anregung zusätzlich durch die Besetzung des Lagerzustands limitiert, währenddessen das System keine Photonen emittieren kann. Die Herleitung eines Ratengleichungsmodells für ein entsprechendes Drei-Niveau-System werden wir in Kapitel 3.3 im Detail besprechen. Dabei zeigen wir ebenfalls, dass  $\xi$  in diesem Limit auch bei einem vorhandenen Lagerzustand die ideale Größe ist, um die Helligkeit unter kontinuierlicher Anregung zu quantifizieren. Für gepulste Anregung spielt der Lagerzustand indes keine Rolle, sofern die Zeit zwischen zwei Anregungspulsen länger ist als die längste Relaxationszeit in den Grundzustand. Der Zerfall in den Lagerzustand wird dann als nicht-strahlender Zerfall weiterhin mit der Quanteneffizienz berücksichtigt.

Damit haben wir in diesem Kapitel die Grundlagen für die Bewertung der Effizienz einer optischen Antenne eingeführt. Die optische Antenne wird dabei über eine nanophotonische Struktur realisiert, die ihrerseits eine inhomogene dielektrische Umgebung des Emitters einführt. Eine solche Umgebung kann die strahlende Zerfallsrate des Emitters erhöhen, was einen positiven Einfluss auf alle drei Kernanforderungen an eine Einzelphotonenquelle - Ununterscheidbarkeit, Reinheit und Helligkeit - zur Folge haben kann. Darauf aufbauend haben wir die Quanteneffizienz  $q$  und die Sammeleffizienz  $\eta$  eingeführt, womit bereits ein Ausdruck für die erwartbare Emissionsrate  $N$  bzw. Zählrate  $I$  einer Einzelphotonenquelle unter gepulster Anregung angegeben werden kann. Im Limit einer kontinuierlichen Anregung kann ferner auch die maximale Zählrate  $I_{\max}$  berechnet werden, was auf den Sammelfaktor  $\xi$  als alternatives Maß für die Helligkeit führt. Die Berechnung von  $\eta$  und  $\xi$  erfordert keine absoluten Raten, sondern ausschließlich deren Verhältnisse. Über Gleichung (2.8) reduziert sich die Modellierung der Wirkung einer nanophotonischen Struktur auf die rein klassische Berechnung elektromagnetischer Leistungen. Damit haben wir die theoretischen Grundlagen für die Modellierung des Einflusses einer nanophotonischen Struktur auf darin enthaltene, durch elektrische Dipole beschreibbare Emmitter hergeleitet. Abschließend sei angemerkt, dass wir den Fokus bisher vollständig auf die Auskopplung des Lichts bezogen haben, sprich bis zu welchem Grad das emittierte Licht auch aufgesammelt werden kann. Wie wir anhand der in dieser Arbeit implementierten optischen Antenne in Kapitel 6 im Detail besprechen werden, bewirkt die Symmetrie der Maxwell-Gleichungen unter Zeitumkehr die in der Definition der optischen Antenne in Kapitel 1 geforderte Reziprozität [148]: Eine verbesserte Auskopplung der emittierten Photonen bewirkt im Umkehrschluss auch eine verbesserte optische Anregung des Emitters. Somit verbessert eine optische Antenne auch die Anregungseffizienz, sodass eine geringe Anregungsleistung bzw. Pulsenergie nötig ist, um den Emmitter anzuregen.



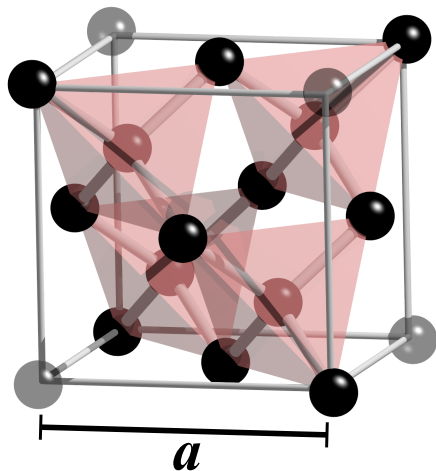
## 3 | Farbzentren in Diamant: Bausteine für Quantentechnologien

Wir beginnen dieses Kapitel mit einem Überblick über die wichtigsten Eigenschaften von Diamant, gefolgt von einer kurzen Erläuterung der synthetischen Herstellung. Auf diesen Grundlagen aufbauend können die Eigenschaften natürlich vorkommender und künstlich erzeugter Punktdefekte im Diamantgitter besprochen werden, zu denen auch Farbzentren gezählt werden. Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Farbzentren ermöglichen in vielen Fällen sowohl deren Verwendung als Einzelphotonenquelle als auch als stationäres Qubit aufgrund eines intrinsischen Elektronenspins. Das prominenteste Farbzentrum in Diamant ist das 1976 erstmals im Detail untersuchte NV-Zentrum [172], das in der Folge in zahlreichen Konzeptstudien als vielseitiges System zur Verwendung in der Quantensensorik und Quantenkommunikation identifiziert wurde [60, 62, 70, 173, 174]. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der vergleichsweise neuen Gruppe der G4V-Zentren, die aus einer Fehlstelle und einem Fremdatom aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems bestehen [54]. Gegenüber dem NV-Zentrum kann der prominenteste Vertreter dieser Farbzentren, das SiV-Zentrum [71, 175], mit einigen vorteilhaften spektralen Eigenschaften aufwarten [75, 77, 82]. Darauf aufbauend hat sich in jüngster Zeit eine erhöhte Forschungsaktivität in Richtung des GeV-Zentrums [86, 90, 176, 177] und des SnV-Zentrums [57, 87, 91, 92, 94, 178] ergeben. Letzteres wird auch in dieser Arbeit aufgrund seiner vergleichsweise hohen Emissionsrate unter nicht-resonanter Anregung bei Raumtemperatur systematisch untersucht und daher in diesem Kapitel im Detail besprochen. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Einführung eines Modells zur Beschreibung der Photophysik und der beobachteten Ladungszustandsstabilität, das als Grundlage zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse in den Kapiteln 5 und 6 dient.

### 3.1 Diamant als Wirtsmaterial für Quantenemitter

Diamant ist eine kristalline Modifikation des Kohlenstoffs. Mit einer Härte von 10 auf der Skala nach Friedrich Mohs ist er eines der härtesten bekannten Materialien. Gleichzeitig weist Diamant eine fünfmal höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer auf. Diese beiden prominenten Eigenschaften lassen sich mit der zugrundeliegenden kristallographischen Struktur erklären: Diamant bildet ein kubisch-flächenzentriertes Gitter der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (Raumgruppen-Nr. 227) aus [179]. Zwei Kohlenstoffatome bei den Koordinaten  $(0,0,0)$  und  $(a/4, a/4, a/4)$  bilden die primitive Basis des Gitters mit der Gitterkonstante  $a = 3,567 \text{ \AA}$  [180]. Jedes Kohlenstoffatom im Diamantgitter bindet kovalent zu seinen

vier nächsten Nachbaratomen und liegt daher in einem  $sp^3$ -Hybridzustand vor. Eine direkte Folge ist die tetraedrische Anordnung der Kohlenstoffatome, die in Abbildung 3.1 rot hervorgehoben ist, vergleichbar derer im Methanmolekül. Diese starken kovalenten Bindungen sind die Ursache der hohen Wärmeleitfähigkeit und Härte von Diamanten.



**Abbildung 3.1:** Kristallstruktur von Diamant mit Gitterkonstante  $a$  und tetraedrischer Anordnung der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome.

Bei  $T = 0\text{K}$  sind die Bindungen vollständig gesättigt, wodurch das Valenzband vollständig besetzt und das Leitungsband vollständig unbesetzt ist. Für  $T > 0\text{K}$  weicht diese strikte Verteilung auf, aufgrund der großen indirekten Bandlücke von  $5,47\text{eV}$  bleibt reiner Diamant bei Raumtemperatur jedoch weiterhin ein hervorragender elektrischer Isolator [180]. Die bereits erwähnte Wärmeleitfähigkeit ist daher überwiegend auf Phononen zurückzuführen, die Debye-Temperatur von Diamant beträgt  $1860\text{K}$ . Aufgrund der mehrheitlich auch bei Raumtemperatur gesättigten kovalenten Bindungen ist Diamant bei Standardbedingungen chemisch inert, was seine intensive Reinigung mit einer breiten Palette an chemischen Prozessen ermöglicht, wovon einige in Kapitel 4 erläutert werden. Gleichzeitig impliziert die große Bandlücke ein breites Fenster optischer Transparenz, das be-

ginnend mit der Bandkante im ultravioletten Teil des Spektrums ( $227\text{nm}$ ) bis in den nahen infraroten Spektralbereich hineinreicht [181]. Eine Messung des Absorptionskoeffizienten an einem synthetisch hergestellten Diamanten ergibt einen Wert von rund  $0,1\text{cm}^{-1}$  bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$ , der hauptsächlich auf Verunreinigungen durch substitutionellen Stickstoff zurückzuführen ist [182]. Die abgeschätzte Stickstoffkonzentration des in dieser exemplarisch referenzierten Messung verwendeten Diamanten liegt mit  $[N]_s^0 = (100 \pm 20)\text{ppb}$  (engl. *parts per billion*, Teile pro Milliarde) einen Faktor 20 über der heute spezifizierten maximalen Stickstoffkonzentration von hochreinen, kommerziell verfügbaren synthetischen Diamanten (*Element Six Electronic Grade Quality*,  $[N]_s^0 < 5\text{ppb}$  [183]), womit sich für diese eine obere Grenze des Absorptionskoeffizienten von  $0,005\text{cm}^{-1}$  abschätzen lässt. Glas<sup>1</sup> besitzt einen Absorptionskoeffizienten in derselben Größenordnung. Diese geringe, mit Glas vergleichbare Absorption über einen weiten Spektralbereich prädestiniert hochreine Diamanten für Anwendungen in der QIT, bei denen einzelne Photonen mit möglichst geringen Verlusten transportiert werden müssen.

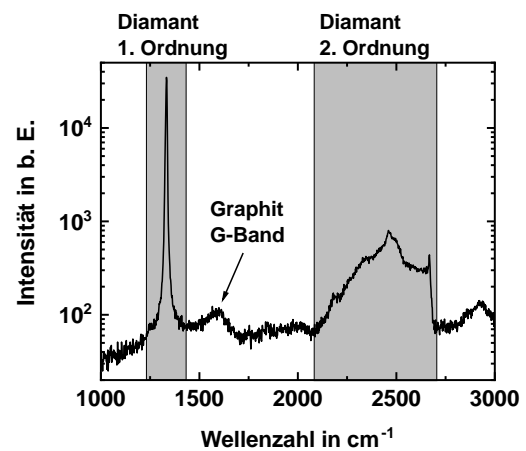
Im Gegensatz zur mit Glas vergleichbaren Absorption besitzt Diamant eine wesentlich stärkere Dispersion im sichtbaren Spektralbereich. Mit einem Brechungsindex von  $n = 2,415$  und einer Dispersion von  $dn/d\lambda_0 = -71\text{nm}^{-1}$  bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  [183] übertrifft Diamant Glas deutlich mit  $n = 1,52$  und  $dn/d\lambda_0 = -36\text{nm}^{-1}$  [184]. Zu kürzeren Wellenlängen hin steigt die Dispersion merklich an, wodurch sich das charakteristische Feuer eines Diamanten im facettenreichen Brillantschliff erklärt. Der hohe Brechungsindex

<sup>1</sup>Beispiel: Schott BK7 Glas [184]

von Diamant birgt gleichzeitig eine der zentralen Herausforderungen, die diese Arbeit motivieren: Aufgrund des hohen Kontrasts zum Brechungsindex von Luft wird ein effizienter Transfer von Licht aus, aber auch in den Diamanten erschwert. Die Fresnel-Reflektivität an einer Diamant-Luft-Grenzfläche beträgt bereits bei senkrechtem Einfall  $R = 17\%$  für  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  und ist damit rund viermal so stark als an einer Glas-Luft-Grenzfläche. In Richtung Diamant zu Luft sorgt zusätzlich die totale interne Reflexion für einen vollständigen Einschluss des Lichts im Diamanten für Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels. Die konkrete Nutzbarkeit von Diamanten als Wirtsmaterial für Quantenemitter ist daher ohne eine Möglichkeit zur effizienten Auskopplung des Lichts stark eingeschränkt.

Obwohl Diamant eine wesentlich stärkere Dispersion besitzt, ist er aufgrund seiner vergleichbaren Absorption für das ungeübte Auge nicht von Glas zu unterscheiden. Die eindeutige Identifizierung eines Diamanten ermöglicht u.a. die Stokes-Raman-Streuung. Raman-Spektroskopie an einem Diamanten mit einem schmalbandigen Laser liefert in erster Ordnung eine charakteristische Linie im Raman-Spektrum bei einer Rot-Verschiebung des Anregungslichtes von  $1332\text{cm}^{-1}$  mit einer Breite<sup>2</sup> von etwa  $1,2\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur [185]. Das Spektrum der zweiten Ordnung ist wesentlich komplexer und zeigt ein Maximum bei etwa  $2467\text{cm}^{-1}$ , gefolgt von einem abrupten Abfall bei  $2667\text{cm}^{-1}$  [185]. Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch ein Spektrum eines im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Diamanten, in dem beide Ordnungen sichtbar sind. Eine etwaige Graphitisierung kann abhängig von der Sensitivität des Messaufbaus ebenfalls spektroskopisch nachgewiesen werden, da Graphit bzw. amorpher Kohlenstoff Raman-Linien bei  $1345\text{cm}^{-1}$  ( $250\text{cm}^{-1}$  FWHM, D-Band) und  $1520\text{cm}^{-1}$  bis  $1580\text{cm}^{-1}$  ( $100\text{cm}^{-1}$  FWHM, G-Band) zeigt [186].

Wie bereits erläutert sind Diamanten unter Standardbedingungen jedoch faktisch stabil und zeigen auch über längere Zeiträume hinweg keine Degradierung in Form einer Oxidation oder Graphitisierung. Unter Ausschluss von Sauerstoff ist eine Graphitisierung der Oberfläche erst bei etwa  $1200^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  messbar, oberhalb von  $2000^\circ\text{C}$  findet eine vollständige Graphitisierung statt [187–190]. Die Rate der Graphitisierung ist abhängig von der kristallographischen Oberfläche, sie erfolgt an  $\{100\}$ -Oberflächen und  $\{111\}$ -Oberflächen wesentlich langsamer als an  $\{110\}$ -Oberflächen [191, 192]. Unabhängig von der kristallographischen Oberfläche kann eine Erhitzung von Diamant auf Temperaturen über  $1500^\circ\text{C}$  ohne eine signifikante Graphitisierung nur bei höheren Drücken



**Abbildung 3.2:** Gemessenes Raman-Spektrum eines Diamanten. Neben der dominanten 1. Ordnung und der schwächeren 2. Ordnung ist auch eine schwache Signatur von Graphit messbar. Man beachte dabei die logarithmische Skalierung der Ordinaten.

<sup>2</sup>FWHM, engl. *full width half maximum*, Halbwertsbreite

erreicht werden [190, 193], die den Arbeitspunkt im Phasendiagramm des Kohlenstoffs von Graphit in Richtung Diamant verschieben, vergleiche Abbildung 3.3. Hierbei ist anzumerken, dass sich die genannten Temperaturen auf eine Graphitisierung ausgehend von der Oberfläche des Diamanten beziehen. Graphitisierungen können jedoch auch tief im Diamantgitter ihren Ursprung nehmen, vorzugsweise an ausgedehnten Defekten oder auch ausgehend von Einschlüssen [194].

An Luft können Diamanten nur geringfügig ohne irreversible Veränderungen erhitzt werden. Bereits ab etwa 500 °C setzt eine signifikante Oxidation der Oberfläche unter Bildung von CO und CO<sub>2</sub> ein, die mit steigender Temperatur und ausreichendem Sauerstoffangebot zunimmt und letztlich zu einer vollständigen Verbrennung führt [195]. Beide hier genannten Prozesse, Graphitisierung und Oxidation, können im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Fabrikationsprozesse stattfinden und die Oberflächenchemie des Diamanten signifikant beeinflussen, worauf wir in Kapitel 5 im Detail eingehen werden.

Zusammengefasst sind Diamanten bei Standardbedingungen thermodynamisch und chemisch stabil und zeigen auch auf langen Zeitskalen keine Graphitisierung, Oxidation oder sonstige Degradierung. Zusammen mit ihrer hohen optischen Transparenz eignen sie sich daher vorzüglich als robustes Wirtsmaterial für Quantenemitter, sofern eine Möglichkeit zur effizienten Auskopplung der Emission gefunden wird. Eine skalierbare Anwendung in der QIT setzt ferner voraus, dass Diamanten im industriellen Maßstab mit einer reproduzierbar hohen Reinheit und Kristallqualität hergestellt werden können, was eine synthetische Herstellung unabdingbar macht.

#### 3.1.1 Synthetische Herstellung

Auch fernab der Verwendbarkeit in der QIT ist Diamant im Zuge der wirtschaftlichen Entwicklung der letzten Jahrzehnte zu einem bedeutenden Industriewerkstoff geworden. Die hohe Nachfrage bedarf eines Angebots, das nicht durch Bergbau gedeckt werden kann. Laut der britischen Firma *Element Six*, von der auch die in dieser Arbeit verwendeten Diamanten bezogen werden, liegt der aktuelle Bedarf an synthetisch hergestellten Diamanten bei 800 Tonnen pro Jahr [183]. In starkem Kontrast dazu werden jährlich nur etwa 30 Tonnen natürliche Diamanten pro Jahr weltweit gefördert, mit drastisch sinkender Prognose für die kommenden Jahre [196]. Dieser Vergleich verdeutlicht die Bedeutung der Diamantsynthese als aufsteigenden Wirtschaftszweig nicht erst seit Beginn der zweiten Quantenrevolution.

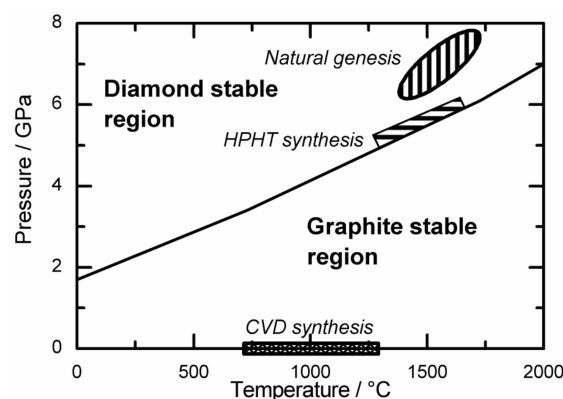
Faktisch ist Diamant wie im letzten Abschnitt erläutert bei Standardbedingungen stabil und vollführt daher keinen spontanen Phasenübergang zu Graphit. Im Umkehrschluss kristallisiert gediegener Kohlenstoff bzw. Graphit unter Standardbedingungen jedoch ebenfalls nicht spontan zu Diamant. Die für letzteren Prozess benötigten hohen Drücke und Temperaturen sind auch tief in der Erdkruste nicht zu finden. Es wird daher angenommen, dass natürliche Diamanten in Tiefen von rund 200 km entstehen, wo Drücke von 7 GPa bis 8 GPa und Temperaturen von 1400 °C bis 1600 °C herrschen [197, 198]. Erst bei diesen Bedingungen ist Diamant tatsächlich die thermodynamisch stabile Modifika-

tion des Kohlenstoffs, wie in Abbildung 3.3 eingezeichnet (*natural genesis*). Neben der offensichtlichen Tatsache, dass Größe und Form von in der Natur gefundenen Diamanten unvorhersehbar sind, unterscheiden sich natürliche Diamanten auch in ihrer chemischen Reinheit erheblich voneinander. Anschaulich äußern sich diese Unreinheiten in der breiten Palette an Färbungen, mit denen natürliche Diamanten gefunden werden. Es ist daher nahezu unmöglich, hochreine und gegebenenfalls sogar vergleichbare Diamanten aus natürlichen Quellen zu gewinnen.

Ein intuitiver Weg zur Bereitstellung einer kontinuierlichen Versorgung an vergleichbaren Diamanten ist es daher, die natürliche Genese im Labor unter kontrollierbaren und damit reproduzierbaren Bedingungen nachzustellen. Die erste erfolgreiche Durchführung dieser als HPHT-Verfahren (engl. *high pressure high temperature*) bezeichneten Darstellung wurde 1955 vom US-amerikanischen Konzern *General Electric* gemeldet [199]. Durch den Einsatz von Katalysatoren wie Eisen, Nickel oder Cobalt kann die notwendige Temperatur im Vergleich zur natürlichen Entstehung reduziert werden, was die Synthese technisch erheblich erleichtert (*HPHT synthesis* in Abbildung 3.3) [200]. Allerdings können diese Metalle im Verlauf des Wachstums auch als Einschlüsse in das Diamantgitter eingebaut

werden, was die Reinheit der so erzeugten Diamanten reduziert. Hinzu kommt, dass Katalysatoren den üblicherweise unerwünschten Einbau von Stickstoff in das Diamantgitter während der Synthese fördern. Um dies zu vermeiden können weitere Zusätze wie Aluminium- oder Titanverbindungen beigemischt werden, wodurch die Stickstoffkonzentration in Experimenten bereits auf unterhalb von 100 ppb reduziert werden konnte [201–203]. Letztlich kommt die HPHT-Synthese jedoch nicht ohne diese Palette an Fremdatomen und damit potentiellen Verunreinigungen aus.

Als alternatives Syntheseverfahren, mit dem vergleichsweise reine Diamanten erzeugt werden können, hat sich die chemische Gasphasenabscheidung etabliert (engl. *chemical vapour deposition*, CVD-Verfahren). Hierbei wird der Diamant aus einer kohlenstoffhaltigen Gasphase Schicht für Schicht auf ein Substrat abgeschieden. Im Gegensatz zum HPHT-Verfahren geschieht dies unter Bedingungen, die thermodynamisch kein Diamantwachstum erlauben, vergleiche Abbildung 3.3 (*CVD synthesis*). Die Synthese von Diamanten im CVD-Verfahren ist daher als chemischer Prozess zu verstehen [204], bei dem geringe Mengen eines kohlenstoffhaltigen Gases zusammen mit vergleichsweise großen Mengen molekularem Wasserstoffgas in eine Reaktionskammer eingebracht werden. Als



**Abbildung 3.3:** Darstellung eines für die Diamantsynthese relevanten Ausschnitts des Phasendiagramms von Kohlenstoff. Deutlich zu erkennen ist die exponierte Lage der CVD-Synthese, die daher im Gegensatz zur natürlichen Genese und der HPHT-Synthese als chemischer denn als thermodynamischer Prozess zu verstehen ist. Reproduziert aus [197] mit Genehmigung von *IOP Publishing*.

kohlenstoffhaltige Gase dienen üblicherweise Alkane, allen voran Methan [205]. Die Gase werden in der Kammer durch eine Energiequelle dissoziiert. Das kohlenstoffhaltige Gas liefert die Kohlenstoffatome zum Aufbau einer Schicht auf dem Substrat. Die entscheidende Rolle zum selektiven Wachstum von Diamant kommt den Wasserstoffradikalen zu. Diese reagieren wesentlich stärker mit den nicht  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, unter Entfernung dieser aus der abgeschiedenen Schicht. Letztlich bilden sich dadurch Schichten aus ausschließlich  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die kovalente Bindungen mit ihren Nachbaratomen eingehen und damit das Diamantgitter Schicht für Schicht aufbauen. In der technischen Umsetzung beeinflussen unter anderem die genaue Wahl der Reaktionsgase und deren Konzentrationen den Prozess erheblich. Auch die Wahl der Energiequelle und der Substrattemperatur wird als entscheidend angesehen, um ein möglichst homogenes Wachstum zu erreichen [205].

Da die Schicht auf ein bereits vorhandenes Substrat abgeschieden wird, ist die genaue Wahl dieses Substrats ausschlaggebend für die kristallographische Qualität des aufgewachsenen Diamanten. Mit einem Diamanten als Substrat führt der CVD-Prozess zu einem homoepitaktischen Kristallwachstum. Ist dieses Diamantsubstrat kristallographisch möglichst defektarm, können einkristalline Schichten mit potentiell ebenfalls hoher kristallographischer Qualität erzeugt werden. Davon zu unterscheiden ist das heteroepitaktische Wachstum, etwa durch die Wahl von einkristallinem Silizium als Substrat. Dieses besitzt dieselbe Gitterstruktur wie Diamant, aber eine um 52% größere Gitterkonstante, weshalb eine auf Silizium gewachsene Diamantschicht in der Regel starke Verspannungen des Kristallgitters zeigt. Die Verwendung eines Substrats verschieden von Diamant hat jedoch den Vorteil, dass eine Separierung des gewachsenen Diamanten und des Substrats mit nasschemischen Verfahren aufgrund der chemischen Unempfindlichkeit von Diamant technisch vergleichsweise einfach durchführbar ist. Um diesen Vorteil ausnutzen zu können, werden heute komplexere Substrate verwendet, die die Fehlanpassung der Gitterkonstanten auf ein Minimum reduzieren und somit die Vorteile der Heteroepitaxie mit denen der Homoepitaxie vereinen. So besitzt Iridium eine Gitterkonstante von  $3,83 \text{ \AA}$ , entsprechend einer Abweichung von nur 7% zu Diamant. Durch eine Kombination mehrerer Schichten mit Iridium als oberster Schicht des Substrats konnten *Schreck et al.* 2017 die Herstellung eines einkristallinen Diamantwafers mit einem Durchmesser von etwa 4 Zoll demonstrieren [206]. Die kristallographische Qualität der in diesem Verfahren heteroepitaktisch gewachsenen Diamantfilme kommt dabei bereits in die Nähe der mittels Homoepitaxie erreichbaren Werte [207].

Das HPHT- und das CVD-Verfahren unterscheiden sich somit essentiell voneinander. Da beim HPHT-Verfahren im thermodynamisch stabilen Regime von Diamant gearbeitet wird, können die resultierenden Diamanten eine hohe kristallographische Qualität aufweisen [208]. Für im CVD-Verfahren hergestellte Diamanten ist die Qualität in erheblichem Maße von den Parametern des Verfahrens abhängig. Jedoch lassen sich CVD-Diamanten wesentlich reiner herstellen, da zur CVD-Synthese nur eine Kohlenstoffquelle und Wasserstoffgas benötigt werden, wenngleich auch hier nie völlig ohne Verunreinigungen gearbeitet werden kann, wie anhand von spektroskopischen Messungen an CVD-Diamant in Kapitel 5 gezeigt wird.

## 3.2 Farbzentren in Diamant

Der Bedarf einer Methode zur reproduzierbaren Herstellung hochreiner Diamanten ist damit begründet, dass darin gezielt einzelne Farbzentren inkorporiert werden können. Farbzentren sind Defekte, die diskrete elektronische Niveaus in der Bandlücke des Wirtskristalls ausbilden, wodurch zusätzliche Absorptionslinien oder -banden entstehen. In ausreichend hoher Konzentration bewirken sie daher eine mit bloßem Auge sichtbare Färbung des Wirtskristalls. Im Gegenzug können einzelne Farbzentren ähnlich einem gefangenen Atom oder Molekül verwendet werden, um einzelne Photonen oder auch kohärente Superpositionszustände zu erzeugen. Es existieren hunderte bekannter Farbzentren in Diamant, wobei die Mehrheit auf einem oder mehreren Fremdatomen basiert [185]. Viele dieser Farbzentren lassen sich daher durch einen möglichst sauberen Syntheseprozess im Vorfeld ausschließen, was erneut die Bedeutung des im vorherigen Abschnitt besprochenen CVD-Verfahrens hervorhebt.

Eines der bekanntesten Farbzentren in Diamant ist jedoch die ungeladene Fehlstelle, die auch als GR1-Zentrum oder neutrale Vakanz bezeichnet wird [185, 209]. Als Defekt ohne Einbindung eines Fremdatoms ist dieses Farbzentrum auch in hochreinen Diamanten präsent und kann künstlich durch die Bestrahlung eines Diamanten mit Ionen oder Elektronen erzeugt werden. Bei der auch in dieser Arbeit verwendeten Ionenimplantation zum gezielten Einbringen einzelner Fremdatome in hochreine Diamanten werden daher auch Fehlstellen in großer Zahl erzeugt, wie in Kapitel 4.2 genauer ausgeführt wird. Bei Temperaturen oberhalb von 600 °C bis 800 °C werden einzelne Fehlstellen mobil und diffundieren durch das Gitter [210]. Dabei gelangen sie entweder an die Oberfläche, werden von anderen Defekten gebunden oder binden untereinander zu Doppel- oder Mehrfachvakanz, sog. Fehlstellenclustern, die auch bei höheren Temperaturen stabil sind [190]. Daher lassen sich in Diamanten, die auf über 800 °C erhitzt werden, üblicherweise keine GR1-Zentren mehr nachweisen, sofern sie nicht danach durch Bestrahlung neu erzeugt werden [185, 190, 211].

Bezüglich Fremdatomen ist substitutioneller Stickstoff einer der Hauptdefekte in CVD-Diamanten [212]. Da Stickstoff in der fünften Hauptgruppe des Periodensystems liegt, bildet er einen Donatorzustand innerhalb der Bandlücke aus, der etwa 1,7 eV bis 1,8 eV unterhalb des Leitungsbandminimums liegt [212–216]. Aufgrund des großen Abstands zum Leitungsband induziert eine hohe Stickstoffkonzentration zwar im Allgemeinen keine technisch nutzbare Volumenleitfähigkeit des Diamanten, legt jedoch als mutmaßlich dominante Dotierung in hochreinen CVD-Diamanten die Fermi-Energie fest [215–217]. Trifft eine bei erhöhten Temperaturen mobilisierte Fehlstelle auf ein Stickstoffatom, bildet sich mit endlicher Wahrscheinlichkeit ein NV-Zentrum. Da auch in dieser Arbeit alle Diamanten zur Erzeugung von SnV-Zentren auf über 600 °C erhitzt werden, ist das NV-Zentrum aufgrund der natürlichen Präsenz von Stickstoff und Fehlstellen in den verwendeten CVD-Diamanten nachweisbar. Auch deshalb zählt es zu den am besten erforschten Farbzentren im Hinblick auf seinen Einsatz in der QIT, weshalb wir im folgenden Abschnitt zunächst auf die für diese Arbeit besonders wichtigen spektroskopischen Eigenschaften des NV-Zentrums eingehen wollen.

### 3.2.1 Stickstoff-Fehlstellenzentrum

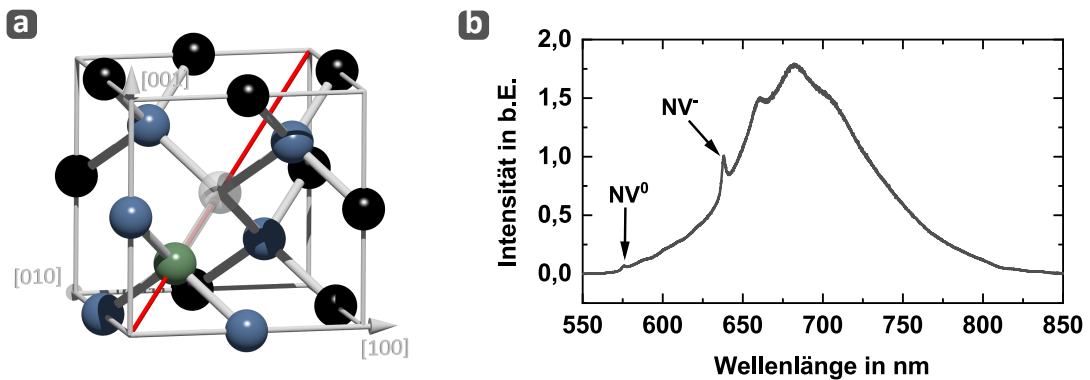
Das NV-Zentrum kann mehrere Ladungszustände annehmen [218], wovon der negative Ladungszustand ( $NV^-$ -Zentrum) für die QIT am bedeutendsten ist. Sofern ein Farbzentrum im Folgenden ohne Ladungszustand genannt wird, ist die zugehörige Eigenschaft unabhängig vom Ladungszustand. Mit der Entdeckung eines intrinsischen Elektronenspins, der bei Raumtemperatur initialisiert, manipuliert und ausgelesen werden kann, begann sich die Forschung an diesem Farbzentrum zu intensivieren [58]. Auf dem folglich immer besser werdenden Verständnis seiner Photophysik und Spindynamik aufbauend konnte das  $NV^-$ -Zentrum in der Folgezeit erfolgreich als Quelle ununterscheidbarer Photonen [59, 60], langlebiger Quantenspeicher [61, 64] und Baustein künftiger Quantennetzwerke [62, 63, 65] demonstriert werden. Auch die Eignung als Quantensensor für elektrische und magnetische Felder bei Standardbedingungen [66–70] ist besonders hervorzuheben, da für diese bereits die Kommerzialisierung gelungen ist (*QZabre Ltd.*, *Qnami AG*).

Das NV-Zentrum entsteht aus der Kombination eines Stickstoffatoms und einer Fehlstelle, die zwei nebeneinanderliegende Plätze im Diamantgitter einnehmen, skizziert in Abbildung 3.4 (a). Als Farbzentrum bildet es diskrete Zustände innerhalb der Bandlücke aus, die optisch adressiert werden können. Innerhalb dieser Arbeit soll zugunsten eines Überblicks über die spektralen Eigenschaften auf eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Struktur und damit verbundenen Spindynamik verzichtet werden, die bereits mannigfaltig in der Literatur beschrieben und diskutiert wurde [171, 174, 218–223].

Zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des  $NV^-$ -Zentrums besteht eine Energiedifferenz von 1,95 eV. Der angeregte Zustand kann strahlend und ohne Beteiligung von Phononen in den Grundzustand zerfallen, wodurch ein Photon bei der charakteristischen Null-Phononen-Linie (ZPL, engl. *zero phonon line*) mit einer Wellenlänge von 637 nm spontan emittiert wird. Im Gegensatz zu beispielsweise einem einzelnen Atom im Vakuum steht das Farbzentrum dabei in direkter Wechselwirkung mit seinem Wirtskristall. Diese Wechselwirkung wird unter dem Begriff der Elektron-Phonon-Kopplung zusammengefasst. Das NV-Zentrum zeigt eine vergleichsweise starke Elektron-Phonon-Kopplung, die sich dadurch äußert, dass der Zerfall über die ZPL sehr unwahrscheinlich ist. Wahrscheinlicher ist ein Zerfall des angeregten Zustands unter gleichzeitiger Erzeugung von Phononen, weshalb das emittierte Photon eine entsprechend geringere Energie aufweist. Rotverschoben zur ZPL findet sich daher das dominante phononische Seitenband des  $NV^-$ -Zentrums (PSB, engl. *phonon side band*), das sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen über 95 % der emittierten Photonen enthält. Damit bleibt der Debye-Waller-Faktor (DWF), der das Verhältnis aus Emission in die ZPL zur gesamten Emission beschreibt, auch für tiefe Temperaturen unterhalb von 0,05 [222, 224, 225]. Die Quanteneffizienz oberflächennah implantierter  $NV^-$ -Zentren ist experimentell zu  $q_0 = 0,7$  bis 0,82 bestimmt worden [169], vergleiche Abbildung 2.4 (b) in Kapitel 2.2.1.

Abbildung 3.4 (b) zeigt ein charakteristisches Spektrum der Fluoreszenz aus einem Diamanten mit einer hohen Konzentration von NV-Zentren unter Anregung bei 516 nm bei





**Abbildung 3.4:** (a) Das NV-Zentrum besteht aus einer Fehlstelle (transparent) und einem Stickstoffatom (grün), die sich zu einem entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Achse des Diamantgitters orientierten Farbzentrum kombinieren. Neben Stickstoffatom und Fehlstelle tragen auch die blau gefärbten Kohlenstoffatome zur elektronischen Struktur des NV-Zentrums bei. (b) Unter nicht-resonanter Anregung, in diesem Beispiel mit grünem Laserlicht ( $\lambda_0 = 516\text{ nm}$ ), erzeugt das NV-Zentrum eine breitbandige Fluoreszenz mit einer Nullphononenlinie des neutralen Ladungszustands bei 575 nm und des einfach negativen Ladungszustands bei 637 nm, gefolgt von einem dominanten phononischen Seitenband, das sich bis etwa 800 nm erstreckt.

Raumtemperatur. Zusätzlich zur ZPL des  $NV^-$ -Zentrums ist auch die ZPL des  $NV^0$ -Zentrums bei 575 nm erkennbar. Abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge zeigt das NV-Zentrum einen schnellen Wechsel des Ladungszustands (Photochromie). Dadurch kann auch das Emissionsspektrum eines einzelnen NV-Zentrums, das typischerweise über mehrere Sekunden aufgezeichnet wird, beide ZPL aufweisen, deren jeweilige Intensität von der Anregungswellenlänge abhängig ist [226]. Aufgrund der intensiven Erforschung der Energiestruktur des NV-Zentrums sind die genauen Mechanismen und Energien dieser Photochromie weitestgehend bekannt, sodass passende nicht-resonante Laser eingesetzt werden können, um den gewünschten Ladungszustand zu stabilisieren [218, 227].

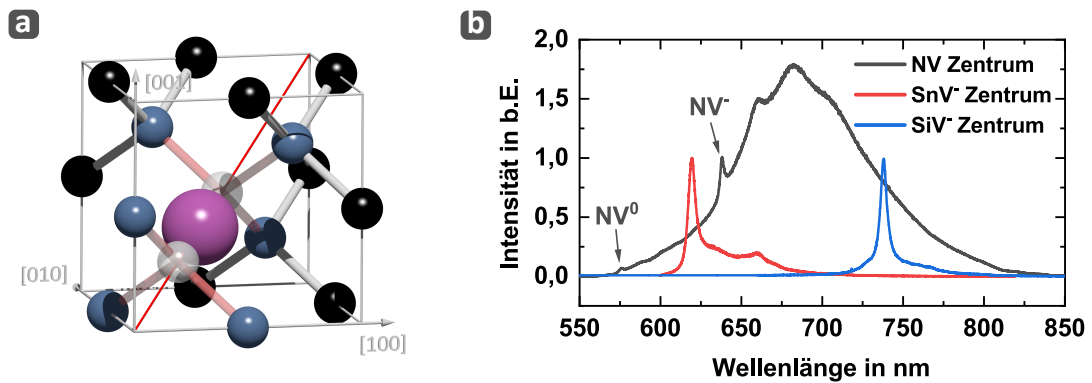
Dem immanenten Vorteil des  $NV^-$ -Zentrums einen bei Raumtemperatur kontrollierbaren Elektronenspin zu besitzen, stehen wesentliche Nachteile gegenüber: Zum einen ist die Lebensdauer des angeregten Zustands mit 10 ns bis 25 ns [173] vergleichsweise lang, was die maximale Emissionsrate fundamental limitiert. Zwar können die emittierten ZPL-Photonen bei kryogenen Temperaturen Fourier-limitiert sein [228, 229], jedoch werden aufgrund des geringen DWF nur etwa 5 % der Photonen auch über die ZPL emittiert. Auch der Einsatz von Kryostaten erhöht dieses Verhältnis nur geringfügig. Obwohl der geringe DWF die optische Auslese des Spins bei Raumtemperatur und damit den Einsatz des  $NV^-$ -Zentrums etwa als Quantensensor nicht tangiert, limitiert er doch das Potential bei Anwendungen, für die hohe Emissionsraten ununterscheidbarer ZPL-Photonen notwendig sind. Zusätzlich zeigen  $NV^-$ -Zentren zwar eine hohe Sensitivität gegenüber elektromagnetischen Feldern, diese für die Sensorik vorteilhafte Eigenschaft führt jedoch auch zu einer starken spektralen Diffusion, die die Ununterscheidbarkeit der ZPL-Photonen ebenfalls begrenzt. Durch den Einsatz von Mikroresonatoren kann

der DWF erhöht werden. *Riedel et al.* erreichen damit einen DWF von 0,47 [134], entsprechend einer nahezu 10-fachen Steigerung. Allerdings entspricht auch dieser DWF dem effektiven Verlust jedes zweiten emittierten Photons über das PSB. Über noch effizientere Mikroresonatoren kann der DWF prinzipiell weiter erhöht werden, dieser Ansatz kann jedoch auch auf andere Farbzentren mit bereits intrinsisch besseren Emissionseigenschaften angewandt werden. Wenngleich dem  $\text{NV}^-$ -Zentrum daher insbesondere in der Quantensensorik auch in Zukunft viel Potential zugeschrieben werden kann, motivieren die limitierten spektralen Eigenschaften die Suche nach Alternativen. Das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum stellt dabei den wahrscheinlich zweit-prominentesten Vertreter der Farbzentren in Diamant dar, da es aufgrund der nur schwer vermeidbaren Kontamination von CVD-Reaktoren mit Silizium bereits seit den Neunzigerjahren bekannt ist und erforscht wird [71, 72, 230–232]. Bereits 2006 konnten *Wang et al.* die Emission einzelner Photonen durch  $\text{SiV}^-$ -Zentren demonstrieren, die durch die Implantation von Silizium künstlich erzeugt worden sind [73]. Eine Renaissance im Kontext der QIT erlebte das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum letztlich aufgrund der 2011 veröffentlichten Studie von *Neu et al.* [74], die  $\text{SiV}^-$ -Zentren in Nanodiamanten mit bis dahin unerreichten spektralen Eigenschaften nachwies. Aufgrund dieser vergleichsweise langen Historie sind die Eigenschaften des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums als Ausgangspunkt zur Beschreibung des  $\text{GeV}^-$ -, des  $\text{SnV}^-$ - und des  $\text{PbV}^-$ -Zentrums zu sehen. Dies gilt insbesondere seitdem theoretische [85, 233] und experimentelle [57, 86, 234–236] Studien nahelegen, dass die vorteilhaften spektralen Eigenschaften des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums für alle weiteren G4V-Zentren ebenfalls gegeben sind. Im Folgenden wollen wir daher auf die grundlegenden Eigenschaften der für diese Arbeit wichtigsten Vertreter der G4V-Zentren eingehen, die des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums und des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums.

#### 3.2.2 Gruppe-IV Fehlstellenzentren

G4V-Zentren bilden sich aus der Kombination einer Fehlstelle und eines entsprechenden Fremdatoms der vierten Hauptgruppe. Im Gegensatz zum  $\text{NV}$ -Zentrum, bei dem das Stickstoffatom einen Gitterplatz besetzt, relaxiert das Fremdatom bei den G4V-Zentren auf einen Zwischengitterplatz, wodurch sich eine geteilte Fehlstelle entlang einer  $\langle 111 \rangle$ -Achse des Diamantgitters ausbildet, vergleiche Abbildung 3.5 (a). Die Ausbildung einer geteilten Fehlstelle induziert für G4V-Zentren eine Inversionssymmetrie gemäß der Symmetriepunktgruppe  $D_{3D}$ , woraus mittels Gruppentheorie konkrete elektronische Eigenschaften abgeleitet werden können [85, 233, 236]. So bewirkt die im Vergleich zum  $\text{NV}$ -Zentrum höhere Symmetrie ein verschwindendes permanentes elektrisches Dipolmoment, wodurch G4V-Zentren wesentlich unempfindlicher gegenüber elektrischen Feldern sind [237]. Das schließt externe Felder ebenso ein wie Kristallfelder oder von nahen Ladungsträgern hervorgerufene Felder, was ihre Anfälligkeit für spektrale Diffusion erheblich reduziert. Außerdem zeigen alle G4V-Zentren eine deutlich geringere Elektron-Phonon-Kopplung als das  $\text{NV}$ -Zentrum, verbunden mit einem schwächer ausgeprägten phononischen Seitenband.

Das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum lässt sich in Fluoreszenzspektren durch seine charakteristische ZPL



**Abbildung 3.5:** (a) Ein G4V-Zentrum ist aus einer Fehlstelle (transparent) und einem Fremdatom der vierten Hauptgruppe (lila) aufgebaut, die sich zu einem entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Achse des Diamantgitters orientierten Farbzentrum kombinieren. Dabei wandert das Fremdatom auf einen Zwischengitterplatz, wodurch eine geteilte Fehlstelle entsteht. Neben Fremdatom und Fehlstelle tragen auch die blau gefärbten Kohlenstoffatome zur elektronischen Struktur des G4V-Zentrums bei. Das gezeigte Größenverhältnis des Fremdatoms zu den Kohlenstoffatomen entspricht dem Verhältnis der kovalenten Radii von Zinn und Kohlenstoff. (b) Das Emissionsspektrum von  $\text{SiV}^-$ -Zentrum (blau) und  $\text{SnV}^-$ -Zentrum (rot) im Vergleich zum schon in der vorherigen Abbildung 3.4 dargestellten Spektrum des NV-Zentrums (grau). Alle Spektren sind auf die Höhe der ZPL normiert, wodurch der höhere DWF der G4V-Zentren deutlich wird.

bei 738 nm identifizieren, entsprechend einer Übergangsenergie von 1,68 eV zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Abbildung 3.5 (b) zeigt das Spektrum eines Ensembles von  $\text{SiV}^-$ -Zentren, das durch Ionenimplantation in einen hochreinen CVD-Diamanten erzeugt wurde. Die Linienbreite der ZPL beträgt bei derart erzeugten  $\text{SiV}^-$ -Zentren etwa 6 nm bis 7 nm bei Raumtemperatur. Auffallend ist das im Vergleich zum NV-Zentrum wesentlich schwächere PSB, das für das gezeigte Spektrum zu einem DWF von etwa 0,5 führt. Bei kryogenen Temperaturen erhöht sich der DWF auf etwa 0,7 [80]. Die ZPL des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums ist bei 620 nm lokalisiert, entsprechend einer Energie von 2 eV, und ist ebenfalls deutlich in Abbildung 3.5 (b) erkennbar. Das gezeigte Spektrum wurde ebenfalls an einem Ensemble gemessen [87]. Auch hier liegt die Linienbreite bei etwa 6 nm bis 7 nm und der DWF ist mit 0,3 etwas niedriger als beim  $\text{SiV}^-$ -Zentrum. Bei kryogenen Temperaturen verschiebt sich auch dieses Verhältnis zugunsten der ZPL, der DWF nimmt bei  $T = 4\text{K}$  einen Wert von rund 0,6 an [87].

Alle G4V-Farbzentren können wie das NV-Zentrum sowohl resonant als auch mit höheren Photonenenergien nicht-resonant angeregt werden. Entsprechende Messungen der Anregungseffizienz in Abhängigkeit der Wellenlänge legen nahe, dass das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum über den gesamten sichtbaren Spektralbereich hinweg angeregt werden kann, mit maximaler Effizienz bei etwa 545 nm bis 555 nm [238–240]. Gleiches wird für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum angenommen, wobei die Anregungseffizienz hier bei 528 nm ihr Maximum annimmt [92]. Dabei kommen verschiedene Anregungsmechanismen zum Tragen: Für beide Zentren ist einerseits eine nicht-resonante Anregung über höhere vibronische Zustände des angeregten Zustands möglich, der spektrale Bereich möglicher Anregungswellenlängen entspricht dabei etwa dem an der ZPL gespiegelten PSB. Das für beide Zentren

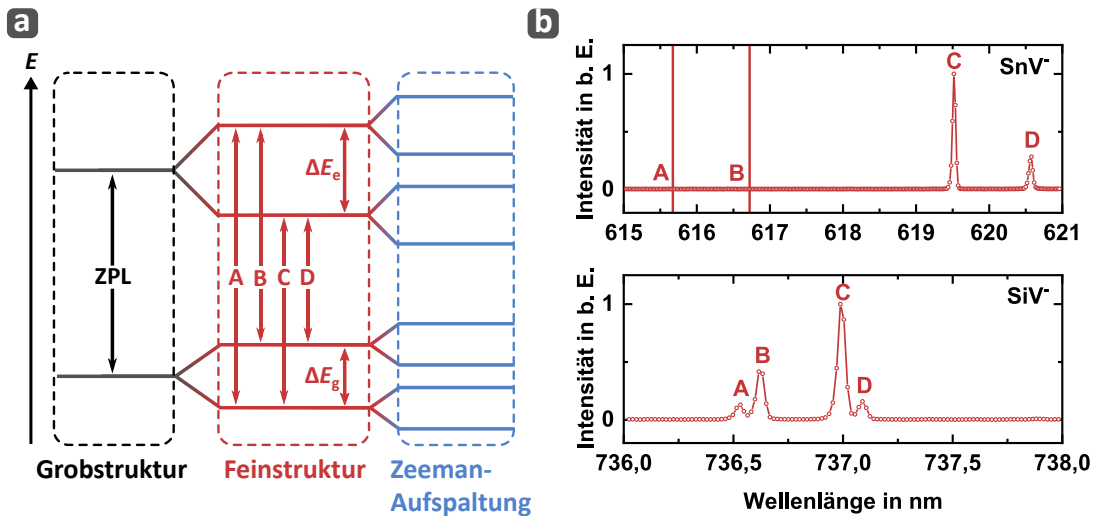
weit von der ZPL entfernte Maximum in der Anregungseffizienz ergibt sich andererseits durch die Existenz eines zweiten angeregten Zustands der G4V-Zentren, der nach der Anregung schnell in den ersten angeregten Zustand zerfällt.

Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt beim  $\text{SiV}^-$ -Zentrum etwa 1 ns bis 2 ns [74, 80], beim  $\text{SnV}^-$ -Zentrum 6 ns bis 7 ns [57, 87]. Obgleich der niedrigen Lebensdauer zeigen einzelne, in Diamant-Vollmaterial durch Ionenimplantation hergestellte  $\text{SiV}^-$ -Zentren in Studien häufig nur vergleichsweise geringe Zählraten [57, 73]. Die geringe Zählrate des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums trotz einer niedrigeren Lebensdauer im Vergleich zum  $\text{NV}^-$ -Zentrum werden häufig mit einer niedrigeren Quanteneffizienz in Verbindung gebracht: In Diamant-Vollmaterial gemessene  $\text{SiV}^-$ -Zentren zeigen eine Quanteneffizienz von nur 30 % bis 60 % [241, 242], in Nanodiamanten sinken gemessene Werte auf unter 10 % [170]. Bei  $\text{SnV}^-$ -Zentren hingegen gibt es trotz ausstehender systematischer Messungen Hinweise darauf, dass die Quanteneffizienz im Bereich derer des  $\text{NV}^-$ -Zentrums liegt, wenn nicht sogar darüber. *Iwasaki et al.* schätzen anhand eines Ratengleichungsmodells mit Hilfe von  $g^{(2)}$ -Messungen eine Quanteneffizienz von 80 % für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum ab [57]. In deren Studie liegt die Zählrate des  $\text{SnV}^-$ -Zentrum aus unstrukturiertem Diamant-Vollmaterial ebenfalls weit über der des  $\text{SiV}^-$ -Zentrum, trotz des identischen Messaufbaus und der fast dreifach so langen Lebensdauer des angeregten Zustands, was das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum zusammen mit dem hohem DWF zu einem vielversprechenden Kandidaten für eine helle Einzelphotonenquelle macht.

Die bei Raumtemperatur als einzelne Lorentzkurve auflösbare ZPL eines einzelnen G4V-Zentrums kann bei tiefen Temperaturen in maximal vier einzelne Linien mit den Bezeichnungen A, B, C und D aufgelöst werden. Sie spiegeln die Feinstrukturaufspaltung des Grundzustands und des angeregten Zustands in ein Dublett von Zuständen wider, vergleiche Abbildung 3.6 (a). Exemplarische Messungen der Feinstruktur von  $\text{SiV}^-$ -Zentrum und  $\text{SnV}^-$ -Zentrum sind in Abbildung 3.6 (b) gezeigt. Hauptbeiträge zur Feinstruktur sind der Jahn-Teller-Effekt und die Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin orbit coupling*), weshalb diese vier Zustände auch orbitale Zustände genannt werden. Die Grundzustandsaufspaltung beträgt für das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum  $\Delta E_g^{\text{SiV}^-} = 48 \text{ GHz}$ , die Aufspaltung des angeregten Zustands  $\Delta E_e^{\text{SiV}^-} = 259 \text{ GHz}$  [175, 243].

Mit steigender Periode des Fremdatoms des G4V-Zentrums werden beide Aufspaltungen größer, für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum wird  $\Delta E_g^{\text{SnV}^-} = 830 \text{ GHz}$  und  $\Delta E_e^{\text{SnV}^-} = 3000 \text{ GHz}$  gemessen [57, 87, 94]. Aufgrund der großen Aufspaltung des angeregten Zustands zeigt das Emissionsspektrum des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums bei  $T < 100 \text{ K}$  nur noch die Übergänge C und D, da jegliche Besetzung des oberen angeregten Orbitalzustands mit einer Rate in den unteren angeregten Orbitalzustand relaxiert, die weit oberhalb der strahlenden Zerfallsrate der Übergänge A und B liegt. Für beide Zentren kann ferner gezeigt werden, dass die Linienbreiten der Feinstrukturübergänge Fourier-limitiert sein können [77, 80, 87, 92, 178], was eine wichtige Voraussetzung zur Erzeugung ununterscheidbarer Photonen ist.

Alle G4V-Zentren bilden in ihrem einfach negativen Ladungszustand ein Spin-1/2-System [85]. Das Anlegen eines Magnetfeldes bei kryogenen Temperaturen induziert daher über den Zeeman-Effekt eine Aufspaltung jedes orbitalen Zustands in zwei orthogonale Spin-zustände. Die Spin-Bahn-Kopplung definiert jedoch bereits eine Quantisierungsachse



**Abbildung 3.6:** (a) Skizze der für die ZPL bedeutsamen Energiestruktur der G4V-Zentren. Die hauptsächlich durch die Spin-Bahn-Kopplung verursachte Feinstruktur kann erst bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Ein Magnetfeld hebt über den Zeeman-Effekt ferner die Entartung der Spinzustände auf. (b) Exemplarische Spektren eines  $\text{SiV}^-$ -Zentrums bei  $T = 4\text{K}$  und eines  $\text{SnV}^-$ -Zentrums bei  $T = 10\text{K}$ , jeweils ohne angelegtes Magnetfeld. Während im Spektrum des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums alle vier Feinstrukturübergänge sichtbar sind, können beim  $\text{SnV}^-$ -Zentrum aufgrund der größeren Aufspaltung des angeregten Zustands nur die Übergänge C und D gemessen werden. Die Messung am  $\text{SiV}^-$ -Zentrum stammt von Carsten Arend, die Messung am  $\text{SnV}^-$ -Zentrum von Johannes Görlitz.

entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Symmetrieachse des G4V-Zentrums, sodass ein äußeres Magnetfeld je nach Ausrichtung unterschiedliche Auswirkungen hat: Bei einem Magnetfeld parallel zur Symmetrieachse bleibt die Quantisierungsachse sowohl für die angeregten als auch für die Grundzustände entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Symmetrieachse des G4V-Zentrums erhalten. Da elektrische Dipolübergänge den Spin erhalten, reduziert sich hier die Zahl der erlaubten Übergänge zwischen den Spinzuständen auf acht. Wird das Magnetfeld jedoch unter einem Winkel zur Symmetrieachse angelegt, stellt sich eine effektive Quantisierungsachse ein, die sich aufgrund unterschiedlicher Stärken der Spin-Bahn-Kopplung für den Grundzustand und den angeregten Zustand unterscheidet, wodurch sich auch die Quantisierungsachsen in Grundzustand und angeregtem Zustand unterscheiden. Dadurch werden auch Übergänge zwischen nun nicht mehr vollständig orthogonalen Spinzuständen möglich.

Prinzipiell können bereits zwischen den beiden orbitalen Grundzuständen kohärente Superpositionszustände präpariert werden, die als stationäres Qubit genutzt werden können, wie bereits in Experimenten demonstriert wurde [81, 244, 245]. Eine wichtige Kenngröße zur Quantifizierung der Lebensdauer eines kohärenten Superpositionszustands ist die Zeit  $T_2^*$ , die in diesem Kontext als inhomogene Dephasierungszeit bezeichnet wird. Sie setzt sich gemäß Gleichung (3.1) zusammen aus der Relaxationszeit  $T_1$  und der Kohärenzzeit  $T_2$ .

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} \quad (3.1)$$

Für die orbitalen Zustände ist  $T_2^*$  durch eine kurze orbitale Relaxationszeit  $T_1^{\text{orbit}}$  limitiert. Diese Relaxation zwischen den Zuständen wird durch Phononen verursacht und skaliert mit dem Quotienten  $T/\Delta E_g$  aus Temperatur und Grundzustandsaufspaltung, weshalb dieser Prozess auch als Thermalisierung bezeichnet wird [81]. Für das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum konnte bereits mehrfach experimentell demonstriert und theoretisch modelliert werden, dass die Thermalisierung selbst bei  $T = 4\text{K}$  aufgrund der geringen Grundzustandsaufspaltung  $\Delta E_g^{\text{SiV}^-}$  ein limitierender Faktor ist [57]. Unter Verwendung der orbitalen Zustände des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums sind daher lediglich Dephasierungszeiten in der Größenordnung von  $T_1^{\text{orbit}}$  erreichbar, die in mehreren Studien zu etwa 30 ns bis 60 ns bei  $T = 4\text{K}$  bestimmt wurde [75, 81, 246, 247]. Die Spinzustände der G4V-Zentren sind daher besonders interessant, da die Thermalisierung spinerhaltend ist. Nutzt man statt der beiden orbitalen Grundzustände die beiden Spinzustände des unteren orbitalen Grundzustands, wird eine schnelle Thermalisierung aufgrund der Orthogonalität der Spinzustände sehr unwahrscheinlich. Dadurch erhält man für das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum  $T_1^{\text{spin}}$  in der Größenordnung einiger Millisekunden [75]. Diese niedrigen Thermalisierungsraten können jedoch nur erreicht werden, wenn das Magnetfeld parallel zur Symmetrieachse des Zentrums ausgerichtet. Damit werden jedoch auch die spindrehenden Übergänge nahezu verboten, was die kohärente Kontrolle mittels Laserpulsen erschwert und letztlich einen Kompromiss aus Kontrollierbarkeit und Dephasierungszeit fordert.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Thermalisierung ist die Erhöhung von  $\Delta E_g$  durch eine künstlich induzierte Verspannung des Diamantgitters. *Sohn et al.* konnten durch die plastische Deformation eines Diamant-Nanostegs mit einem inkorporierten  $\text{SiV}^-$ -Zentrum  $\Delta E_g^{\text{SiV}^-} = 467\text{GHz}$  erreichen, wodurch auch bei  $T = 4\text{K}$  eine Dephasierungszeit von  $T_2^* = 0,25\mu\text{s}$  erreicht werden konnte [84]. Alternativ zur dieser technisch hoch anspruchsvollen Variante kann die Thermalisierung auch reduziert werden, indem die Temperatur weiter gesenkt wird. Bei  $T = 40\text{mK}$  konnten *Becker et al.* eine Relaxationszeit von  $T_1^{\text{spin}} \approx 100\mu\text{s}$  demonstrieren, im Vergleich zu  $T_1^{\text{spin}} \approx 300\text{ns}$  bei  $T = 3,7\text{K}$  [83]. Diese niedrige Thermalisierung erlaubt es bereits, das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum effizient zu initialisieren. Letztlich wird  $T_2^*$  jedoch bei langen  $T_1$ -Zeiten durch  $T_2$  limitiert: Die Kopplung an nahe Spinbäder senkt bei *Becker et al.* selbst bei  $T = 40\text{mK}$  letztlich  $T_2$  und damit auch  $T_2^*$  auf etwa 30 ns. Durch technische Verbesserungen, etwa einer Erhöhung der Reinheit der verwendeten Diamanten, einer besseren Magnetfeldkontrolle oder Sequenzen zur dynamischen Entkopplung des Spins von der Umgebung kann  $T_2$  zwar prinzipiell weiter erhöht werden [82, 248], die notwendige Infrastruktur für Experimente bei  $T = 40\text{mK}$  ist jedoch auch ohne diese Verbesserungen bereits enorm. Auch ist die Herstellung der dafür notwendigen Mischungskryostaten zwar technisch ausgereift, die stark gestiegenen Preise für  $^3\text{He}$  und die in der Folge bereits aufgetretenen Engpässe sind jedoch eine ökonomische Hürde [249] hin zu einem länderübergreifenden Quantennetzwerk auf Basis von  $\text{SiV}^-$ -Zentren, da auch supraleitende Quantencomputer auf absehbaren Zeitskalen eine erhöhte Nachfrage nach  $^3\text{He}$  erzeugen werden. Nichtsdestotrotz markieren Dephasierungszeiten im Millisekundenbereich einen wichtigen Meilenstein etwa hin zur konkreten Implementierung von stationären Knoten im Rahmen eines Quantennetzwerks. Beim hypothetischen Transport der emittierten Photonen zwischen

den Knoten eines Quantennetzwerks entspricht  $T_2^* = 1$  ms einer überbrückbaren Distanz von etwa 200 km in einer Glasfaser. In Verbindung mit der durch den hohen DWF potentiell hohen Effizienz einer Spin-Photon-Schnittstelle stellt das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum somit einen vielversprechenden Kandidaten für ein stationäres Qubit dar, obgleich die hohe Thermalisierungsrate bei  $T = 4$  K hohe technische Hürden für die Implementierung setzt.

Die wesentlich höhere intrinsische Grundzustandsaufspaltung ist folglich die zentrale Eigenschaft, die das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum seit seiner Erzeugung in Kombination mit einem geeigneten Ausheilverfahren durch *Iwasaki et al.* in den wissenschaftlichen Fokus der Forschung an G4V-Zentren gerückt hat [57]. Während für  $\Delta E_g^{\text{SiV}^-} = 48$  GHz das über den Boltzmann-Faktor gegebene Besetzungsverhältnis im thermischen Equilibrium bei  $T = 4$  K etwa 1:2 beträgt, liegt es bei  $\Delta E_g^{\text{SnV}^-} = 850$  GHz mit etwa 1:27000 quasi vollständig auf der Seite des energetisch niedrigeren Zustands. Dadurch ergeben sich bereits bei  $T = 4$  K Relaxationszeiten in der Größenordnung  $T_1^{\text{spin}} \approx 1$  ms [178]. Darauf aufbauend haben *Debroux et al.* kürzlich die vollständige kohärente Kontrolle des Spins mittels Laserpulsen demonstriert. Ohne dynamische Entkopplung erreichen sie dabei  $T_2^* = 1,3 \mu\text{s}$  für die Spinzustände bei  $T = 1,7$  K, also ohne die Notwendigkeit eines Mischungskryostaten [91]. *Görlitz et al.* haben dank der aktiven Stabilisierung des negativen Ladungszustands bei der gleichen Temperatur gar  $T_2^* = 5 \mu\text{s}$  erreicht, was das Potential des  $\text{SnV}^-$ -Zentrum verdeutlicht. Die Speicherzeit kohärenter Superpositionszustände ist damit bei Flüssigheliumtemperaturen im Vergleich zum  $\text{SiV}^-$ -Zentrum nicht mehr durch Thermalisierung limitiert, sondern ebenfalls durch Dephasierung. *Debroux et al.* führen diese auf das natürliche Vorkommen von  $^{13}\text{C}$  in der Probe und das dadurch eingeführte Kernspinbad zurück [91]: Natürlicher Kohlenstoff besteht zu etwa 99 % aus  $^{12}\text{C}$ , das keinen Kernspin hat ( $I = 0$ ), das verbleibende Prozent ist  $^{13}\text{C}$  mit  $I = 1/2$ . Für  $\text{NV}^-$ -Zentren konnten bereits deutliche Erhöhungen von  $T_2^{\text{spin}}$  durch die Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -reduzierten Diamanten gemessen werden [248, 250]. Durch eine genaue Charakterisierung der verbleibenden Kernspins in der Nähe des  $\text{NV}^-$ -Zentrums und darauf abgestimmte Entkopplungssequenzen können sogar Dephasierungszeiten in der Größenordnung von 1 s erreicht werden [251]. Auch die direkte Ausnutzung eines nahen  $^{13}\text{C}$ -Kernspins als nukleares statt elektronisches Qubit unter Verwendung eines nahegelegenen  $\text{NV}^-$ -Zentrums ermöglicht Dephasierungszeiten in etwa der gleichen Größenordnung [61]. Letzteres gelingt jedoch nur, wenn die  $^{13}\text{C}$ -Konzentration technisch angepasst wird.

Die Verfügbarkeit von möglichst reinen Diamanten mit einstellbaren Kernspinkonzentrationen ist damit eine der kommenden Herausforderungen auf dem Weg zu Speicherzeiten, die den tatsächlichen Einsatz von Farbzentren in Diamant als Quantenspeicher über das Laborstadium hinaus ermöglichen werden. Auch setzt die für den konkreten Einsatz mutmaßlich unverzichtbare Kopplung der Farbzentren an nanophotonische Strukturen häufig voraus, dass die Farbzentren in geringem Abstand zur Oberfläche lokalisiert sind. Daher ist auch die Behandlung der Oberfläche ein wichtiger Parameter bei der Bewertung der gemessenen Eigenschaften eines G4V-Zentrums, wie wir in Kapitel 5 im Kontext mehrerer Experimente zur Oberflächenterminierung diskutieren werden.

Die bisher diskutierten spektralen Eigenschaften, etwa Position und Linienbreiten der

ZPL oder auch die Stärke der Feinstrukturaufspaltung bei kryogenen Temperaturen, stehen weitestgehend im Einklang mit umfangreichen Simulationen, welche die elektronische Struktur und die daraus resultierenden spektralen Eigenschaften etwa mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnen [85]. In experimentellen Studien findet man jedoch eine starke Streuung dieser fundamentalen Emissionseigenschaften in Abhängigkeit sowohl des verwendeten Diamanten als auch der Art der Erzeugung der Farbzentren. So wurden für das  $\text{SiV}^-$ -Zentrum Werte des DWF zwischen 0,67 [239] für in Vollmaterial implantierte Farbzentren und 0,88 [74] bis hin zu 0,97 [252] für Farbzentren in Nanodiamanten gemessen. Auch die gemessenen Linienbreiten variieren von 0,7 nm für  $\text{SiV}^-$ -Zentren in Nanodiamanten bis 6 nm für durch Implantation in CVD-Diamanten erzeugte Zentren [73, 74, 253, 254]. Die Position der ZPL wird in diesen Studien insbesondere in Nanodiamanten häufig rot- und blauverschoben zu 738 nm angegeben. Die Ursache dieser Variationen sind höchstwahrscheinlich lokale Verspannungen des Kristallgitters, die für Nanodiamanten wesentlich stärker sein können als für Vollmaterial [231, 252, 255]. Jedoch erzeugt auch die Ionenimplantation eine Vielzahl von Defekten, wodurch auch kristallographisch hochwertige Diamanten nach der Implantation im Umfeld der erzeugten Farbzentren starke inhomogene Verspannungen zeigen können. Eine Möglichkeit, Verspannungen im Diamantgitter zu reduzieren, ist das Erhitzen des Diamanten. Während die Erzeugung von Farbzentren einer Mobilität der Fehlstellen und damit Temperaturen oberhalb von 600 °C bedarf [210], bewirkt das Erhitzen auf 2100 °C bei einem Druck von 7,7 GPa eine signifikante Verringerung der inhomogenen Verbreiterung der ZPL eines Ensembles von  $\text{SnV}^-$ -Zentren [57, 87]. Die inhomogene Verbreiterung wiederum wird durch räumlich inhomogene Verspannungen verursacht, die etwa bei der Implantation entstehen [57]. Der hohe Druck ist dabei unabdingbar, da er den Prozess in das thermodynamisch stabile Regime von Diamant verschiebt und so eine Graphitisierung verhindert, wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert. Für das aus leichterem Silizium bestehende  $\text{SiV}^-$ -Zentrum konnte eine wesentliche Verringerung der Feinstrukturlinienbreiten bereits nach dem Erhitzen auf etwa 1200 °C bis 1400 °C beobachtet werden, sodass keine hohen Drücke notwendig sind [253, 256]. Abschließend zu diesem Kapitel ist daher anzumerken, dass die gemessenen Eigenschaften aller Farbzentren zwingend in Bezug zur Qualität und Fabrikationshistorie des Wirtsdiamanten gesetzt werden müssen. Dies bezieht sich einerseits auf die Dichte an Defekten und damit Verspannungen, die die elektronische Struktur der G4V-Farbzentren beeinflussen, und andererseits auf Verunreinigungen, die Spinbäder einführen und so die erreichbaren Kohärenzzeiten limitieren oder auch den Ladungszustand beeinflussen. Letztlich zeigt die Mehrheit der experimentellen Studien, dass die Eigenschaften der darin untersuchten Farbzentren sehr gut mit den theoretisch vorhergesagten Eigenschaften übereinstimmen. Daher ist anzunehmen, dass die innerhalb dieses Kapitels vorgestellten Eigenschaften weitestgehend den tatsächlichen Eigenschaften entsprechen, die das entsprechende G4V-Zentrum in einem perfekten Diamantgitter besitzt, und das Ausreißer in vereinzelt Studien mehrheitlich auf Besonderheiten der verwendeten Wirtsdiamanten zurückgeführt werden können. Die reproduzierbare und skalierbare Synthese von hochreinen und im Idealfall gar isotoopenreinen [61, 257] Diamanten mit gleichzeitig möglichst geringen Verspannungen



ist daher eine Schlüsseltechnologie zum Einsatz von G4V-Farbzentren in Diamant in der QIT über den Labormaßstab hinaus.

Basierend auf den Ausführungen dieses Abschnitts lässt sich zusammenfassen, dass G4V-Zentren eine überzeugende Alternative zu NV-Zentren darstellen. Ihre dominante Emission über die elektronische ZPL in Verbindung mit einem vollständig optisch kontrollierbaren Spin prädestinieren sie für die Verwendung als Spin-Photon-Schnittstellen. Aufgrund seiner empirisch hohen Emissionsrate und der technisch einfacher erreichbaren langen Dephasierungszeit ist das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum im Rahmen dieser Arbeit das Farbzentrum der Wahl. Jedoch teilen sich alle vorgestellten Farbzentren ihr Wirtsmaterial Diamant, das aufgrund seines hohen Brechungsindex für einen starken Einschluss der emittierten Photonen sorgt. In Kapitel 6 berechnen wir die Sammeleffizienz, den Sammelfaktor und den Purcell-Faktor für einige Situationen explizit. Dazu muss jedoch die genaue Ausrichtung des Emissionsdipols der G4V-Farbzentren bekannt sein, die wir im folgenden Abschnitt diskutieren. Zur Berechnung der Emissionsrate unter kontinuierlicher Anregung ist ferner die Beachtung der genauen physikalische Natur des nicht-strahlenden Zerfalls nötig, die wir ebenfalls im folgenden Abschnitt diskutieren.

### 3.3 Photonik und Photophysik der Gruppe-IV Fehlstellenzentren

#### 3.3.1 Orientierung des Emissionsdipols

##### Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur kann die ZPL des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums durch die Emission eines einzelnen elektrischen Dipols genähert werden, da sich experimentell eine lineare Polarisation der ZPL mit etwa 80 % bis 90 % Sichtbarkeit ergibt [74, 241, 243]. Die Orientierung des Dipols ist im Einklang mit theoretischen Vorhersagen entlang der Symmetrieachse des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums [175] und damit entlang einer der  $\langle 111 \rangle$ -Achsen. Das Absorptionsverhalten stimmt damit überein, sodass linear polarisiertes Licht mit einer Polarisationsrichtung parallel zur Symmetrieachse die höchste Anregungseffizienz ermöglicht.

Dasselbe gilt für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum [87]. Wie schon in Abbildung 2.5 skizziert, wird die Sammeloptik üblicherweise senkrecht zur zu mikroskopierenden Oberfläche des Diamanten platziert. Der Normalenvektor dieser Oberfläche definiert daher die z-Achse des Laborsystems. In Abbildung 3.7 ist diese Oberfläche grau eingezeichnet. Aufgrund der Kristallinität von Diamant entspricht diese Oberfläche einer spezifischen kristallographischen Ebene, üblicherweise einer der  $\{100\}$ -,  $\{110\}$ -, oder  $\{111\}$ -Ebenen. Je nach Politur der unter-

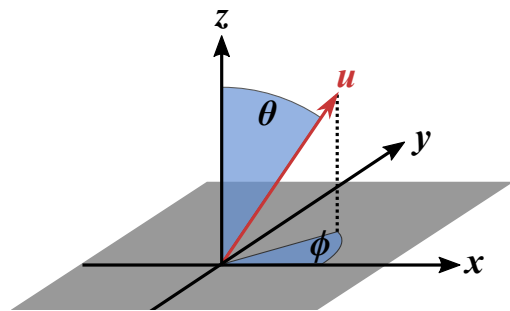


Abbildung 3.7: Skizze zur Definition der Dipolorientierung  $u$  im Laborsystem.

suchten Oberfläche ergeben sich daher andere Orientierungen der  $\langle 111 \rangle$ -Achse und damit der Dipolorientierung  $\mathbf{u}$  im Laborsystem. Deren Definition ist ebenfalls in Abbildung 3.7 skizziert:

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Aufgrund der definierten Ausrichtung der Dipolachse entlang einer der  $\langle 111 \rangle$ -Achsen im kubischen Diamantgitter ergibt sich für die verschiedenen möglichen Polituren der Oberfläche eine endliche Zahl möglicher Werte für  $\theta$ . Der Azimutwinkel  $\phi$  wird zur Berechnung der aufgesammelten Leistung nicht benötigt, da die Sammeloptik als rotations-symmetrisch um die z-Achse angenommen wird.

**{100}-Ebenen:** Eine Politur entlang einer dieser Ebenen stellt den wichtigsten Fall dar, da die relevanten Oberflächen der in dieser Arbeit verwendeten Diamanten parallel zur (001)-Ebene poliert sind. Gleichzeitig sind die {100}-Ebenen die einzigen, bezüglich derer die Ausrichtung der  $\langle 111 \rangle$ -Achsen eindeutig ist: Alle  $\langle 111 \rangle$ -Achsen schließen mit allen {100}-Ebenen einen Winkel von  $35,3^\circ$  ein, wodurch sich ein Polarwinkel von  $\theta = 54,7^\circ$  ergibt. In Abbildung 3.8 (a) ist dies illustriert: Alle gezeigten  $\langle 111 \rangle$ -Achsen (rot eingefärbt) schließen denselben Winkel mit der grau eingezeichneten (001)-Ebene ein.

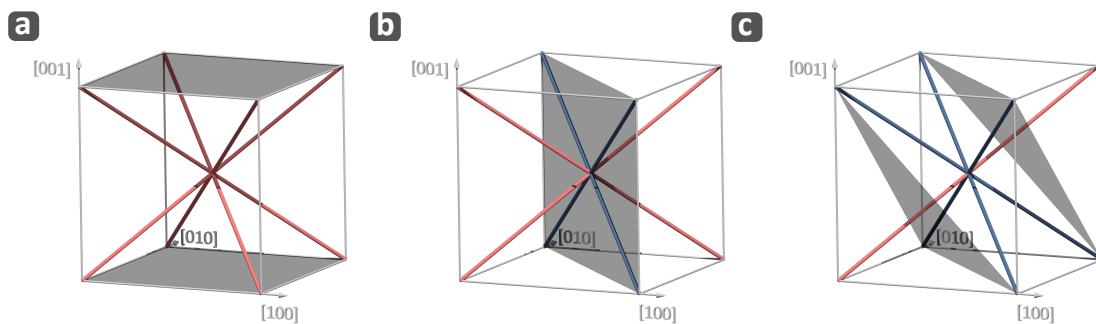
**{110}-Ebenen:** Für viele nanophotonische Strukturen ist eine Politur entlang einer dieser Ebenen ideal, da  $\mathbf{u}$  hier statistisch für eine Hälfte der G4V-Farbzentren parallel zur Oberfläche orientiert ist, entsprechend einem Polarwinkel  $\theta = 90^\circ$ . In Abbildung 3.8 (b) ist die (110)-Ebene eingezeichnet (grau), die entsprechenden  $\langle 111 \rangle$ -Achsen sind blau gefärbt. Für die andere Hälfte der G4V-Zentren schließt  $\mathbf{u}$  einen Winkel von  $54,7^\circ$  mit der (110)-Ebene ein, in Abbildung 3.8 (b) sind diese Achsen rot gefärbt.

**{111}-Ebenen:** Erneut vom photonischen Standpunkt aus betrachtet ist eine Politur entlang dieser Ebenen für einen Teil der G4V-Zentren sehr ungünstig, da  $\mathbf{u}$  hier senkrecht zur Oberfläche steht. Abbildung 3.8 (c) zeigt diese Richtungen rot gefärbt, die hier gezeigte Ebene (grau) ist die (111)-Ebene. Als zweite Möglichkeit ergibt sich ein eingeschlossener Winkel von  $19,5^\circ$ , die entsprechenden Achsen sind in 3.8 (c) blau eingefärbt.

Damit ergeben sich die in Tabelle 3.1 genannten Möglichkeiten für eingeschlossenen Winkel und Polarwinkel  $\theta$ . Für alle innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen des Emissionsverhaltens tatsächlich realisierter nanophotonischer Strukturen wird daher  $\theta = 54,7^\circ$  angenommen, da innerhalb dieser Arbeit ausschließlich Diamanten mit einer Politur entlang der (001)-Ebene verwendet werden.

**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung der möglichen eingeschlossenen Winkel zwischen jeweiliger Oberfläche und den  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Die Polarwinkel entsprechen jeweils dem Winkel zwischen den  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen und den Flächennormalen.

| Oberflächen | eingeschl. Winkel | Polarwinkel $\theta$ |
|-------------|-------------------|----------------------|
| {100}       | 35,3°             | 54,7°                |
| {110}       | 0,0°              | 90,0°                |
|             | 54,7°             | 35,3°                |
| {111}       | 90,0°             | 0,0°                 |
|             | 19,5°             | 70,5°                |

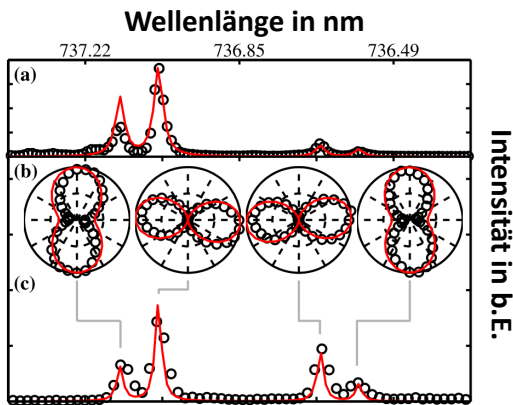


**Abbildung 3.8:** Exemplarische Darstellung der geometrischen Verhältnisse zwischen den  $\langle 111 \rangle$ -Achsen (rote und blaue Linien) und Polituren entlang verschiedener Ebenen (grau eingezeichnet) des kubischen Diamantgitters. (a) Bei einer Politur entlang der (001)-Ebene schließen alle  $\langle 111 \rangle$ -Achsen einen Winkel von 35,3° mit dieser Ebene ein, woraus  $\theta = 54,7^\circ$  folgt. (b) Bei einer Politur entlang der (110)-Ebene liegt die Hälfte aller  $\langle 111 \rangle$ -Achsen in dieser Ebene (blau), die andere Hälfte schließt mit ihr einen Winkel von 54,7° ein (rot). (c) Für eine Politur entlang der (111)-Ebene steht die [111]-Achse senkrecht zu dieser Ebene (rot), alle anderen  $\langle 111 \rangle$ -Achsen schließen einen Winkel von 19,5° mit dieser Ebene ein (blau).

### Kryogene Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen zeigen die vier Feinstrukturlinien eine differenziertere Polarisation. Hepp *et al.* konnten bei Messungen an  $\text{SiV}^-$ -Zentren in einem Diamanten mit (001)-Oberfläche zeigen, dass alle vier Linien einen Anteil linearer Polarisation besitzen. Die Polarisationsachse der äußeren beiden Linien A und D steht jedoch senkrecht zu jener der inneren Linien B und C, vergleiche Abbildung 3.9. Generell lässt sich die Orientierung des Dipolmoments eines elektrischen Dipolübergangs immer durch ein ortho-normiertes Dreibein beschreiben. Hepp *et al.* wählen für ihre Untersuchungen an einem Diamant mit (001)-Oberfläche die Zerlegung des Emissionsdipols in drei Komponenten folgender Ausrichtung [175]:

$$X = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad Z = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$



**Abbildung 3.9:** Messung der vier Feinstrukturlinien eines Ensembles (a) an SiV-Zentren und eines einzelnen SiV-Zentrums (c), mitsamt Messungen der Polarisation der einzelnen Übergänge (b). Reproduziert aus [175] mit Genehmigung von *American Physical Society*.

Die inneren beiden Übergänge B und C zeigen eine deutliche lineare Polarisation mit einer Sichtbarkeit von über 90 % und werden der dominanten Emission über die Z-Komponente zugerechnet, deren Dipolmoment parallel zur Symmetrieachse liegt [255]. Die beiden äußeren Übergänge A und D zeigen eine lineare Polarisation mit einer geringeren Sichtbarkeit und werden einer gemischten Emission über die X- und Y-Komponente zugerechnet. Zur Erklärung dieser unterschiedlichen Sichtbarkeiten der linearen Polarisation der einzelnen Übergänge muss die Beobachtung im Laborsystem berücksichtigt werden: Bei Beobachtung entlang der Symmetrieachse des Zentrums erscheint die kombinierte Emission der X- und Y-Komponente elliptisch, bei gleicher Stärke der Komponenten zirkular polarisiert, entsprechend einer geringen beziehungsweise verschwindenden Sichtbarkeit linearer Polarisation im Experiment. Dies konnte in einer weiteren Studie unter Verwendung eines Diamanten mit {111}-Politur nachgewiesen werden [243]. Senkrecht zur Symmetrieachse ist die Emission im Gegensatz dazu perfekt linear polarisiert. Hepp *et al.* identifizieren die Übergänge A und D, die beiden äußeren Feinstrukturlinien, mit einer gemischten Emission über die X- und Y-Komponente, entsprechend einer im Laborsystem elliptischen Polarisation. Folglich ergibt sich bei Messungen mit Polarisatoren nur eine endliche Sichtbarkeit linearer Polarisation. Die Übergänge B und C hingegen emittieren nahezu vollständig über die Z-Komponente, was ins Laborsystem projiziert einer linearen Polarisation mit hoher Sichtbarkeit entspricht. Durch weitere Untersuchungen konnte zusätzlich ermittelt werden, dass die Stärke der Z-Komponente doppelt so hoch ist wie die der anderen beiden Komponenten [175, 243]. Die unterschiedlichen effektiven Dipolorientierungen der einzelnen Feinstrukturlinien haben Implikationen für die Berechnung der Sammeleffizienz, da jede der drei Komponenten X, Y und Z einen anderen Winkel zur (001)-Oberfläche einnimmt und damit einen anderen Polarwinkel  $\theta$  aufweist. Für den konkreten Fall der Ausrichtung des SiV-Zentrums entlang einer der  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ergibt sich für die Z-Komponente der bereits berechnete Polarwinkel von  $\theta_Z = 54,7^\circ$ . Für die X-Komponente findet man  $\theta_X = 65,9^\circ$  und für die Y-Komponente  $\theta_Y = 45^\circ$ . Damit kann nun prinzipiell berechnet werden, wie hoch die Sammeleffizienz für jede der drei Dipolkomponenten ist. Diese Berechnungen sind notwendig, wenn man die gemessene Intensität der Feinstrukturlinien eines einzelnen Farbzenters simulieren möchte, um einen Einblick in die Populationsdynamik und die Levelstruktur des Farbzenters zu erhalten. Experimentell findet man jedoch auch für die B- und C-Übergänge keine perfekt lineare Polarisation. Ursache dafür ist der Jahn-Teller-Effekt, der abhängig von seiner Stärke eine mehr oder minder starke Mischung der am Zerfall beteiligten Dipolkomponenten verursacht.

Umgekehrt bedeutet das wiederum, dass über die Messung der Intensität und Polarisation der Feinstrukturlinien auch die Stärke des Jahn-Teller-Effekts abgeschätzt werden kann. Wenngleich keine ebenso detaillierten Messungen des Emissions- und Absorptionsdipols für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum existieren, geben alle bisherigen Messungen Grund zur Annahme, dass selbiges für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum gilt [94]. Da die Mehrheit aller in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bei Raumtemperatur stattfinden, werden die Dipolorientierungen der Feinstrukturlinien im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Sofern nicht explizit anders beschrieben wird stattdessen  $\theta = 54,7^\circ$  angenommen. Bei kryogenen Temperaturen müssen die Kenngrößen einer nanophotonischen Struktur jedoch ggf. unter Berücksichtigung der Dipolachse des jeweils betrachteten Feinstrukturübergangs berechnet werden.

#### 3.3.2 Stabilität des negativen Ladungszustands

*Das in diesem Abschnitt vorgestellte Ladungszustandsmodell des  $\text{SnV}$ -Zentrums sowie alle dazugehörigen Experimente sind bereits veröffentlicht [92].*

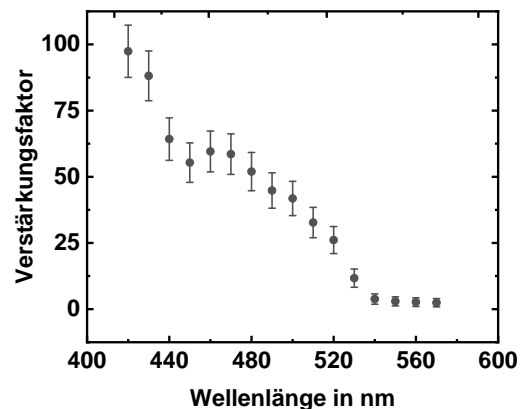
Der einfach negative Ladungszustand ist für alle G4V-Zentren der bisher am besten beschriebene und potentiell wichtigste Ladungszustand. Prinzipiell ist die Stabilität eines Ladungszustands im thermischen Gleichgewicht abhängig von der Fermi-Energie  $E_f$ , genauer für  $T > 0\text{K}$  vom chemischen Potential. Da die betrachteten Energiedifferenzen Temperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur entsprechen, nehmen wir im weiteren Verlauf  $T = 0\text{K}$  an und sprechen daher von der Fermi-Energie. Die Fermi-Energie ist wie für jeden Halbleiter auch für Diamanten abhängig von der Dotierung [217]. Die mutmaßlich häufigsten Defekte in hochreinen CVD-Diamanten, die als Donatoren bzw. Akzeptoren wirken, sind substitutioneller Stickstoff und Bor [183]. Auch für sehr geringe Konzentrationen wird angenommen, dass substitutioneller Stickstoff einen Donatorzustand 1,7 eV bis 1,8 eV unterhalb des Leitungsbandminimums einführt [212–217]. Für Bor hingegen liegt der Akzeptorzustand nur 0,37 eV oberhalb des Valenzbandmaximums, was die Ursache einer signifikanten Lochleitfähigkeit von ausreichend dotiertem Diamant bei Raumtemperatur ist [258, 259]. Unter Vernachlässigung anderer möglicher Dotierungen ist  $E_f$  daher einzig vom Verhältnis der Konzentrationen von Stickstoff und Bor abhängig, mit Stickstoff als dominanter Dotierung ist  $E_f$  näherungsweise durch dessen Donatorenniveau festgelegt. Mit der Bandlücke von Diamant  $E_g \approx 5,5\text{eV}$  ergibt sich dann je nach Definition der Fermi-Energie  $E_f = 3,7\text{eV}$  bis  $4,6\text{eV}$  [212, 213, 215–217]. Für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum ergeben DFT-Rechnungen von *Thiering und Gali* einen Stabilitätsbereich  $2,3\text{eV} < E_f < 3\text{eV}$  im thermischen Gleichgewicht [85]: Unterhalb von 2,3 eV ist der neutrale Ladungszustand stabil, oberhalb von 3 eV der optisch-inaktive zweifach negativ geladene Zustand. Nach dieser Rechnung müsste letztgenannter Ladungszustand im thermischen Gleichgewicht der stabile Zustand sein. Spektroskopie an  $\text{SnV}$ -Zentren bei Raumtemperatur bestätigt dieses Ergebnis jedoch nicht, da in allen bisher genannten Studien mit nicht-resonanter Anregung zweifelsfrei der einfach negative Ladungszustand beobachtet wird. Allerdings ist denkbar, dass erst die Einstrahlung eines Lasers ein dynamisches Gleichgewicht der Ladungsumgebung erzeugt, das sich vom thermischen

unterscheidet und den einfach negativen Ladungszustand in den verwendeten Diamanten stabilisiert [260].

Einen Hinweis darauf liefern Experimente bei kryogenen Temperaturen, in denen die Fluoreszenz eines einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentrums reproduzierbar ausgeschaltet werden kann. Dazu wird eine der Feinstrukturlinien der ZPL mit einem schmalbandigen Laser abgetastet und die Emission über das PSB detektiert. Sobald der Laser in Resonanz mit der Feinstrukturlinie kommt, bricht die Fluoreszenz abrupt und nachhaltig ein. Auch nach mehreren Stunden kann mit resonanter oder nah-resonanter Anregung keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden. Einzig die Einstrahlung eines nicht-resonanten Lasers höherer Energie, etwa bei 532 nm, kann die Fluoreszenz wiederherstellen, jedoch sind die Feinstrukturlinien dann um einige 100 MHz verschoben. Diese Beobachtungen legen nahe, dass der einfach negative Ladungszustand des  $\text{SnV}$ -Zentrums zumindest unter resonanter Anregung nicht stabil ist. Der nicht-resonante Laser bringt das  $\text{SnV}$ -Zentrum zurück in den negativen Ladungszustand, ändert dabei allerdings die Ladungsumgebung, wodurch die ZPL spektral verschoben wird. Damit liegt die Beteiligung eines weiteren Defekts in der Umgebung des  $\text{SnV}$ -Zentrums nahe. Dies untermauert ferner die Vermutung, dass die beobachtete Stabilität des negativen Ladungszustands auch bei Raumtemperatur möglicherweise auf einer durch den verwendeten Laser erzeugten Änderung der Ladungsumgebung beruht.

Um die Natur des beteiligten Defekts zu ergründen, kann ein weiteres Experiment durchgeführt werden, bei dem ein  $\text{SnV}^-$ -Zentrum kontinuierlich resonant angeregt wird. Wie bereits beschrieben kann ein simultan eingestrahelter zweiter Laser höherer Energie den einfach negativen Ladungszustand und damit die Fluoreszenz stabilisieren. Die Wellenlänge dieses zweiten Lasers wird nun variiert und die detektierte Zählrate aufgezeichnet. Durch Aufzeichnen der Zählrate, die jeweils von beiden Lasern allein erzeugt wird und der Zählrate, die von beiden gemeinsam erzeugt wird, kann ein Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit der Wellenlänge des zweiten Lasers bestimmt werden. Dadurch kann effektiv diejenige Wellenlänge bestimmt werden, die den einfach negativen Ladungszustand am effizientesten stabilisiert, entsprechend einem maximalen Verstärkungsfaktor. Abbildung 3.10 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Unterhalb einer Wellenlänge von 530 nm kann eine kontinuierliche Steigerung des Verstärkungsfaktors beobachtet werden, bei 460 nm ergibt sich eine Verstärkung der Fluoreszenz um einen Faktor 60.

Durch zeitaufgelöste Messungen kann ferner festgestellt werden, dass es sich bei der Inaktivierung der Fluoreszenz um einen Ein-Photonen-Prozess handelt, durch den das



**Abbildung 3.10:** Messung des Faktors, um den die Emission eines  $\text{SnV}^-$ -Zentrum bei resonanter Anregung verstärkt wird, in Abhängigkeit der Wellenlänge des nicht-resonanten Stabilisierungslasers. Reproduziert nach Görlitz *et al.* [92].

$\text{SnV}^-$ -Zentrum ausgehend von seinem angeregten Zustand in den zweifach negativ geladenen Zustand ionisiert wird. Dies geschieht durch die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband durch den resonanten Laser, wodurch ein Loch verbleibt, das im Diamanten diffundiert. Der zweifach negativ geladene Zustand ist daher über lange Zeit stabil und das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum währenddessen optisch inaktiv. Erst ein nahegelegenes Loch im Valenzband kann erneut den Übergang von  $\text{SnV}^{2-}$  zu  $\text{SnV}^-$  induzieren. Dieses Loch muss durch die Ionisation eines weiteren Defekts in der Umgebung erzeugt werden. Die Kurve des Verstärkungsfaktors deckt sich dabei sehr gut mit der Photoionisationskurve der neutralen ( $\text{VV}^0$ ) zur negativ geladenen Doppelvakanz ( $\text{VV}^-$ ) [261].

Basierend auf diesen Ausführungen kann folgender dynamischer Ladungszyklus für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum abgeleitet werden, ausgehend vom einfach negativen Ladungszustand:

1. Ein Laser mit einer Wellenlänge oberhalb von 530 nm induziert zunächst einen zyklischen Übergang zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums unter Erzeugung entsprechender Fluoreszenz. Nach kurzer Zeit kommt es vom angeregten Zustand aus zur Anhebung eines Elektrons aus dem Valenzband durch den Laser, wodurch das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum in den zweifach negativ geladenen und optisch-inaktiven Zustand übergeht. Das entstandene Loch diffundiert im Kristall, die Fluoreszenz erlischt.
2. Die Einstrahlung eines zweiten Lasers mit einer Wellenlänge unterhalb von 530 nm kann in nächster Nähe zum  $\text{SnV}^{2-}$ -Zentrum einen  $\text{VV}^0$ -Defekt zum  $\text{VV}^-$ -Defekt ionisieren, wodurch ein Loch im Valenzband entsteht.
3. Das Loch diffundiert zum  $\text{SnV}^{2-}$ -Zentrum und rekombiniert mit einem Elektron des Zentrums, wodurch dieses zurück in den einfach negativen Ladungszustand wechselt. Der verbleibende  $\text{VV}^-$  Defekt führt nun eine geänderte Ladungsumgebung ein, die den beobachteten Sprung der ZPL erklärt.

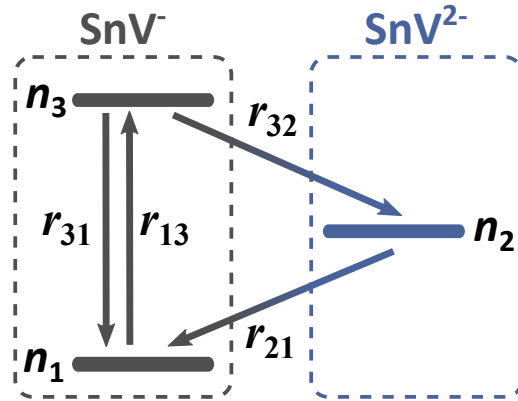
Wird der zweite Laser zur Stabilisierung des Ladungszustands mit einer Wellenlänge unterhalb von etwa 530 nm permanent und mit ausreichender Leistung eingestrahlt, werden mutmaßlich alle Doppelvakanzen in der Umgebung des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums ionisiert, wodurch einerseits der einfach negative Ladungszustand stabilisiert und andererseits eine wohldefinierte Ladungsumgebung hergestellt wird, welche die spektrale Diffusion verhindert. Die direkte nicht-resonante Anregung mit einem grünen Laser bei 516 nm, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, ist daher in der Lage, sowohl die Anregung als auch die Ladungsstabilisierung zu bewirken, letztere jedoch nicht mit maximal möglicher Effizienz. Dies ist eine mögliche Erklärung, weshalb die Fluoreszenz des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums üblicherweise problemlos unter grüner Anregung beobachtet werden kann. Auch bei Raumtemperatur kann jedoch unter grüner Anregung, das heißt für eine nur ineffiziente Ionisierung der Doppelvakanzen, eine verminderte Fluoreszenz der  $\text{SnV}^-$ -Zentren beobachtet werden, die mit dem Einstrahlen eines zusätzlichen blauen Lasers weit über den einzelnen Effekt beider Laser hinaus erhöht werden kann, wie wir in Kapitel 5 genauer untersuchen werden.

Wenngleich die genaue mikroskopische Situation für das SnV-Zentrum damit weiterhin Stand aktueller Forschung bleibt, existiert mit dem optisch-inaktiven SnV<sup>2-</sup>-Zentrum eine Erklärung für die physikalische Natur des bereits angesprochenen langlebigen Lagerzustands, der die erreichbaren Emissionsraten für G4V-Zentren limitiert. Daher wollen wir abschließend zu diesem Kapitel ein Ratengleichungsmodell zur Erklärung der Photophysik der G4V-Zentren unter Einbeziehung dieses Lagerzustands aufstellen.

### 3.3.3 Beschreibung des SnV-Zentrums als Drei-Niveau-System

In vielen Fällen kann die beobachtete Photophysik eines einzelnen Festkörperemitters erfolgreich über ein Drei-Niveau-System beschrieben werden, etwa für das NV<sup>-</sup>-Zentrum [227, 262], das SiV<sup>-</sup>-Zentrum [170, 263], das GeV<sup>-</sup>-Zentrum [86] und das SnV<sup>-</sup>-Zentrum [57, 94]. Die sich daraus ergebenden Modelle eignen sich sowohl zur Anpassung der Leistungsabhängigkeit der Emissionsrate und der  $g^{(2)}$ -Funktion als auch zur Extraktion der zugrundeliegenden Übergangsraten. Das zusätzliche Niveau beschreibt dabei den Lagerzustand, während dessen Besetzung das Farbzentrum keine Photonen emittieren kann. In einigen Studien wird für die Natur dieses Lagerzustands ein zusätzlicher physikalischer Zustand des negativen Ladungszustands des jeweiligen Farbzentrums postuliert [264, 265]. In dieser Arbeit wollen wir sowohl diese Möglichkeit als auch weitere mögliche Zerfallskanäle in den Grundzustand [266], etwa über Phononenkaskaden [267], vernachlässigen.

Stattdessen stellen wir ein Ratengleichungsmodell unter Berücksichtigung des im letzten Abschnitt diskutierten Ladungszyklus auf. In diesem Kontext identifizieren wir den den optisch-inaktiven zweifach negativen Ladungszustand des SnV-Zentrums als die physikalische Natur des hier modellierten Lagerzustands. Wir beschränken uns dabei zunächst auf einfarbige, nicht-resonante Anregung, ehe das Modell in Kapitel 5 basierend auf den dort vorgestellten Messergebnissen erweitert wird. Insgesamt ergibt sich das in Abbildung 3.11 skizzierte System mit allen relevanten Raten zwischen den Zuständen. Es existiert somit ein Grundzustand (Zustand 1), ein Lagerzustand (Zustand 2) und ein angeregter Zustand (Zustand 3) mit den jeweiligen Populationen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$ . Der angeregte Zustand wird nicht-resonant aus dem Grundzustand angeregt. Diesem Anregungspfad wird dadurch genüge getan, dass es keine der Absorption entgegengesetzte stimulierte Emission gibt. Folglich kann eine lineare Abhängigkeit der Absorption von der eingestrahlten Laserleistung  $P$  angenommen werden:



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung eines Drei-Niveau-System, bei dem der angeregte Zustand 3 entweder direkt oder über den Lagerzustand 2 in den Grundzustand 1 zerfallen kann.

$$r_{13} = r_{13}^0 \cdot P$$



Die Einheit von  $r_{13}^0$  ist  $[r_{13}^0] = \text{Ws}^{-1}$ . Der angeregte Zustand zerfällt entweder mit der Rate  $r_{31}$  in den Grundzustand und emittiert dabei spontan ein Photon oder zerfällt nichtstrahlend mit der Rate  $r_{32}$  in den Lagerzustand. Da *Görlitz et al.* den Prozess der Ionisation als Ein-Photon-Prozess aus dem angeregten Zustand kommend identifiziert haben [92], nehmen wir die Übergangsrate vom angeregten Zustand in den Lagerzustand ebenfalls als proportional zur Leistung an. Selbiges gilt für die Rate aus dem Lagerzustand zurück in den Grundzustand:

$$\begin{aligned} r_{32} &= r_{32}^0 \cdot P \\ r_{21} &= r_{21}^0 \cdot P \end{aligned}$$

Damit ergeben sich die folgenden Ratengleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 r_{13} + n_2 r_{21} + n_3 r_{31} \\ \frac{dn_2}{dt} &= -n_2 r_{21} + n_3 r_{32} \\ \frac{dn_3}{dt} &= -n_3 (r_{31} + r_{32}) + n_1 r_{13} \end{aligned}$$

Für dieses System können auf Basis einer allgemeinen Lösung des Drei-Niveau-Systems geschlossene analytische Ausdrücke für die Populationen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  berechnet werden. Diese Berechnungen haben etwa *Zizak et al.* im Detail ausgeführt [268], deren Ergebnisse wir als Grundlage zur Herleitung der funktionalen Verläufe von Emissionsrate und  $g^{(2)}$ -Funktion verwenden. Dabei nehmen wir ferner die Anfangsbedingung

$$n_1 = 1, n_2 = n_3 = 0 \Rightarrow n_1 + n_2 + n_3 = 1$$

an, wodurch wir die Populationen als Besetzungswahrscheinlichkeiten interpretieren können. An dieser Stelle sei ergänzend auf die Arbeit von *Berthel et al.* hingewiesen [227], in der ein vergleichbares System zur Modellierung der Photochromie von NV-Zentren aufgestellt wird.

### Emissionsrate und Zählrate

Wie wir in Kapitel 2.1 definiert haben, beschreibt die Emissionsrate  $N$  die Zahl der emittierten Photonen eines Emitters pro Sekunde. Im transienten Fall, also für Anregungsraten weit unterhalb der hier angenommenen Zerfallsraten, können wir sie gemäß Gleichung (2.14) berechnen. Unter kontinuierlicher Anregung entwickelt sich jedoch eine stationäre Besetzungswahrscheinlichkeit der beteiligten Zustände. Die Emissionsrate berechnet sich dann als das Produkt aus der stationären Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands  $n_3$  und der strahlenden Zerfallsrate  $r_{31}$  und ist abhängig von der kontinuierlich eingestrahlten Anregungsleistung  $P$ . Aus den Lösungen von *Zizak et*

al. ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 N(P) &= \lim_{t \rightarrow \infty} n_3(t) \cdot r_{31} \\
 &= \frac{r_{31} r_{13}^0 r_{21}^0}{r_{13}^0 r_{21}^0 + r_{21}^0 r_{32}^0 + r_{13}^0 r_{32}^0} \cdot \frac{P}{\frac{r_{21}^0 r_{31}^0}{r_{13}^0 r_{21}^0 + r_{21}^0 r_{32}^0 + r_{13}^0 r_{32}^0} + P} \\
 &= N_{\text{sat}} \cdot \frac{P}{P_{\text{sat}} + P} \tag{3.3}
 \end{aligned}$$

Die Emissionsrate nimmt daher mit steigender Leistung nicht unendlich zu, sondern nähert sich asymptotisch dem Wert  $N_{\text{sat}}$  und ist dabei monoton steigend. Das Maximum wird daher im Grenzwert unendlich hoher Leistungen erreicht, weshalb  $N_{\text{sat}}$  auch als Sättigungsemissionsrate und  $P_{\text{sat}}$  als Sättigungsleistung bezeichnet wird:

$$N_{\text{sat}} = n_{3,\text{sat}} \cdot r_{31} \tag{3.4}$$

$$P_{\text{sat}} = n_{3,\text{sat}} \cdot \frac{r_{31}}{r_{13}^0} \tag{3.5}$$

Beide sind von der Besetzung  $n_{3,\text{sat}}$  des angeregten Zustands in Sättigung ( $P \gg P_{\text{sat}}$ ) abhängig:

$$n_{3,\text{sat}} = \frac{r_{13}^0 r_{21}^0}{r_{13}^0 r_{21}^0 + r_{21}^0 r_{32}^0 + r_{13}^0 r_{32}^0} \tag{3.6}$$

Aufgrund der endlichen Wahrscheinlichkeit des Zerfalls über den langlebigen Lagerzustand, entsprechend einem Übergang von  $\text{SnV}^-$  zu  $\text{SnV}^{2-}$ , ergibt sich eine reduzierte Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands. Diese ist leistungsabhängig entsprechend Gleichung (3.3) und konvergiert in Sättigung gegen  $n_{3,\text{sat}}$ .

Das Produkt aus  $N_{\text{sat}}$ , der Sammeleffizienz  $\eta$  und der Detektionseffizienz  $\chi$  ergibt letztlich die Sättigungszählrate  $I_{\text{sat}}$  an detektierbaren Photonen pro Sekunde:

$$I_{\text{sat}} = n_{3,\text{sat}} \cdot \Gamma_s \cdot \eta \cdot \chi \tag{3.7}$$

Im Rückblick auf Kapitel 2 haben wir an dieser Stelle  $r_{31} \equiv \Gamma_s$  identifiziert. Mit Gleichung (2.16) folgt daraus:

$$I_{\text{sat}} = n_{3,\text{sat}} \cdot \Gamma_s^0 \cdot \xi \cdot \chi \tag{3.8}$$

In dieser Formel zur Berechnung von  $I_{\text{sat}}$  sind  $n_{3,\text{sat}}$  und  $\Gamma_s^0$  von internen Eigenschaften des Emitters und  $\chi$  von der konkreten Anwendung bzw. dem Messaufbau abhängig. Eine exemplarische Verdopplung des Sammelfaktors  $\xi$  durch eine nanophotonische Struktur führt daher auch zu einer Verdopplung der Sättigungszählrate  $I_{\text{sat}}$ . Wie bereits am Ende von Kapitel 2 angekündigt ist  $\xi$  daher ein geeignetes Maß zur Quantifizierung der Steigerung der Helligkeit eines Emitters durch eine nanophotonische Struktur.

Auffällig ist, dass der in Gleichung (3.8) hergeleitete Ausdruck für  $I_{\text{sat}}$  prinzipiell vollkommen unabhängig von der in Kapitel 2.2.1 eingeführten Quanteneffizienz  $q$  ist, die in vielen Studien mit der Helligkeit eines Farbzentrum unter kontinuierlicher Anregung in Verbindung gebracht wird. Tatsächlich wird  $q$  dann benötigt, wenn  $\Gamma_s$  experimentell aus

einer Messung der Lebensdauer  $\tau$  bestimmt werden soll, etwa mittels zeitlich korrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC, engl. *time-correlated single photon counting*) unter Verwendung eines Pulslasers. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.2.1 gilt in diesem Fall

$$\Gamma_s = q \cdot \tau^{-1}$$

und damit:

$$I_{\text{sat}} = n_{3,\text{sat}} \cdot q \cdot \tau^{-1} \cdot \eta \cdot \chi \quad (3.9)$$

Im hier aufgestellten Modell, in dem wir explizit weitere Zerfallsmöglichkeiten des angeregten Zustands vernachlässigen, ergibt sich daher mit  $\Gamma_s \equiv r_{31}$  und  $\Gamma_{\text{ns}} \equiv r_{32}$ :

$$q = \frac{r_{31}}{r_{31} + r_{32}} \quad (3.10)$$

Zusammenfassend bewirkt ein langlebiger Lagerzustand damit zum einen, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands und folglich auch die spontane Emissionsrate sinkt. Zum anderen führt der zusätzliche Zerfallskanal in den Lagerzustand zu einer reduzierten Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustands, wodurch aus der Messung von  $\tau$  nicht mehr direkt auf die zu erwartende, maximale Emissionsrate  $\Gamma_s$  geschlossen werden kann. Stattdessen muss die Möglichkeit des nicht-strahlenden Zerfalls über die Quanteneffizienz  $q$  mit eingerechnet werden. Daher ist die Angabe von  $q$  gemäß Gleichung (3.10) im Zusammenhang mit einer Messung von  $\tau$  notwendig, um bei Kenntnis der verbleibenden Effizienzen  $\eta$  und  $\chi$  die theoretisch zu erwartende Zählrate in Sättigung abschätzen zu können, aber nicht hinreichend, um eine möglicherweise geringere Zählrate auch erklären zu können. Für Letzteres ist die Kenntnis von  $n_{3,\text{sat}}$  entscheidend.

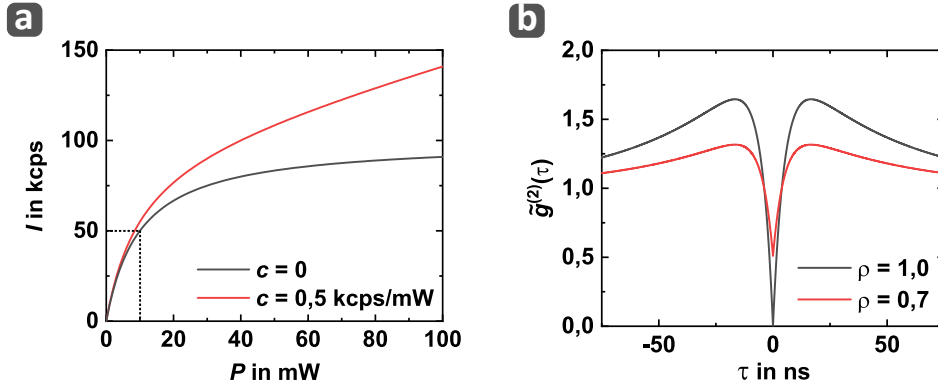
Auch die Zählrate beschreibt daher letztlich einen Sättigungsverlauf. Experimentell wird zusätzlich eine etwaige Hintergrundfluoreszenz aus dem Diamanten berücksichtigt, die häufig in guter Näherung proportional zur eingestrahlten Laserleistung ist. Zusätzlich kann noch eine konstante Dunkelzählrate  $D$  der Detektoren berücksichtigt werden:

$$I(P) = I_{\text{sat}} \cdot \frac{P}{P_{\text{sat}} + P} + c \cdot P + D \quad (3.11)$$

Eine Messung von  $I(P)$  an einem einzelnen Emitter wird als Sättigungsmessung bezeichnet. Abbildung 3.12 (a) zeigt exemplarisch zwei Sättigungsverläufe entsprechend Gleichung (3.11) ohne (graue Linie,  $c = 0$ ) und mit (rote Linie,  $c = 0,5 \text{ kcps mW}^{-1}$ ) linearer Hintergrundfluoreszenz und  $D = 0$ . Der asymptotische Verlauf ist deutlich zu erkennen, ebenso die Tatsache, dass mit Erreichen von  $P_{\text{sat}}$  die Zählrate für  $c = 0$  und  $D = 0$  genau  $I_{\text{sat}}/2$  beträgt.

### $g^{(2)}$ -Funktion

Wie wir in Kapitel 2.1 diskutiert haben, zeigt ein einzelner Emitter im HBT-Experiment einen Einbruch der gemessenen Koinzidenzen für einen verschwindenden Zeitabstand der Detektionsereignisse. Für ein Drei-Niveau-System ergibt sich jedoch eine zusätzliche



**Abbildung 3.12:** (a) Exemplarische Sättigungsverläufe gemäß Gleichung (3.11). Zur Berechnung wird  $I_{\text{sat}} = 100 \text{ kcps}$ ,  $P_{\text{sat}} = 10 \text{ mW}$  und  $c = 0$  (graue Linie) bzw.  $c = 0,5 \text{ kcps mW}^{-1}$  (rote Linie) angenommen. (b) Exemplarische  $g^{(2)}$ -Funktion gemäß Gleichung (3.18). Zur Berechnung wird  $a = 1$ ,  $\tau_1 = 5 \text{ ms}$  und  $\tau_2 = 50 \text{ ms}$  angenommen, jeweils mit  $\rho = 1$  (graue Linie) und  $\rho = 0,7$  (rote Linie). In beiden Fällen ist deutlich das Bunching zu erkennen, insgesamt reduziert die Annahme einer endlichen Hintergrundfluoreszenz den markanten Verlauf jedoch und führt insbesondere zu  $g^{(2)}(0) > 0$ , wie in Kapitel 2.1 bereits diskutiert.

Charakteristik: Da der Lagerzustand eine endliche Lebensdauer besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, zwei Photonen in einem zeitlichen Abstand entsprechend dieser Lebensdauer zu detektieren. Für die gemessene  $g^{(2)}$ -Funktion bedeutet dies einen Anstieg auf  $g^{(2)}(\tau) > 1$  für spezifische Zeitabstände  $\tau$ , weshalb man in diesem Kontext ebenfalls von Bunching spricht.

Die  $g^{(2)}$ -Funktion entspricht der zeitabhängigen Besetzung des angeregten Zustands  $n_3(t)$ , normiert auf die Besetzung im stationären Zustand [262]. Für  $n_3(t)$  können wir ebenfalls einen geschlossenen analytischen Ausdruck aus der Arbeit von Zizak *et al.* angeben, wodurch sich für die  $g^{(2)}$ -Funktion ergibt:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a) \cdot \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_1}\right) + a \cdot \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_2}\right) \quad (3.12)$$

Hierin sind die drei neuen Parameter  $a$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  definiert worden, die von den Übergangsraten abhängen und damit ebenfalls leistungsabhängig sind.

$$A = r_{13} + r_{31} + r_{32} + r_{21} \quad (3.13)$$

$$B = r_{13}r_{32} + r_{13}r_{21} + r_{31}r_{21} + r_{32}r_{21} \quad (3.14)$$

$$\tau_{1,2} := \frac{2}{A \pm \sqrt{A^2 - 4B}} \quad (3.15)$$

$$a := \frac{1 - r_{21}\tau_2}{r_{21}(\tau_2 - \tau_1)} \quad (3.16)$$

Die Bedeutung dieser Parameter lässt sich im Limit von  $P \rightarrow 0$  und  $P \rightarrow \infty$  erkennen. Zum besseren Verständnis nehmen wir zunächst an, dass nur  $r_{13}$  leistungsabhängig ist

und  $r_{21} \ll r_{31} + r_{32}$  gilt, entsprechend einem langlebigen Lagerzustand. Es ergibt sich:

$$\begin{array}{ll} \lim_{P \rightarrow 0^+} \tau_1 = \frac{1}{r_{31} + r_{32}} & \lim_{P \rightarrow \infty} \tau_1 = 0 \\ \lim_{P \rightarrow 0^+} \tau_2 = \frac{1}{r_{21}} & \lim_{P \rightarrow \infty} \tau_2 = \frac{1}{r_{21} + r_{32}} \\ \lim_{P \rightarrow 0^+} a = 0 & \lim_{P \rightarrow \infty} a = \frac{r_{32}}{r_{21}} \end{array}$$

Im Limit verschwindender Anregungsleistungen sind  $\tau_1$  und  $\tau_2$  durch die Übergangsraten ihrer möglichen Zerfallskanäle gegeben. Für sehr hohe Leistungen verschwindet  $\tau_1$ , wohingegen für  $\tau_2$  die Besetzung des Lagerzustands durch den Zerfall des angeregten Zustands relevant wird. Der Parameter  $a$  misst effektiv das Verhältnis aus Be- und Entvölkerung des Lagerzustands und wird auch als Stärke des Bunchings bezeichnet. Für die leistungsabhängigen Raten  $r_{32}$  und  $r_{21}$  ergeben sich die folgenden Grenzwerte:

$$\begin{array}{ll} \lim_{P \rightarrow 0^+} \tau_1 = \frac{1}{r_{31}} & \lim_{P \rightarrow \infty} \tau_1 = 0 \\ \lim_{P \rightarrow 0^+} \tau_2 = \infty & \lim_{P \rightarrow \infty} \tau_2 = 0 \\ \lim_{P \rightarrow 0^+} a = 0 & \lim_{P \rightarrow \infty} a = \text{konst.} \end{array}$$

Insbesondere für  $\tau_2$  ergeben sich Änderungen, die jedoch differenziert betrachtet werden müssen. Zwar spielt im mathematischen Grenzwert  $P \rightarrow \infty$  das Verhältnis von  $r_{32}^0$  und  $r_{21}^0$  keine Rolle mehr, für endliche Leistungen ist es jedoch weiterhin relevant. Da der Zerfall des angeregten Zustands in den Lagerzustand nun leistungsabhängig ist, verschwindet dessen Einfluss auf  $\tau_1$  für  $P \rightarrow 0^+$ .

Unabhängig von der genauen Gestalt der theoretisch zu erwartenden  $g^{(2)}$ -Funktion beeinflussen unkorrelierte Detektionsereignisse wie in Kapitel 2.1 diskutiert die Reinheit der tatsächlich gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktion. Dazu zählen sowohl technische Imperfektionen wie eine endliche Dunkelzählrate der Detektoren als auch unerwünschte Hintergrundfluoreszenz aus dem Diamanten. Das Verhältnis aus echten Detektionsereignissen durch erwünschte Photonen des Farbzentrums (Signal  $S$ ) und der Summe aller Detektionsereignisse (Signal  $S$  + Hintergrund  $B$ ) wird mit  $\rho$  bezeichnet:

$$\rho := \frac{S}{S + B} \quad (3.17)$$

Letztlich wird die  $g^{(2)}$ -Funktion (3.12) durch die zusätzlichen Detektionsereignisse wie folgt verändert:

$$\tilde{g}^{(2)}(\tau) = 1 + \rho^2 (g^{(2)}(\tau) - 1) \quad (3.18)$$

Für  $\tau \rightarrow \pm\infty$  ergibt sich keine Änderung, die Funktion ist hier weiter auf 1 normiert. Für  $\tau = 0$  finden wir jedoch die wichtige Formel:

$$\tilde{g}^{(2)}(0) = 1 - \rho^2 \quad (3.19)$$

Ohne Hintergrundfluoreszenz ( $B = 0$ ) ergibt sich  $\rho = 1$  und damit ein vollständiger Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion für verschwindende Zeitabstände. Damit kann aus einer Anpassung der gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktion gemäß Gleichung (3.12) auch  $\rho$  bestimmt werden. Alternativ kann  $\rho$  auch aus einer Sättigungsmessung bestimmt werden, sofern die entsprechende Anpassung gemäß Gleichung (3.11) einen validen Wert für  $c$  liefert. Eine vollständig unabhängige Möglichkeit zur Bestimmung von  $\rho$  ist ein Vergleich der Zählrate des Emitters und der Zählrate im Umfeld des Emitters.

Für  $\rho < 1$  verschlechtert sich der Einbruch deutlich aufgrund der quadratischen Abhängigkeit. Wir bezeichnen Gleichung (3.19) im weiteren Verlauf als das Hintergrundlimit der  $g^{(2)}$ -Funktion. Bereits für  $\rho \approx 0,7$  ergibt sich ein maximaler Einbruch auf nur noch  $\bar{g}^{(2)}(0) \approx 0,51$ , vergleiche Abbildung 3.12 (b). Das Beispiel zeigt deutlich, dass es für eine hohe Reinheit unerlässlich ist, eine hohe Helligkeit im Sinne eines hohen Signals der Farbzentren zu erhalten und gleichzeitig auf eine Minimierung der Quellen unerwünschter Hintergrundfluoreszenz hinzuwirken.

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Modell ist ein einfaches, aber gleichzeitig universelles Werkzeug zur Beschreibung der Photophysik der G4V-Zentren. Universell deshalb, da sich die Gestalt der  $g^{(2)}$ -Funktion nicht verändert, unabhängig davon welche Raten im Modell ein- oder ausgeschaltet werden und welche Leistungsabhängigkeiten diese Raten haben. Daher gelingt eine Anpassung einer gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktion für ein G4V-Farbzentrum in der Regel immer mit Gleichung (3.12), verbunden mit konkreten Werten für die Parameter  $a$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , die von der verwendeten Anregungsleistung abhängen. Die Überführung dieser drei Parameter in explizite Werte für die Raten wiederum hängt vollständig von den getroffenen Annahmen für die Raten im Modell ab. Wir werden dies im Kontext tatsächlicher Messungen im Detail in Kapitel 5 diskutieren.

Um diese Messungen durchführen zu können, benötigen wir zunächst ein Verfahren, um Diamanten mit einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren darin herzustellen. Im Gegensatz zu Stickstoff und Silizium kommt Zinn üblicherweise nicht in hochreinen CVD-Diamanten vor, sodass  $\text{SnV}^-$ -Zentren erst durch Ionenimplantation und die anschließende Mobilisierung von Fehlstellen erzeugt werden müssen, was im nächsten Kapitel 4 im Detail diskutiert wird.

## 4 | **Fabrikation einkristalliner Diamantmembranen mit einzelnen SnV-Zentren**

*Alle in diesem Kapitel gezeigten Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (REM-Aufnahmen) wurden von Christoph Pauly<sup>1</sup> erstellt. Das verwendete Rezept für das reaktiven Ionenätzen wurde maßgeblich von Michel Challier und Oliver Opaluch<sup>2</sup> entwickelt und ist für das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren teilweise angepasst worden. Die Ionenimplantation erfolgte unter Anleitung von Dr. Michael Kieschnick<sup>3</sup>.*

In diesem Kapitel wird ein Verfahren zur Fabrikation dünner Membranen in einkristallinen Diamanten und zur Erzeugung einzelner SnV-Zentren darin vorgestellt. Das Kapitel ist dazu in vier Teile untergliedert: Zunächst diskutieren wir das eigentliche Verfahren, beginnend mit einer Einführung in die zentrale Technik des reaktiven Ionenätzens, mit der die Membranen strukturiert werden. Es folgt eine Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte, zu Beginn derer auch die Anforderungen an Politur und Reinheit der verwendeten Diamanten diskutiert werden. Dieser Teil endet mit der Beschreibung des ersten tiefen Ionenätzens unter Verwendung einer Schattenmaske, mit der die Position der Membranen auf den verwendeten Diamanten festgelegt wird. Im zweiten Teil wird das Einbringen von Zinnionen in die geätzten Membranen und das nachfolgende Erzeugen einzelner SnV-Zentren durch ein Erhitzen im Vakuumofen erläutert. Der dritte Teil befasst sich mit den finalen Schritten des rückseitigen Ausdünnens, wodurch die Membranen auf eine minimale Dicke deutlich unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  strukturiert werden können. Schließlich wird im letzten Teil ein Fazit gezogen und mögliche Verbesserungsansätze diskutiert. Während sich dieses Kapitel damit ausschließlich der Fabrikation widmet, befasst sich das diesem Kapitel folgende Kapitel 5 mit der spektroskopischen Untersuchung der erzeugten SnV<sup>-</sup>-Zentren direkt nach deren Erzeugung. Abschließend werden die vollständig ausgedünnten Membranen in Kapitel 6 zur Implementierung der optischen Antenne verwendet.

### **4.1 Strukturierung von Diamant mittels reaktivem Ionenätzen**

Eine etablierte Möglichkeit zur Herstellung dünner Diamantfilme ist das bereits in Kapitel 3.1.1 besprochene CVD-Verfahren, das auch für viele andere Materialsysteme wie Sili-

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe, Universität des Saarlandes.

<sup>2</sup>AG Jun.-Prof. Dr. Elke Neu-Ruffing, TU Kaiserslautern.

<sup>3</sup>AG Prof. Dr. Jan Meijer, Universität Leipzig.

ziumcarbid oder Galliumarsenid Anwendung findet. Grundsätzlich können damit auch einige Nanostrukturen direkt während des Wachstums hergestellt werden, prominente Beispiele sind Pyramiden [269–271] oder Säulen [272]. Man spricht auch von einem *bottom-up*-Ansatz, also dem Aufbau einer Struktur durch Abscheiden eines Materials auf ein Substrat. Eine große Herausforderung dabei ist jedoch das Wachstum eines qualitativ hochwertigen, sprich möglichst einkristallinen und gering verspannten Diamanten, was bereits für einen dünnen Film nur von wenigen Firmen beziehungsweise Forschungseinrichtungen weltweit beherrscht wird. Daher werden Nanostrukturen mehrheitlich im *top-down*-Ansatz hergestellt. Die Strukturen werden hierbei durch den selektiven Abtrag eines hochqualitativen CVD-Diamanten erzeugt. Zur Herstellung dünner, freistehender Diamantmembranen im *top-down*-Verfahren existieren im Wesentlichen zwei etablierte Vorgehensweisen. Zum einen können hochenergetische Ionenstrahlen verwendet werden, um in einer gewünschten Tiefe das Kristallgitter so weit zu beschädigen, dass der Diamant dort bei hohen Temperaturen graphitisiert. Graphit kann im Gegensatz zu Diamant nasschemisch geätzt werden, wodurch dreidimensionale Strukturen, etwa eine freistehende Membran, hergestellt werden können [273–277]. Jedoch erzeugen die Ionen schon auf ihrem Weg durch den Diamanten signifikante Schäden im Kristallgitter, wodurch die kristallographische Qualität der so hergestellten Membran reduziert wird [278]. Um diese Schäden zu umgehen, kann die erzeugte Membran in einem nächsten Schritt mit einer neuen Diamantschicht im CVD-Verfahren überwachsen werden [279–281]. Das Verfahren setzt damit jedoch den Erfolg einer Vielzahl verschiedener Prozesse voraus. Als vergleichsweise einfache Alternative hat sich daher das reaktive Ionenätzen (engl. *reactive ion etching*, RIE) etabliert, dessen Grundlagen und Herausforderungen wir im Folgenden besprechen.

Beim Ionenätzen wird das zu ätzende Substrat am Boden einer Reaktorkammer platziert. Zwischen Boden und Decke wird ein elektrisches Wechselfeld definierter Leistung im Radiofrequenzbereich (RF) angelegt. Ein Edelgas in der Kammer, üblicherweise Argon (Ar), wird dadurch ionisiert und bildet ein Plasma. Aufgrund der Plasmaentladung und der Trägheit der Ionen gegenüber den freien Elektronen baut sich in Abhängigkeit der eingestellten RF-Leistung zwischen Reaktordecke und Boden ein elektrisches Feld auf, das eine Gleichspannungskomponente (Vorspannung, engl. *DC-Bias*) in Richtung des Substrats besitzt. Auf die Edelgasionen im Plasma wirkt daher eine Kraft in Richtung des Substrats, das folglich zerstäubt wird. Je höher die RF-Leistung, desto höher die Vorspannung und desto stärker dieser rein physikalische Abtrag und dessen Anisotropie. Für Diamant ist der physikalische Abtrag allein jedoch zu gering, um eine technisch sinnvolle Abtragsrate zu ermöglichen. Daher wird neben Argon ein chemisch reaktives Gas zugefügt, üblicherweise Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) oder Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ). Diese molekularen Gase ätzen Diamant nach demselben Prinzip wie Argon ebenfalls physikalisch, gleichzeitig bilden sich durch Ionisation und Dissoziation der Gasmoleküle auch reaktive Komponenten, die einen zusätzlichen chemischen Abtrag des Diamanten bewirken. Sowohl Ar/ $\text{Cl}_2$ -Plasmen [133, 281–283] als auch Ar/ $\text{O}_2$ -Plasmen [131, 284–294] konnten bereits im Rahmen vieler Studien erfolgreich eingesetzt werden, um mit hohen Abtragsraten tiefe Strukturen in Diamant herzustellen. Das giftige und stark korrosive Chlorgas

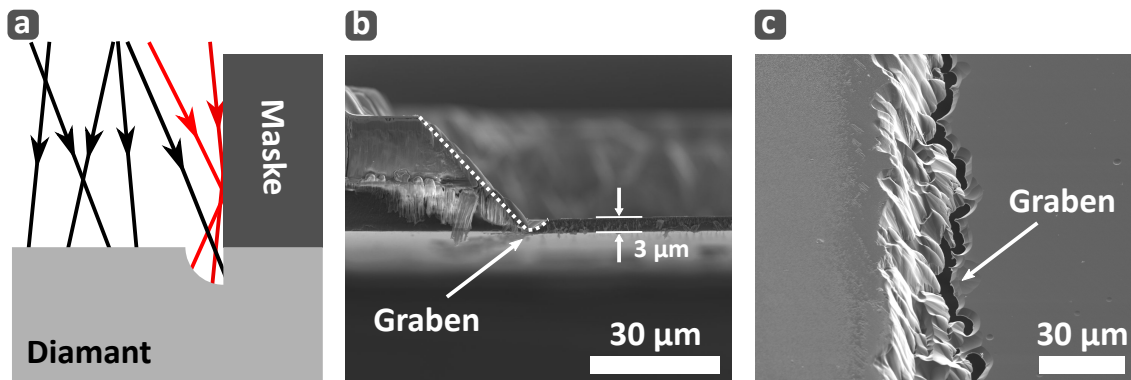


stellt jedoch besondere Anforderungen an die verwendete Ätzanlage und kommt in dieser Arbeit zugunsten eines etablierten Prozesses auf Basis eines Ar/O<sub>2</sub>-Plasmas nicht zum Einsatz. Um die Dichte des Plasmas und somit die Abtragsrate weiter zu erhöhen, kann zusätzlich zum elektrischen ein magnetisches Wechselfeld induktiv an das Plasma gekoppelt werden (engl. *inductively coupled plasma*, ICP). Eine solche Ätzanlage mit ICP wird auch in dieser Arbeit verwendet.

Durch eine lokale Maskierung kann ein Diamant unter Verwendung des reaktiven Ionenätzens gezielt strukturiert werden. Für große Strukturen, wie die in dieser Arbeit hergestellten Membranen, sind makroskopische Hartmasken ausreichend [133,290,292]. Masken für feinere Strukturen wie beispielsweise Nanosäulen, die häufig im Bereich der Quantensensorik als Messspitzen [291,295,296] oder auch zur Verbesserung der Sammeleffizienz [109,112,115] verwendet werden, können durch Elektronenstrahlithografie direkt auf der zu strukturierenden Diamantoberfläche hergestellt werden. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird die Herstellung freistehender Diamantmembranen mit einer minimalen Dicke unterhalb von 1 µm beschrieben, was zusätzliche Anforderungen an die Geometrie der verwendeten Masken stellt. So impliziert ein stark anisotroper Abtrag, dass die Mehrheit der Ionen die Diamantoberfläche unter sehr spitzen Einfallswinkeln trifft. Im Umkehrschluss folgt daraus, dass die Ionen Strukturen senkrecht zur Oberfläche in entsprechend großen Winkeln treffen, so auch die Kanten einer Maske. Für diese Ionen ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, an diesen Strukturen elastisch gestoßen und damit reflektiert zu werden [297]. Dadurch entsteht an senkrechten Strukturen eine lokal erhöhte Abtragsrate, man spricht auch von einer Überätzung. Abbildung 4.1 (a) illustriert das Problem. Werden die Aussparungen in den Schattenmasken mit senkrechten Seitenwänden hergestellt, führt die lokale Überätzung dazu, dass die Ränder der entstehenden Membran schneller abgetragen werden als die Fläche. Die Ränder stellen jedoch den Kontakt zum restlichen, nicht geätzten Diamanten her, der als Rahmen die nötige mechanische Stabilität der gesamten Membran sicherstellt. Der Ätzprozess müsste daher gestoppt werden, sobald die Ränder eine kritische Dicke unterschreiten, die Membran selbst aber noch wesentlich dicker ist. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.1 (b) und (c) anhand zweier REM-Aufnahmen aus der Dissertation von Thomas Jung gezeigt [293].

In diesem Beispiel kann die Membran nun nicht mehr weiter ausgedünnt werden, obwohl sie noch etwa 3 µm dick ist. Um dünnere Membranen herstellen zu können, muss die Bildung solcher durch Überätzung verursachter Gräben daher verhindert werden. Dazu werden die Masken dahingehend modifiziert, dass sie keine senkrechten, sondern abgeschrägte Seitenwände aufweisen [292]. Dies verhindert die Entstehung eben jener Gräben und ermöglicht so die Herstellung sehr dünner Membranen, wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels demonstriert wird.

Eine lokal erhöhte Abtragsrate und die daraus folgende Bildung von Gräben ist nicht nur auf die Kanten der Hartmasken beschränkt, sondern kann prinzipiell an jeder steilen Erhebung auf der Probe auftreten. So können etwa Partikel die Diamantoberfläche lokal maskieren, wodurch der Diamant an dieser Stelle so lange nicht geätzt wird, bis der Partikel durch das Plasma abgetragen wurde. Dadurch entsteht am Ort des Partikels effektiv eine Erhebung, gleichzeitig erfolgt um den Partikel herum aufgrund der genannten



**Abbildung 4.1:** (a) Schematische Darstellung der Überätzung. An Strukturen senkrecht zur Oberfläche können Ionen reflektiert werden (rote Pfeile) und so eine lokal erhöhte Abtragsrate bewirken. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Membran, die mit Hartmasken mit senkrechten Seitenwänden hergestellt wurde. Deutlich zu sehen ist der durch Überätzung entstandene Graben, der an vielen Stellen bereits vollständig durchgeätzt wurde. (c) Aus der Ansicht von oben wird klar erkennbar, dass ein weiteres Ätzen der Membran, die in diesem Beispiel erst eine mittlere Dicke von 3 µm besitzt, letztlich zu einem Verlust der Verbindung zum restlichen Diamanten führen würde. Die Abbildungen (b) und (c) stammen aus der Dissertation von Thomas Jung [293].

Überätzung ein stärkerer Abtrag. Man bezeichnet diesen unerwünschten Prozess auch als Mikromaskierung. Nach diesem Prinzip führt eine mit Partikeln kontaminierte Probe zur Aufrauung der geätzten Fläche, worauf in der folgenden Diskussion der einzelnen Verfahrensschritte noch näher eingegangen wird. Der Sauberkeit der zu ätzenden Diamantoberfläche kommt daher eine hohe Bedeutung zu. Hierbei sei letztlich angemerkt, dass die gezielte Kombination einer dünnen Maske mit senkrechten Seitenwänden und die daraus resultierende Überätzung mit einer gleichzeitigen Erosion der Maske auch gezielt genutzt werden kann, um spitze Strukturen wie Pyramiden durch reaktives Ionenätzen herzustellen [298].

Mikromaskierung kann jedoch nicht nur von Partikeln ausgehen, die zu Beginn des Ätzprozesses auf der Probenoberfläche vorhanden sind. Während des Ionenätzens greift das Plasma neben dem Diamanten auch alle anderen Materialien in der Reaktorkammer an. Dazu zählen beispielsweise das Trägersubstrat, auf dem die Diamanten in der Ätzanlage platziert werden, die Masken oder gar Teile des Reaktors selbst. Größere Partikel dieser Materialien können sich folglich während des Ätzprozesses auf den Diamanten ablagern und als Mikromaskierung fungieren. In entsprechenden Studien wird daher bei der Verwendung eines reinen Ar/O<sub>2</sub>-Plasma für längere Ätzprozesse eine signifikante Aufrauung aufgrund eben solcher abgeschiedener Partikel und der daraus resultierenden Mikromaskierungen berichtet [131, 284, 287–290, 293, 299, 300]. Durch die Beimischung eines fluorhaltigen Gases, etwa Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) oder Tetrafluormethan (CF<sub>4</sub>) kann dies in ebenjenen Studien verhindert werden. Daher wird auch in dieser Arbeit ein etablierter Prozess unter Verwendung von Ar, O<sub>2</sub> und SF<sub>6</sub> für die Herstellung der Diamantmembranen verwendet.

Ogleich das reaktive Ionenätzen den Hauptprozess im Verfahren zur Herstellung der

Diamantmembranen darstellt, ist eine aufwändige Vor- und Nachbereitung nötig, um die hohe Qualität der Diamanten dabei zu erhalten. Um Mikromaskierung zu minimieren, sollten alle Materialien in der Reaktorkammer möglichst sauber sein, insbesondere die Diamantoberfläche. Im Folgenden diskutieren wir daher chronologisch alle notwendigen Fabrikationsschritte, auch jene vor und nach dem eigentlichen Ionenätzen, beginnend mit den Anforderungen an das Ausgangsmaterial.

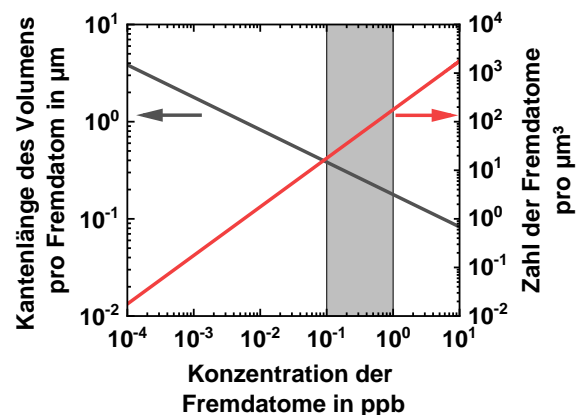
#### 4.1.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial werden in dieser Arbeit ausschließlich von *Element Six* (E6) im CVD-Verfahren homoepitaktisch gewachsene, einkristalline Diamanten genutzt. Die Diamanten stammen aus zwei unterschiedlichen Chargen, erhalten jeweils im Mai 2019 und im November 2019, und werden im weiteren Verlauf entweder mit Mai19-C,D und Nov19-D,E,F oder allgemein als Proben bezeichnet. Sie werden von E6 als *electronic grade* (EG) bezeichnet, wodurch unter anderem die Reinheit bezüglich Stickstoff und Bor spezifiziert wird: Für die Konzentration von substitutionellem Stickstoff wird ein oberes Limit von  $[N]_s^0 < 5 \text{ ppb}$  angegeben, typische Werte sollen jedoch im Bereich von 0,1 ppb bis 1 ppb liegen, entsprechend  $1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bis  $1,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Die Konzentration von Bor wird mit unterhalb von 1 ppb angegeben. Alle Proben erscheinen daher im Gegenlicht transparent und farblos. Bezüglich anderer Verunreinigungen, etwa Silizium, werden keine Angaben gemacht.

Die Größenordnung dieser Konzentrationen kann mit einer einfachen Rechnung in Bezug zu den in dieser Arbeit genutzten experimentellen Methoden gesetzt werden. Mit der Avogadrokonstante  $N_A$  ergibt sich die Stoffmenge der Kohlenstoffatome eines Volumens, in dem sich nur ein Stickstoffatom befinden darf, zu  $n = ([N]_s^0 \cdot N_A)^{-1}$ . Damit kann das entsprechende Volumen berechnet werden:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{n \cdot M}{\rho}$$

Hierbei ist  $M = 12 \text{ g mol}^{-1}$  die molare Masse und  $\rho = 3,52 \text{ g cm}^{-3}$  die Dichte von Diamant. Unter der Annahme einer homogenen und isotropen Verteilung der Fremdatome ergibt sich die Seitenlänge eines kubischen Volumens im Diamantgitter, das statistisch genau ein Fremdatom enthält, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Eine Konzentration in der Größenordnung von 1 ppb entspricht statistisch einem Fremdatom in einem kubischen Volumenelement mit rund 180 nm Seitenlänge. Das kleinste Volumen, das mit den experimentellen Methoden



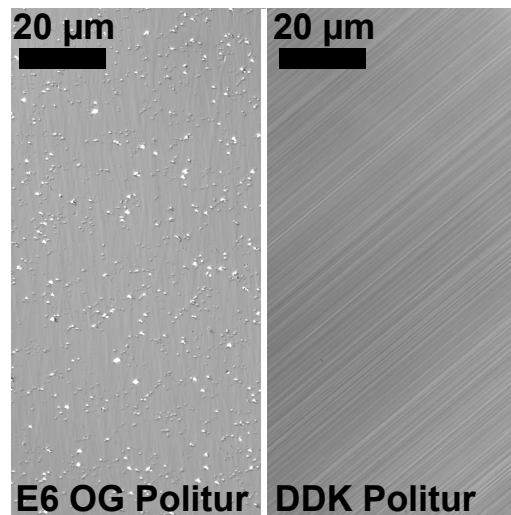
**Abbildung 4.2:** Graue Linie: Kantenlänge eines kubischen Volumenelements im Diamantgitter, das bei gegebener Konzentration statistisch genau ein Fremdatom enthält. Rote Linie: Zahl der Fremdatome bei gegebener Konzentration in einem Volumen von  $1 \mu\text{m}^3$ . Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet die Stickstoffkonzentration  $[N]_s^0$  der verwendeten EG-Diamanten.

im Rahmen dieser Arbeit isoliert untersucht werden kann, liegt in der Größenordnung von etwa  $1 \mu\text{m}^3$ . Eine Konzentration von  $[\text{N}]_s^0 = 1 \text{ ppb}$  entspricht daher umgekehrt etwa 180 Stickstoffatomen innerhalb dieses Volumens. Wenngleich E6 nur eine obere Schranke für  $[\text{N}]_s^0$  angibt und die tatsächlichen Konzentrationen laut Spezifikationen typischerweise geringer sind, sind Fremdatome mit einer Konzentration von 1 ppb im Diamantgitter in Volumina, wie sie innerhalb dieser Arbeit typischerweise untersucht werden, somit nicht vernachlässigbar. Wie in Kapitel 5 anhand spektroskopischer Untersuchungen demonstriert wird, liegt die Siliziumkonzentration in denselben Diamanten je nach Charge in ähnlichen Größenordnungen wie die von Stickstoff, sodass sowohl  $\text{SiV}^-$ -Zentren als auch  $\text{NV}^-$ -Zentren insbesondere in den Bereichen, die mit Zinnionen implantiert und dadurch mit Fehlstellen angereichert sind, stark vertreten sind. Die Reinheit dieser Diamanten ist damit im Hinblick auf reproduzierbare und skalierbare Anwendungen in der QIT noch deutlich verbesserungswürdig.

Die verwendeten Diamanten werden nicht direkt von E6 bezogen, sondern von der Firma *Delaware Diamond Knifes* (DDK). DDK wiederum bezieht größere EG Diamanten von E6 und schneidet diese in  $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  große Stücke, die anschließend beidseitig auf eine Dicke von  $50 \mu\text{m}$  mit einer RMS-Rauheit (engl. *root mean square*, quadratisches Mittel) unterhalb von  $3 \text{ nm}$  poliert werden, was mittels Rasterkraftmikroskopie stichprobenartig bestätigt wird. Die Qualität der Politur ist von entscheidender Bedeutung für das reaktive Ionenätzen. Während Diamanten mit mangelhafter Politur bereits mit bloßem Auge in Reflexion milchig erscheinen, ist ein hochwertig polierter und hochreiner Diamant von Glas mit bloßem Auge nicht zu unterscheiden. Die Ursache dafür ist in Abbildung 4.3 erkennbar, in der eine Lichtmikroskopaufnahme<sup>4</sup> eines von DDK polierten Diamanten gezeigt ist, zusammen mit

einer unter denselben Bedingungen erstellten Aufnahme eines schlechter polierten Diamanten (E6 *optical grade*, OG) mit RMS-Rauheiten von etwa  $25 \text{ nm}$  bis  $250 \text{ nm}$ . Der von DDK polierte Diamant zeigt an der Oberfläche bis auf die unvermeidlichen, durch die Politur verursachten Rillen (Polierriefen) nahezu keine Strukturen mehr. An der Oberfläche des OG Diamanten sind hingegen deutliche Strukturen mit einer Größe von etwa  $0,5 \mu\text{m}$  bis  $2 \mu\text{m}$  erkennbar.

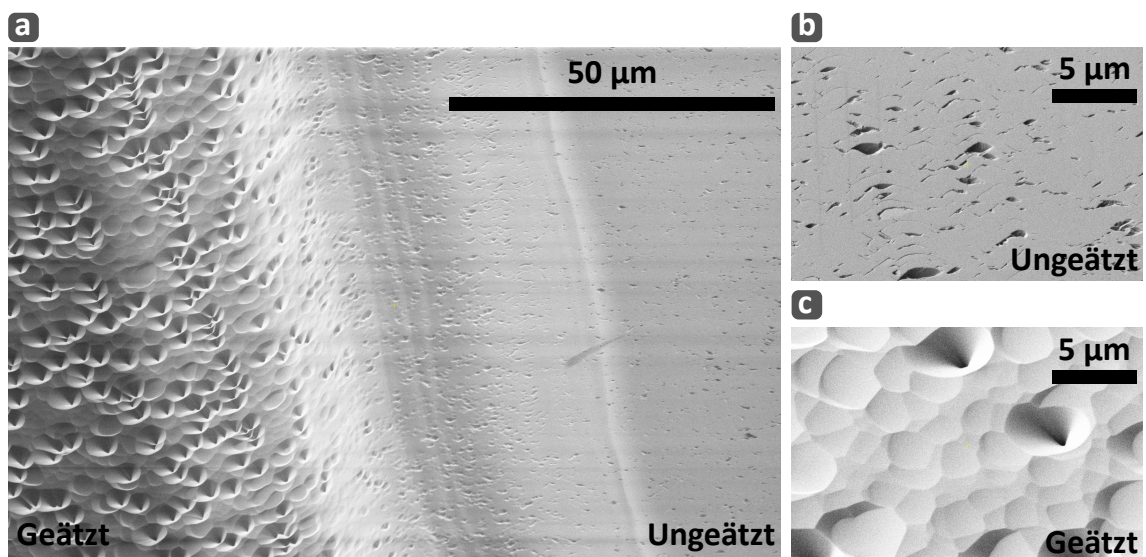
Um die Auswirkung einer unzureichenden Politur bei einer Strukturierung der Oberfläche mittels reaktivem Ionenätzen zu verdeutlichen, wird ein OG Diamant von E6 mit unzureichender Politur wie später im Detail beschrieben gereinigt, halbseitig maskiert und



**Abbildung 4.3:** DIC-Aufnahme eines OG Diamanten von E6 mit minderwertiger Politur und eines von DDK polierten EG Diamanten von E6, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wird. Die gezeigten Ausschnitte messen etwa  $120 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ .

<sup>4</sup>Erstellt im Modus Differentialinterferenzkontrast, kurz DIC

mit dem Standardrezept geätzt. Abbildung 4.4 zeigt REM-Aufnahmen des Diamanten nach dem Entfernen der Maske. Zu sehen ist in Abbildung 4.4 (a) der Übergangsbereich zwischen ungeätztem (rechts) und geätztem (links) Bereich. Während die ursprünglichen Rauheiten auf dem maskierten und somit ungeätzten Bereich gut zu erkennen sind (Abbildung 4.4 (b)), zeigt der unmaskierte und somit geätzte Bereich deutlich großflächigere und weichere Strukturen (Abbildung 4.4 (c)). Im Übergangsbereich ist klar erkennbar, dass die Struktur der geätzten Oberfläche von der anisotropen Ätzung der kraterförmigen Vertiefungen der schlecht polierten Oberfläche des OG Diamanten herrührt. Dieser einfache Versuch zeigt deutlich, dass eine Mindestanforderung an die Politur der Oberfläche zu stellen ist, da der verwendete Ätzprozess sonst keine photonisch nutzbaren Oberflächen produziert. Wie später gezeigt wird, erfüllt die Politur von DDK diese Kriterien und der anisotrope Ätzprozess kann die durch die Polierriefen gegebene RMS-Rauheit sogar noch verringern [301], wodurch RMS-Rauheiten unterhalb von 1 nm erreicht werden können. Obwohl die Politur von DDK die Anforderungen also erfüllt, können die Diamantplättchen nicht direkt geätzt werden. Eine verunreinigte Probenoberfläche hat ähnlich negative Auswirkungen wie eine unzureichende Politur, weshalb eine umfangreiche Vorbehandlung der Proben unabdingbar ist.



**Abbildung 4.4:** (a) REM-Aufnahme der Übergangszone zwischen geätztem (links) und ungeätztem (rechts) Bereich eines OG Diamanten mit schlechter Politur (siehe Haupttext). (b) Die Nahaufnahme des ungeätzten Bereichs zeigt die ursprüngliche Politur der Oberfläche mit tiefen Kratern, die zur hohen spezifizierten RMS-Rauheit führt. (c) Eine mit derselben Vergrößerung erstellte Aufnahme des geätzten Bereichs zeigt eine Oberfläche mit trichterförmigen Vertiefungen. Anhand der Aufnahme der Übergangszone (a) ist direkt zu sehen, wie sich die Krater in der Politur durch den Ätzprozess zu den genannten Trichtern entwickeln und dabei regelrecht weichgezeichnet werden, wodurch die gesamte geätzte Oberfläche für die Implementierung nanophotonischer Strukturen unbrauchbar wird.



### 4.1.2 Vorbehandlung

Nach Erhalt der Proben von DDK werden diese zunächst einer Reinigung unterzogen. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, ist Diamant chemisch weitestgehend inert und kann daher umfangreich nasschemisch gereinigt werden. Dies ist wichtig, da jegliche Verschmutzung der Diamantoberflächen während des Ionenätzens als Mikromaskierungen wirken kann, wodurch die Diamantoberfläche ebenfalls aufrauen würde. Im Idealfall fänden daher alle Fabrikationsprozesse in einem Reinraum statt. In Ermangelung eines permanenten Zugangs zu einem Reinraum muss alternativ ein Ablauf entwickelt werden, der die Sauberkeit der Proben zwischen den Reinigungsschritten und insbesondere bei der Trocknung erhält. In Reinräumen werden Substrate nach einer nasschemischen Reinigung üblicherweise mit hochreinem Stickstoff trocken gepustet, sodass idealerweise keine Partikel auf der Oberfläche verbleiben. Auch können die Proben danach prinzipiell für kurze Zeit offen liegen gelassen werden, da eine Kontamination durch Partikel in der Luft minimiert ist. Diese optimalen Arbeitsbedingungen bestehen im in dieser Arbeit genutzten Chemielabor nicht. Die Trocknung der Proben muss daher nach dem jeweils letzten Reinigungsschritt in Flüssigkeit möglichst zügig erfolgen, denn ohne staubreduzierte Atmosphäre besteht jederzeit die Möglichkeit, dass sich Partikel auf der Oberfläche der Proben ablagern und so eine erneute Reinigung erfordern. Alle nasschemischen Prozesse enden daher stets mit einer Behandlung in Isopropanol: Isopropanol ist kostengünstig mit hoher Reinheit (engl. *analytical grade*, Analysequalität) verfügbar, hat einen höheren Dampfdruck und einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser und verdampft damit wesentlich schneller. Um ein möglichst schnelles und rückstandsloses Verdampfen zu gewährleisten, wird jede Probe nach dem letzten Schritt der eigentlichen nasschemischen Reinigung zweimal hintereinander für 5 min in Isopropanol auf 70 °C erhitzt. Die Probe wird danach direkt aus dem erhitzten Isopropanol auf eine Heizplatte bei 100 °C gelegt. Dadurch verdampft das Isopropanol binnen Sekunden rückstandslos, ähnlich dem sonst gängigen Abpusten mit hochreinem Stickstoff. Anschließend wird die Probe direkt in eine Transportbox verpackt, die vorher ebenfalls gereinigt wird.

Nach Erhalt werden die Proben zunächst mit Lösungsmitteln (Aceton und Isopropanol) gereinigt. Die mechanische Stabilität der 50 µm dicken Diamantplättchen erlaubt erfahrungsgemäß eine Reinigung im Ultraschallbad (*Elmasonic P 60 H*), wobei hohe Frequenzen (80 kHz) aufgrund der sanfteren Reinigung zu bevorzugen sind. Ein Aufheizen des Bades erhöht den Reinigungseffekt zusätzlich und bereitet den abschließenden Schritt in erhitztem Isopropanol vor.

Es folgt eine Reinigung in Peroxomonoschwefelsäure (ugs. Piranha). Piranha hat sich in der Vergangenheit bewährt, um Diamanten von jedweder organischer Kontamination zu befreien. Die Vorreinigung in Lösungsmitteln ist daher eine reine Vorsichtsmaßnahme, da die Reaktion des Diamanten mit Piranha in Abhängigkeit der Menge organischer Verunreinigungen an seiner Oberfläche erheblich sein kann. Die Säure wird durch die Zugabe zweier Teile konzentrierter Schwefelsäure (95 %) zu einem Teil Wasserstoffperoxid (35 %) direkt vor der Reinigung in einem Becher aus PTFE (Polytetrafluorethylen) frisch synthetisiert. Dabei beginnt die Mischung unter Hitzeentwicklung stark auszugasen. Zur

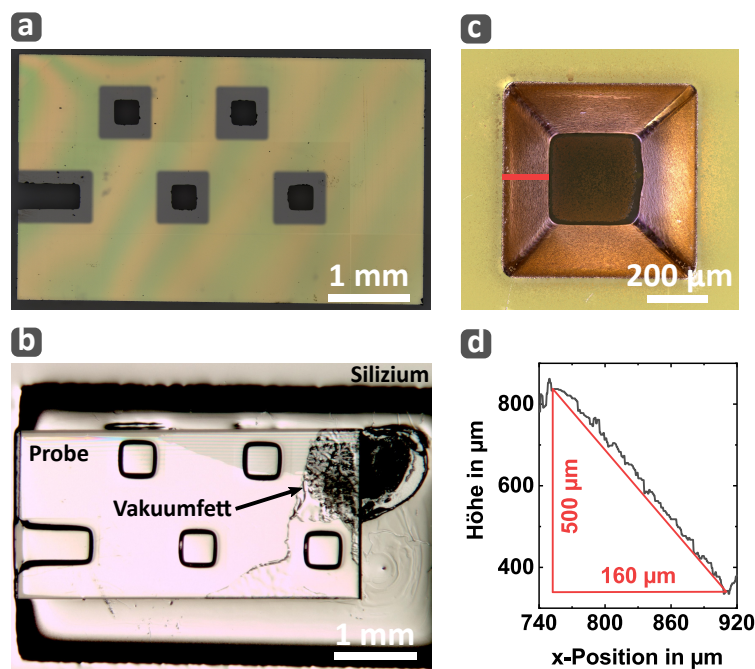
Handhabung haben sich Pinzetten aus PTFE und Polymethylpenten (PMP) bewährt, die auch nach zwei Stunden in Piranha keine Veränderung gezeigt haben. Die Probe wird in Piranha untergetaucht und für 2 h bei 200 °C gekocht. Danach erfolgt eine viermalige Spülung der Probe in Wasser (HPLC Qualität) für jeweils 5 min im Ultraschallbad und abschließend die obligatorische Schlussbehandlung in erhitztem Isopropanol. Nach dieser Reinigung in Lösungsmitteln und Piranha sollte die Mehrheit möglicher Verunreinigungen auf der Oberfläche beseitigt sein, was mit einem Lichtmikroskop überprüft wird. Ist dies der Fall, sind die Proben bereit für das erste reaktive Ionenätzen, bei dem die Positionen der Membranen auf den Proben definiert werden.

### 4.1.3 Membrandefinierendes reaktives Ionenätzen

Die Vorbereitung der Proben wird abgeschlossen, indem diese auf ein sauberes Stück poliertes Silizium aufgeklebt werden, das als Trägersubstrat für das Ionenätzen dient. Ein Ätzen ohne Fixierung der Probe, sprich ohne Verbindung zu einem Trägersubstrat, hat sich in der verwendeten Ätzanlage als zu risikoreich erwiesen, da in entsprechenden Tests häufig eine Verschiebung während des Ätzprozess beobachtet werden konnte. Silizium bietet sich als Trägersubstrat an, da in der verwendeten Ionenätzanlage bereits ein Siliziumwafer als eigentliches Substrat dient und somit kein drittes Material in die Anlage eingebracht wird. Für das Aufkleben der Proben auf das Trägersubstrat wird einfaches Vakuumfett verwendet, was jedoch lediglich einen Kompromiss und keine optimale Lösung darstellt: Vakuumfett hat eine gallertartige Konsistenz und ist kein dedizierter Kleber. Es hat neben der inhärenten Vakuumkompatibilität den Vorteil, dass damit geklebte Proben zwar auf dem Trägersubstrat fixiert sind, dafür aber jederzeit unter leichtem Druck mit einer Pinzette verschoben und neu ausgerichtet werden können. Auch das Ablösen der Proben vom Trägersubstrat nach dem Ätzprozess gestaltet sich daher ohne Probleme. Nachteilig ist jedoch die aufwändige rückstandslose Entfernung des Vakuumfetts von den Proben. Während Lösungsmittel wie Toluol oder Aceton Vakuumfett im Ultraschallbad gut von den Proben zu entfernen vermögen, ist dies für empfindliche Proben ohne die Möglichkeit der Verwendung eines Ultraschallbades nicht garantiert. Auch eine Behandlung in Piranha ist aufgrund der starken Gasentwicklung für empfindliche Proben risikobehaftet. Daher ist ein direktes Aufkleben mit Vakuumfett nur dann empfehlenswert, wenn die Probe danach ohne die Gefahr der Beschädigung mit allen bisher genannten nasschemischen Mitteln im Ultraschallbad gereinigt werden kann. Erfahrungsgemäß ist dies für Proben mit Membrandicken oberhalb von 5 µm problemlos möglich. Entscheidend ist jedoch, dass das Vakuumfett während des reaktiven Ionenätzens zu keinem Zeitpunkt dem Plasma ausgesetzt sein darf. Ein Kontakt mit dem Plasma führt dazu, dass das Vakuumfett abgetragen wird und sich Partikel davon auf der gesamten Probe ablagern, was zu einer starken Mikromaskierung und damit enormen Aufrauung der Probenoberfläche führt, wie am Ende dieses Kapitel anhand eines Beispiels verdeutlicht wird.

Um die Membranen an wohldefinierten Stellen zu erzeugen, werden die Proben maskiert. Als Material für die Masken wird einkristalliner, HPHT-gewachsener Typ Ib Dia-

mant nach Idee von Heupel *et al.* verwendet [133], der von der *MediDia GmbH* mit rechteckigen Aussparungen versehen wird. Nur durch diese Aussparungen hat das Plasma Kontakt mit der eigentlichen Probe, wodurch an diesen Stellen ein Abtrag der Probe erfolgt. Abbildung 4.5 (a) zeigt eine der verwendeten Masken von der Oberseite, Abbildung 4.5 (b) zeigt eine mit Membranen strukturierte Probe direkt nach dem Ätzprozess und dem Entfernen der Maske. Die Verwendung von Hartmasken aus Diamant ist vorteilhaft, da dadurch kein drittes Material in unmittelbarer Nähe zur eigentlichen Probe eingeführt wird und die Masken wie die Proben selbst umfangreich nasschemisch gereinigt werden können. Wie bereits zuvor diskutiert dürfen die Aussparungen in den Masken keine senkrechten Kanten aufweisen, da sonst durch elastische Streuung von Ionen an den Kanten der Aussparungen der Maske eine lokal erhöhte Ätzrate induziert würde. Die Fokusstapelaufnahme einer der Aussparungen von der Rückseite in Abbildung 4.5 (c) zeigt deutlich die trichterförmige Struktur, aus deren Vermessung sich ein Kantenwinkel von etwa  $20^\circ$  bestimmen lässt, vergleiche die exemplarische Messung in Abbildung 4.5 (d).



**Abbildung 4.5:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Vorderseite einer der verwendeten Diamantmasken. (b) Nach dem membrandefinierenden Ätzen sind die Fenster der Schattenmaske in den Diamanten übertragen worden. Zu erkennen ist außerdem der äußere Umriss der Schattenmaske, der in das Siliziumsubstrat übertragen wurde, und die Reste des zum Fixieren verwendeten Vakuumsfetts. (c) Von der Rückseite betrachtet ist über eine Fokusstapelaufnahme die trichterförmige Öffnung der Aussparungen der Diamantmasken sehr gut zu erkennen. (d) Aus der Stapelaufnahme lässt sich der Kantenwinkel entlang der in (c) eingezeichneten roten Linie auf etwa  $20^\circ$  bestimmen.



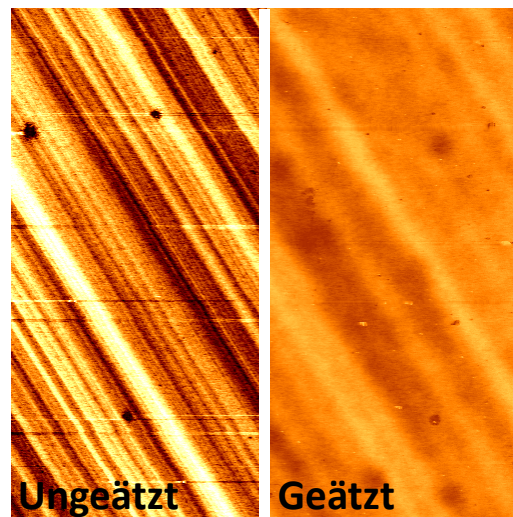
Die Masken haben eine Größe von  $3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  und decken die Proben somit vollständig ab. Sie werden ebenfalls mit einer kleinen Menge Vakuumfett fixiert, wobei auch hier darauf geachtet werden muss, dass kein Vakuumfett in Kontakt mit dem Plasma kommt. Das als Trägersubstrat dienende Stück Silizium kommt mitsamt der darauf fixierten und maskierten Probe in die Reaktorkammer der verwendeten Ionenätzanlage *Oxford Plasmalab 100*. Der verwendete Prozess kombiniert zwei verschiedene Plasmen, ein  $\text{Ar}/\text{SF}_6$  Plasma und ein  $\text{Ar}/\text{SF}_6/\text{O}_2$  Plasma. Das genaue Rezept mit allen Schritten ist in Anhang A.1 zu finden. Es wurde 2018 von *Challier et al.* veröffentlicht [292] und seitdem mehrfach bezüglich der Stabilität bei tiefen Ätzungen optimiert. Bei diesem ersten Ätzschritt wird etwa die Hälfte des Diamanten abgetragen, in den geätzten Fenstern sind die Proben nach dem Ätzen daher noch etwa  $25\text{ }\mu\text{m}$  dick. In der Literatur wird ein solch tiefer Abtrag auch als *stress release etch* bezeichnet, frei übersetzt also ein Ätzschritt, der Verspannungen im Diamanten reduziert. Diese Annahme ist dadurch motiviert, dass das mechanische Polieren eines Diamanten die obersten Schichten beschädigt und so Verspannungen induziert [302–304]. Daher sollten Farbzentren nach Möglichkeit nicht direkt unterhalb einer polierten Oberfläche erzeugt werden. Stattdessen trägt dieser Ätzschritt mehrere Mikrometer des Diamanten einschließlich der potentiell verspannten Schichten ab, wodurch die Farbzentren in einer von Politurschäden nicht mehr betroffenen Tiefe erzeugt werden können. Um die gewünschten  $25\text{ }\mu\text{m}$  Abtrag zu erreichen, werden die zwei genannten Prozessschritte mehrfach hintereinander ausgeführt, was einen Prozesszyklus ergibt. Reduziert auf die Schritte, bei denen ein Plasma gezündet wird, sieht ein Zyklus wie folgt aus:

1.  $2 \times 5\text{ min}$ :  $20\text{ sccm Ar} + 10\text{ sccm SF}_6$  bei  $9\text{ mTorr}$   
 $100\text{ W RF-Leistung, }700\text{ W ICP-Leistung}$
2.  $4 \times 5\text{ min}$ :  $15\text{ sccm Ar} + 22,5\text{ sccm O}_2 + 7,5\text{ sccm SF}_6$  bei  $12\text{ mTorr}$   
 $100\text{ W RF-Leistung, }700\text{ W ICP-Leistung}$

Die ersten beiden Teilschritte eines Zyklus ohne  $\text{O}_2$  aber mit  $\text{SF}_6$  dienen hauptsächlich der Befreiung der Oberfläche von Partikeln und Verunreinigungen. Dazu zählen wie bereits beschrieben neben von außen eingebrachten Partikeln auch wiederabgeschiedene Partikel, beispielsweise von den ebenfalls geätzten Trägersubstraten aus Silizium [292]. Die vier Schritte mit  $\text{O}_2$  sorgen für den Großteil des eigentlichen Abtrags des Diamanten. Jedem der Teilschritte von  $5\text{ min}$  Länge folgt ein ebenso langer Kühlschritt, bei dem die Reaktorkammer mit  $30\text{ sccm Argon}$  gespült, aber kein Plasma gezündet wird. Letztlich dauert ein Zyklus damit etwa eine Stunde und trägt dabei  $(2,4 \pm 0,1)\text{ }\mu\text{m}$  des Diamant ab, in sehr guter Übereinstimmung mit den von *Challier et al.* publizierten Werten [292]. Der Abtrag von  $25\text{ }\mu\text{m}$  kann daher beispielsweise über Nacht erfolgen. Allerdings wurden auch bereits lediglich  $(1,7 \pm 0,1)\text{ }\mu\text{m}$  Abtrag pro Zyklus gemessen. Diese Messung erfolgte im Rahmen einer expliziten Bestimmung der Abtragsrate direkt nach einem längeren Ausfall der Ätzanlage, infolgedessen auch das Vakuum für längere Zeit gebrochen wurde. Die Abweichung zeigt, dass eine regelmäßige Kontrolle der Abtragsrate zwingend notwendig ist, da keine Bestimmung *in situ* erfolgt.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels demonstriert, hat das reaktive Ionenätzen je nach Beschaffenheit der Probenoberfläche einen messbaren Einfluss auf die Rauheit. Für die zur Herstellung dünner Membranen verwendeten Proben von DDK ist dieser Einfluss jedoch aufgrund der guten Ausgangspolitur und der verwendeten Ätzrezepte positiv. Abbildung 4.6 illustriert dies anhand zweier exemplarischer Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie (*Park AFM XE-70*). Über einen Bereich von  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  gemessen ergibt sich im maskierten und damit ungeätzten Bereich eine RMS-Rauheit von 2,1 nm, im Einklang mit den Spezifikationen von DDK. Deutlich zu erkennen sind in beiden gemessenen Topographien die Riefen der Politur, im geätzten Bereich sind diese jedoch signifikant geglättet. Daraus folgt eine deutlich verringerte RMS-Rauheit auf in diesem Beispiel nur noch 0,7 nm. Der verwendete Ätzprozess kann somit je nach Qualität der Politur zu unterschiedlichen Ergebnissen führen und bei guten Ausgangspolituren sogar zu einer signifikanten Verringerung der Rauheit führen [301].

Ebenso wichtig wie die Rauheit ist die Homogenität des Abtrags, die sich mittels Rasterlasermikroskopie quantifizieren lässt. Exemplarisch zeigt Abbildung 4.7 zwei mit einem Rasterlasermikroskop (*Olympus OLS 4100*) erstellte Aufnahmen einer Membran derselben Probe. Abbildung 4.7 (a) zeigt die Kante der Membran. Anhand des ebenfalls gezeigten Profils ist deutlich erkennbar, dass die Kante äußerst glatt ist und keinerlei Gräben durch Überätzung entstanden sind, die die minimal erreichbare Dicke der Membran später limitieren. Die schrägen Seitenwände der Ätzmaske führen damit sowohl an dieser exemplarisch gezeigten Probe als auch an allen anderen Proben zu nahezu perfekt glatt geätzten Kanten, die eine hohe Stabilität der Membranen auch für geringe Dicken sicherstellen. In Abbildung 4.7 (b) ist eine weitere Aufnahme der Membranfläche selbst zu sehen. Hier zeigt sich, dass die Membran einen signifikanten Gradienten in der Topologie und damit mutmaßlich in der Dicke aufweist, der von etwa  $1\text{ nm}\mu\text{m}^{-1}$  in der Mitte auf bis zu  $4\text{ nm}\mu\text{m}^{-1}$  zu den Rändern hin ansteigt. Diese Wannenform bietet für

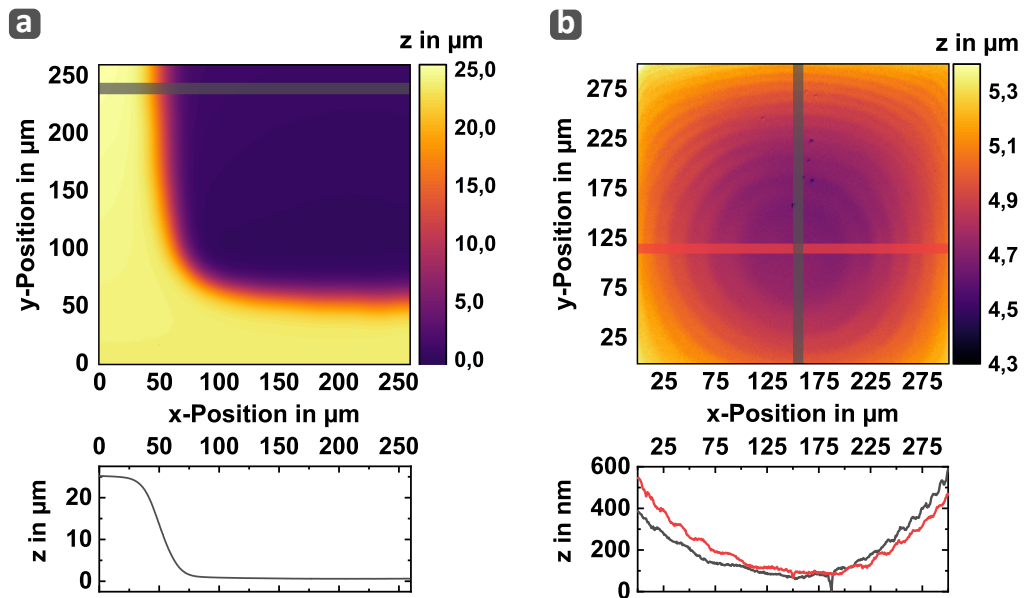


**Abbildung 4.6:** Fotomontage zweier rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen einer Probe nach dem ersten Ätzschritt. Beide Aufnahmen sind unter denselben Bedingungen gemessen und gleich skaliert. Im nicht geätzten Bereich wird über eine Fläche von  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  eine Rauheit von 2,1 nm gemessen, im geätzten Bereich sind es nur 0,7 nm.

Diese Wannenform bietet für das in Kapitel 6 erläuterte Design einer optischen Antenne auf Basis eines Fabry-Pérot-Resonators einerseits den Vorteil einer variierenden Resonatorlänge an verschiedenen Stellen der Membran. Andererseits ist ein so starker Gradient im Allgemeinen nicht erwünscht, da er nicht bewusst erzeugt wird, sondern unkontrolliert entsteht. Höchstwahrscheinlich ist er eine Folge der Kombination aus zu geringer Anisotropie des Abtrags und einer zu dicken Maske. Je geringer die Anisotropie und je dicker die Maske, desto mehr

Ionen werden von den Randbereichen der eigentlich zu ätzenden Fläche abgeschirmt, wodurch sich eine verringerte Abtragsrate hin zu den Rändern ergibt.

Die sichtbaren Punkte an der Oberfläche der Membran in Abbildung 4.7 (b) sind Vertiefungen, die entweder durch Mikromaskierung oder als Folge vereinzelter Polierfehler entstanden sind. Insgesamt ist die Dichte solcher Fehler in diesem Beispiel jedoch äußerst gering. Nach diesem Schritt sind die Proben bereit zur gezielten Erzeugung von SnV-Zentren in den Membranen.



**Abbildung 4.7:** Exemplarische Messungen der Topologie einer geätzten Membran mittels Rastrelasermikroskopie. (a) Das Profil über die Kante (gemittelt über graue Fläche) zeigt vollkommen glatte Seitenwände ohne erkennbare Gräben, was die Wirksamkeit der abgeschrägten Seitenwände der Masken demonstriert. (b) Nachteilig an den Masken ist die Ausgangsdicke von etwa 0,5 mm, die zu einem wahrscheinlich inhomogenen Abtrag und somit zu einem wannenförmigen Höhenprofil der Membran führt, wie anhand der Profile (gemittelt über graue und rote Fläche) erkennbar ist.

## 4.2 Erzeugung einzelner SnV-Zentren

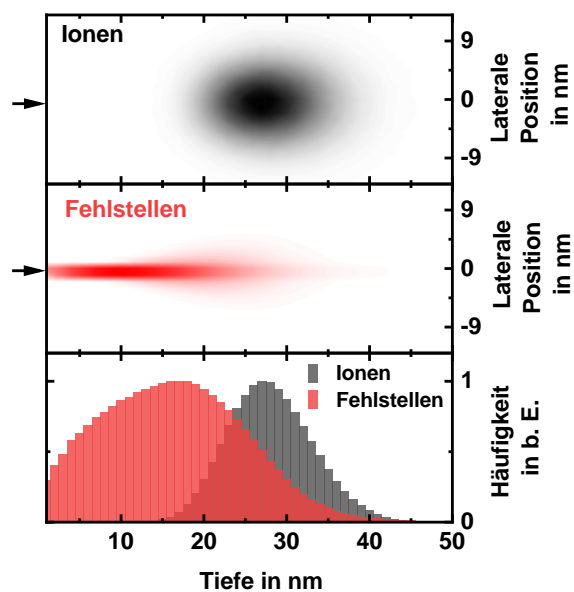
Während Stickstoff in synthetischen Diamanten häufig bereits in nachweisbarer Konzentration vorhanden ist, müssen andere Fremdatome aktiv in das Diamantgitter eingebracht werden. Das Mittel der Wahl, um kontrolliert beliebige Fremdatome nachträglich in einen Festkörper einzubringen, ist die Ionenimplantation. Auch im Rahmen dieser Arbeit wird Zinn in der gewünschten Konzentration per Ionenimplantation in das Diamantgitter eingebracht, um daraus letztlich SnV-Zentren zu erzeugen.

Die Implantationen erfolgen an der Universität Leipzig in der Arbeitsgruppe von Univ.-Prof. Dr. Jan Meijer am *100 kV Implanter* [211]. Zur Erzeugung isolierter und damit einzeln auflösbarer SnV-Zentren wird eine Fluenz von  $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  eingestellt. Dies entspricht zehn implantierten Ionen pro  $1 \mu\text{m}^2$  Oberfläche. Begrenzt durch die Analysema-

gnete können die vergleichsweise schwereren Zinnionen lediglich mit maximal 80 kV Beschleunigungsspannung implantiert werden. Die Beschleunigungsspannung und damit die kinetische Energie der implantierten Ionen legt deren Eindringtiefe fest. Da die Eindringtiefe der Zinnionen wiederum die Tiefe der SnV-Zentren definiert, muss für eine Modellierung der Emissionseigenschaften der SnV-Zentren die Implantationstiefe der Zinnionen bekannt sein. Zur Berechnung dieser hat sich die Software SRIM etabliert [305]. SRIM basiert auf der Simulation der Trajektorien einzelner Ionen mit definierter Energie und Masse durch ein Material. Durch den simulierten Beschuss des Materials mit vielen Ionen mit leicht unterschiedlichen, zufällig gewählten Startparametern kann die mittlere Eindringtiefe der Ionen ermittelt werden, ebenso die Anzahl der erzeugten Fehlstellen pro implantiertem Ion.

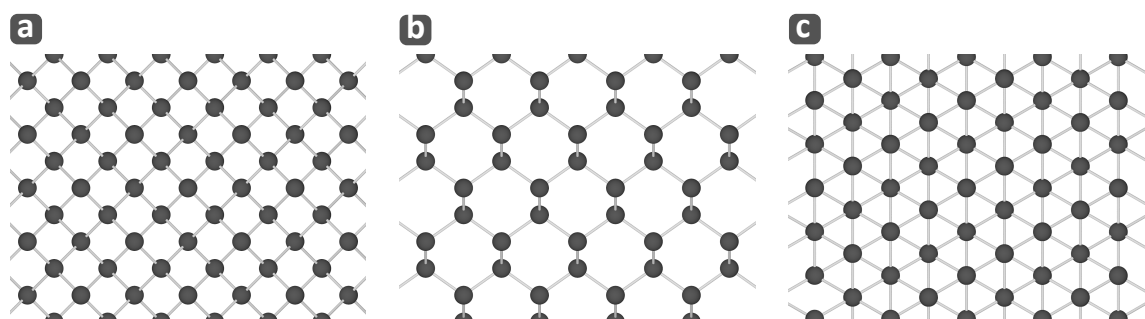
Zur Ermittlung der Eindringtiefe der Zinnionen wird eine kinetische Energie pro Zinnion von 80 keV angenommen. Implantiert wird  $^{120}\text{Sn}$ , daher beträgt die für die Simulation angenommene Ionenmasse 119,9 u. Für das Material, in das implantiert wird, wird die Versetzungsarbeit (engl. *displacement energy*) auf 37,5 eV [306] und die Dichte auf  $3,52 \text{ g cm}^{-3}$  eingestellt. Zur Berechnung der Verteilung der erzeugten Fehlstellen wird als Berechnungsmodell *Detailed Calculation with full Damage Cascade* gewählt. Abbildung 4.8 zeigt die so erhaltene räumliche Verteilung der Endpunkte der Ionen und der erzeugten Fehlstellen nach dem virtuellen Beschuss mit  $1 \cdot 10^6$  Ionen, kommend von der mit einem Pfeil markierten Seite.

Die sich daraus ergebende mittlere Eindringtiefe der Zinnionen beträgt 27,5 nm, wobei die Verteilung der Ionen in der Tiefe eine Breite von 5 nm aufweist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fehlstellen entlang der gesamten Trajektorie der Ionen entstehen, die Ionen selbst jedoch alle in der Tiefe deponiert werden. Der überwiegende Teil der Gitterschäden wird daher laut SRIM oberhalb der späteren Farbzentren erzeugt. Nichtsdestotrotz besteht eine endliche Überlagerung, was das Vorhandensein von Fehlstellen in unmittelbarer Umgebung der implantierten Zinnionen sicherstellt. In einer detaillierteren Analyse haben *Lühmann et al.* ferner festgestellt, dass die räumliche Verteilung der Fehlstellen abhängig von der Ionenmasse ist: Die Implantation leichterer Ionen wie etwa Lithium oder auch Silizium führt mehrheitlich zu isolierten Fehlstellen, wohingegen die Implantation schwerer Ionen wie Zinn zu einer räumlichen Konzentra-



**Abbildung 4.8:** Monte-Carlo-Simulation zur Implantation von Zinnionen mit einer Energie von 80 keV in einen Diamanten. Die genauen Parameter sind dem Haupttext zu entnehmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ionen in einer definierten Tiefe deponiert werden, wohingegen die Fehlstellen entlang der gesamten Trajektorie der Ionen im Kristall erzeugt werden.

tion der Fehlstellen entlang der Trajektorie der Ionen im Diamanten tendiert [211]. Obwohl SRIM-Simulationen das Standardwerkzeug zur Berechnung von Eindringtiefen sind, ist die Aussagekraft der Simulationsergebnisse durch eine Grundannahme entscheidend eingeschränkt: Die Materialien, in die implantiert wird, werden vollständig amorph angenommen, die verwendeten Diamantplättchen sind jedoch Einkristalle. Auf mikroskopischer Ebene hat die Gitterstruktur und die daraus resultierende Fernordnung kristalliner Festkörper eine Anisotropie bezüglich der Hindernisse eines auf den Festkörper geschossenen Ions zur Folge, wie in den Abbildungen 4.9 (a), (b) und (c) exemplarisch für Diamant und die drei Oberflächen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{111\}$  skizziert wird. Für die Implantation in einen Diamanten mit einer Politur der Oberfläche entlang einer der  $\{110\}$ -Ebenen ergeben sich regelrechte Kanäle im Gitter, die für Ionen ein wesentlich geringeres Hindernis darstellen, als für die vergleichsweise kompakten Anordnungen der  $\{100\}$ - oder  $\{111\}$ -Ebenen [307]. Gleichwohl sind auch für diese Oberflächen Kanäle erkennbar. Diese mögliche Kanalisierung der Ionen (engl. *ion channeling*) wird in SRIM nicht berücksichtigt. Daher kann allgemein angenommen werden, dass die von SRIM bestimmte Eindringtiefe die tatsächliche Tiefe eher unterschätzt als überschätzt. Zur Vermeidung einer Kanalisierung während der Implantation kann die Probe um einige Grad gekippt werden, sodass der Ionenstrahl nicht senkrecht auf die Probenoberfläche auftrifft. Dieser Ansatz wurde jedoch bei den für diese Arbeit relevanten Implantationen nicht aktiv verfolgt. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die auf den Probenhalter aufgeklebten Proben aufgrund der inhomogenen Verteilung des Klebers nicht perfekt senkrecht zum Ionenstrahl ausgerichtet sind. In derselben Weise beeinflusst auch der endliche und hier nicht bekannte Divergenzwinkel des Ionenstrahls die Stärke der Kanalisierung. Das genaue Ausmaß der Kanalisierung kann prinzipiell mit Hilfe des Softwarepakets *Crystal-TRIM* (cTRIM) untersucht werden [308], das ursprünglich für die Implantation in kristallines Silizium konzipiert wurde und auch die Implantation in Diamanten im experimentellen Stadium unterstützt. Obgleich es Studien gibt, welche die von cTRIM ermittelten Implantationstiefen experimentell bestätigen [307, 309–312], gibt es neben der prinzipiell unbekanntem Verkippung der Probe gegenüber des Ionenstrahls noch weitere potentiell nur schwer bestimmbare Modellparameter, die einen direkten Vergleich erschweren.



**Abbildung 4.9:** Blick auf eine der  $\{100\}$ - (a),  $\{110\}$ - (b) und  $\{111\}$ -Ebenen (c) des Diamantgitters. Für alle Ebenen ergeben sich Kanäle, wodurch die implantierten Ionen ggf. tiefer in das Diamantgitter eindringen können als dies in einem vollständig amorphen Material der Fall wäre.

So zeigt die Studie von Lühmann *et al.* ferner, dass bei der Implantation von Stickstoff bereits eine geringe Rauheit der Oberfläche zu einer starken Reduzierung der Kanalisierung führt [211]. Obwohl eine anteilige Kanalisierung somit für die in dieser Arbeit durchgeführten Implantationen nicht auszuschließen ist, verwenden wir in Ermangelung der für eine korrekte Simulation mittels cTRIM notwendigen Parameter im weiteren Verlauf die von SRIM ermittelten Tiefen als bestmögliche Abschätzung.

Wie bereits besprochen sind die erzeugten Fehlstellen im Diamantgitter neben den implantierten Ionen nicht nur eine Quelle von Verspannungen, sondern auch notwendig zur Erzeugung der eigentlichen Farbzentren. Erst durch das Mobilisieren dieser Fehlstellen bei erhöhten Temperaturen treffen diese auf die implantierten Zinnionen und bilden mit diesen SnV-Zentren. Hierbei ist anzumerken, dass nicht jedes implantierte Zinnatom auch zu einem SnV-Zentrum führt. Im Vorgriff auf die spektroskopische Untersuchung im folgenden Kapitel 5 können wir die Ausbeute, also den Anteil an erzeugten Farbzentren zu implantierten Ionen, für die gewählten Parameter der Implantation und die im nächsten Abschnitt diskutierte Nachbehandlung auf etwa 2 % bis 3 % abschätzen. Damit wird statistisch etwa ein einzelnes SnV-Zentrum auf einer Fläche von  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  erzeugt, im Einklang mit Studien zur Erzeugung einzelner SnV-Zentren mit vergleichbaren Parametern [93, 260, 313].

##### 4.2.1 Ausheilen im Vakuumofen

Um aus den implantierten Zinnionen SnV-Zentren zu erzeugen, werden die Proben im Anschluss an die Implantation auf Temperaturen erhitzt, die Fehlstellen mobilisieren und so die Bildung der SnV-Zentren ermöglichen. Hierbei sei angemerkt, dass eine zu hohe Fluenz bei der Implantation die Gitterstruktur auch irreversibel schädigen kann. Ein Erhitzen der Probe würde dann zu einer Graphitisierung der so beschädigten Schicht führen; ein Effekt, der wie eingangs zu diesem Kapitel beschrieben auch gewollt zur Strukturierung eingesetzt werden kann. Dieser Grenzwert, ab dem das Diamantgitter unweigerlich zerstört wird, wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erreicht [314]. Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, verbrennen Diamanten oberhalb von etwa  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Daher findet das sog. Ausheilen (engl. *annealing*) bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum bei Drücken unterhalb von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar statt. Zur Mobilisierung der Fehlstellen sind Temperaturen von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ausreichend [210]. Da Fehlstellen auch eine Quelle von Verspannungen sind, verringert das Ausheilen durch eine Reduzierung der Fehlstellenkonzentration auch die Verspannung im Diamantgitter. Die höhere Temperatur ist durch Studien motiviert, in denen sich die Eigenschaften sowohl von G4V-Zentren als auch von NV-Zentren beim Ausheilen mit höheren Temperaturen oder gar unter HPHT-Bedingungen verbessern [57, 315, 316].

Als Vakuumofen kommt ein Röhrenofen mit Pythagoras-Röhre zum Einsatz (*Nabertherm R 50/250/12*). Sofern das Ofenrohr nicht evakuiert ist, wird es mit Stickstoff (Reinheit 5.0) gespült, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

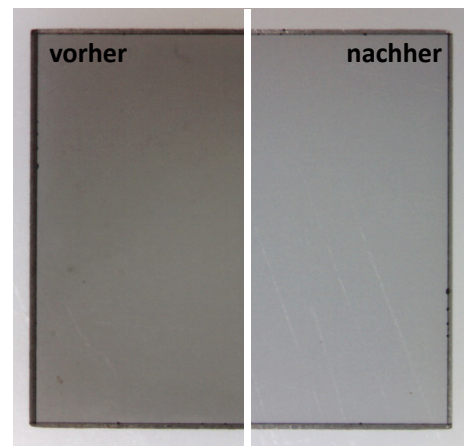


Das Prozessrezept lautet wie folgt:

1. Einschleusen der Probe, evakuieren auf Drücke unterhalb von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar
2. Heizen von Raumtemperatur auf  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $50 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$
3. Halten der  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h
4. Heizen von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $25 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$
5. Halten der  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h
6. Abkühlen auf Raumtemperatur für 24 h im Vakuum

Die niedrigen Heizraten und die Haltezeit bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  stellen sicher, dass der Druck nicht auf Werte oberhalb von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar steigt, was stichprobenartig kontrolliert wird. Nach dem Ausheilen kann bei allen Proben eine homogene Graufärbung beobachtet werden, die einer geringfügigen Graphitisierung der Oberfläche zugeschrieben werden kann, vergleiche Abbildung 4.10.

Daher ist dem Ausheilen im Vakuumofen immer eine Behandlung in kochender sog. Dreisäuremischung (engl. *triacid*) angeschlossen, einer Mischung aus je einem Teil Salpetersäure (65 %), Schwefelsäure (95 %) und Perchlorsäure (70 %). Dazu werden die drei Säuren in genannter Reihenfolge gemischt. Die Probe wird in der Mischung so weit erhitzt, dass sich das vormals klare Säuregemisch gelb-grünlich verfärbt und leicht köchelt. Dies geschieht bei eingestellten Temperaturen an der Heizplatte von von etwa  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Reaktion ist zu Ende, wenn nur noch etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens vorhanden ist und das Säuregemisch trotz hoher Temperatur wieder klar wird und nicht mehr köchelt. Abschließend erfolgt die Spülung der Probe wie schon für Piranha beschrieben in Reinstwasser und Isopropanol. Da zwei Drittel des Säuregemischs während des Prozesses verdampfen, sollte dieser in einem gesonderten, korrosionsbeständigen Abzug erfolgen wie von *Brown et al.* beschrieben [317]. Abbildung 4.10 zeigt exemplarisch einen Vergleich vor und nach der Behandlung in Dreisäuremischung an einem EG Diamanten von E6 nach dem Ausheilen. Während direkt nach dem Ausheilen die dunklere Oberfläche schon mit bloßem Auge zu erkennen ist, zeigt der Diamant diese Verdunklung nach der Reinigung in der Dreisäuremischung nicht mehr.



**Abbildung 4.10:** Fotomontage von Aufnahmen eines EG Diamanten nach dem Ausheilen im Vakuumofen vor der Reinigung in Dreisäuremischung (vorher) und danach (nachher). Die Bilder wurden bezüglich der Helligkeit des Hintergrunds angeglichen.

An dieser Stelle der Fabrikation haben wir nun Proben mit einer Gesamtdicke von  $50 \mu\text{m}$ , in die an wohldefinierten Stellen Membranen mit einigen  $100 \mu\text{m}$  Kantenlänge und einer

Restdicke von etwa 25  $\mu\text{m}$  strukturiert sind. Nach der Implantation von Zinn in diese Fenster sorgt das anschließend durchgeführte Ausheilen für die Ausbildung von SnV-Zentren. Das dabei an der Diamantoberfläche entstandene Graphit wird durch die Behandlung der Probe in Dreisäuremischung entfernt. An dieser Stelle kann nun eine erste spektroskopische Charakterisierung der erzeugten SnV-Zentren erfolgen. Zugunsten der weiteren Beschreibung der Fabrikation hin zu dünneren Membranen werden diese spektroskopischen Untersuchungen gemeinsam mit Messungen zu anderen Zeitpunkten der Fabrikation im folgenden Kapitel 5 gezeigt und diskutiert. Aufgrund der durch die geringe Implantationsenergie oberflächennah erzeugten SnV-Zentren kann ein weiteres Ausdünnen der Proben nur von der bisher noch nicht geätzten Rückseite des Diamanten erfolgen.

### 4.3 Rückseitiges Ausdünnen der Diamantmembranen

Um Membrandicken unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  zu erreichen, müssen die Proben von der bisher nicht prozessierten Rückseite auf ganzer Fläche geätzt werden, ohne die Verwendung einer Maske. Der verbleibende Rahmen der Membranen wird daher mindestens 25  $\mu\text{m}$  dick sein, sodass diesbezüglich keine Stabilitätsprobleme zu erwarten sind. Zunächst erfolgt dazu wieder ein vergleichsweise tiefer Ätzschritt. Die Zahl der Ätzzyklen wird so gewählt, dass die Membranen danach eine Dicke von etwa 5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen. Dazu kann die Probe mit der Rückseite nach oben erneut direkt mittels Vakuumfett auf einem Stück Silizium fixiert werden, da die Membranen nach diesem Ätzschritt noch dick genug sind, sodass alle notwendigen Reinigungsschritte zum Entfernen des Vakuumfetts ohne Risiko durchgeführt werden können. Um die tatsächliche Dicke der Membranen ab diesem Zeitpunkt genau zu bestimmen und die folgenden Ätzschritte genauer abstimmen zu können, erfolgt eine interferometrische Messung der Membrandicken. Dies geschieht mit einem selbstgebauten Mikrospektrometrieaufbau. Eine fasergekoppelte Halogenlampe (*Thorlabs SLS201L*) dient dabei als breitbandige Lichtquelle. Das Licht wird über ein Objektiv (*Olympus MSPlan 50x*) auf die Probe fokussiert und das reflektierte Licht an ein Spektrometer (*Lasertack LR2*) geleitet. Dadurch kann das Reflexionsspektrum eines kreisförmigen Ausschnitts der Probe mit etwa 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser gemessen werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Reflektivität der Luft-Diamant-Grenzfläche entspricht das Reflexionsspektrum dem Spektrum der Halogenlampe, moduliert mit Dünnschichtinterferenzen der vermessenen Diamantmembran. Das Reflexionsspektrum wird mit der theoretischen Reflektivität in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Dicke des Diamanten angepasst. Experimentell hat sich gezeigt, dass die Kohärenzlänge des verwendeten Lichts ausreicht, um Dicken weit über 50  $\mu\text{m}$  aus den Spektren bestimmen zu können, wenngleich die Sichtbarkeit der Interferenz für dünnere Schichten wesentlich höher ist. Die geringste mit diesem Aufbau erfolgreich bestimmte Schichtdicke beträgt etwa 100 nm.

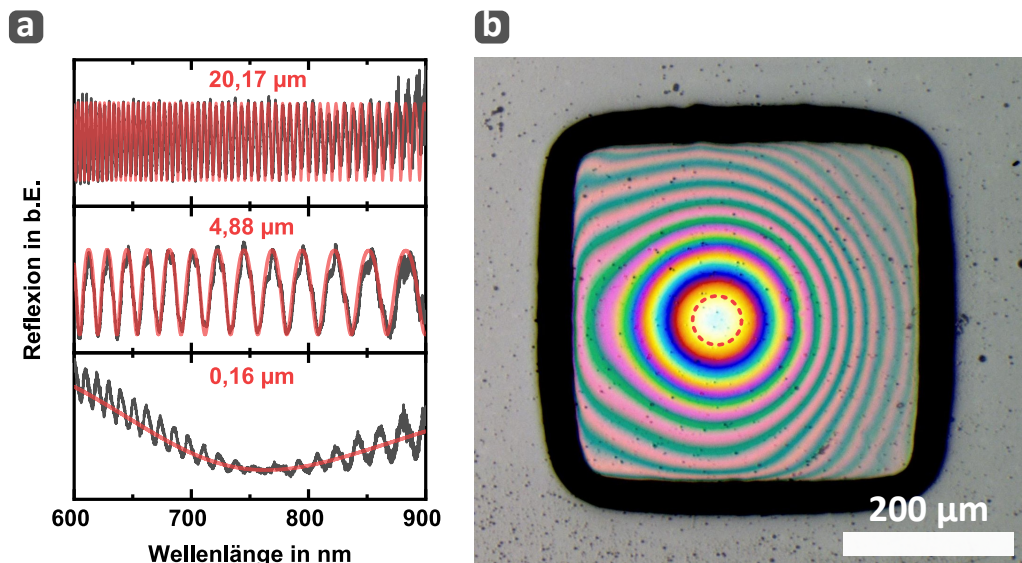
Um die Membranen im weiteren Verlauf auf unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  Dicke auszdünnen, müssen mangels *in situ* Messung des Abtrags abwechselnd mehrere kurze Ätzschritte und Messungen der Schichtdicke erfolgen. Dazu wird letztlich kein voller Zyklus mehr



verwendet. Stattdessen werden die einzelnen Teilschritte miteinander zu einem Ätzprozess variabler Länge kombiniert:

1. Ar/SF<sub>6</sub>-Plasma für Zeit  $T$
2. Ar/O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>-Plasma für Zeit  $T$

Die Flussraten, Drücke und Leistungen bleiben unverändert, die Schrittzeit  $T$  liegt im Bereich von 30 s bis 300 s, wodurch sich ein Abtrag von etwa 80 nm bis 800 nm ergibt. Zusätzlich muss von nun an auch die Handhabung der Proben umgestellt werden, um die dünnen Membranen im weiteren Verlauf nicht zu gefährden. Die Proben werden daher nicht mehr direkt mit Vakuumfett auf ein Trägersubstrat geklebt, sondern mit einem weiteren Stück Silizium darauf festgeklemmt. Dazu wird das Klemmstück mit Vakuumfett auf dem Trägersubstrat fixiert, womit ein direkter Kontakt zwischen Vakuumfett und Probe vermieden wird. Dafür wird jedoch zwangsweise ein Teilstück der Probe durch das klemmende Stück maskiert und somit nicht geätzt. Abbildung 4.11 (a) zeigt abschließend einige exemplarische Reflexionsmessungen an einer Membran, bei der durch insgesamt sieben rückseitige Ätzschritte eine minimale Dicke von 160 nm erreicht wurde. Die resultierende Membran ist in Abbildung 4.11 (b) gezeigt.



**Abbildung 4.11:** (a) Exemplarische Messungen des Reflexionsspektrums eines Ausschnitts einer Diamantmembran der Probe Nov19-E. Vor dem ersten rückseitigen Ausdünnen ist die Membran an der dünnsten Stelle etwa 20 µm dick. Das erste rückseitige Ausdünnen reduziert die Dicke auf etwa 5 µm. Nach sechs weiteren sukzessiven Ätzschritten ergibt sich eine Membran mit nur noch 160 nm Dicke an der dünnsten Stelle. (b) Im Lichtmikroskop sind die Dünnschichtinterferenzen zu erkennen, die auf einen deutlichen Gradienten hinweisen. Im Zentrum der Interferenzringe ist die Membran am dünnsten. An dieser Stelle, die mit einer gestrichelten Linie markiert ist, sind die Reflexionsspektren gemessen worden. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind Spuren von Mikromaskierung.

## 4.4 Fazit und Diskussion der Ergebnisse

Die in Abbildung 4.11 (b) gezeigte Membran ist ein exemplarisches Beispiel stellvertretend für die im Rahmen dieser Arbeit nach dem in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren strukturierten Proben. Dabei haben sich mit der teilweise sichtbaren Mikromaskierung und dem Gradienten zwei wesentliche Probleme manifestiert. Um einen umfassenderen Eindruck von den Limitierungen des hier vorgestellten Verfahrens zu bekommen, zeigt Abbildung 4.12 zusätzlich Aufnahmen der Proben Nov19-F, Mai19-C und Nov19-D nach dem rückseitigen Ausdünnen. Außerdem sind Aufnahmen einer von Thomas Jung prozessierten Probe e6-ddk-001 gezeigt [106,293], die für die Implementierung einer der in Kapitel 6 gezeigten optischen Antennen verwendet wird.

Die erste Reihe mit den Abbildungen 4.12 (a), (b) und (c) zeigt Aufnahmen der Probe Nov19-F. In der Übersicht 4.12 (a) ist anhand der Dünnschichtinterferenz zu erkennen, dass auf dieser Probe nur die markierte Membran (roter Pfeil) tatsächlich auf eine Dicke weit unterhalb von  $1\ \mu\text{m}$  ausgedünnt werden konnte. Die anderen Membranen sind zwar mit Ausnahme der Membran rechts unten ebenfalls zu jedem Zeitpunkt dem Plasma ausgesetzt gewesen, trotzdem ist der Abtrag an diesen Stellen offenbar geringer ausgefallen. Eine Erklärung dafür liefert das Einklemmen der Probe beim rückseitigen Ausdünnen: Ebenfalls in Abbildung 4.12 (a) sichtbar und markiert (schwarzer Pfeil) ist die durch das Klemmen mit einem Stück Silizium entstandene Kante. Für alle Proben, die derartig geklemmt werden, kann eine verringerte Abtragsrate in der Nähe der Kante gemessen werden. Das etwa  $500\ \mu\text{m}$  hohe Siliziumstück, das zum Klemmen verwendet wird, beeinträchtigt offenbar die Homogenität des Plasmas und führt zu einer lokal variierenden und in der Nähe des Siliziumstücks stark verringerten Abtragsrate, nicht zu verwechseln mit der weiterhin auftretenden Überätzung direkt an der Kante des Siliziumstücks. Generell ist die Notwendigkeit der Fixierung der Proben während des Ätzens eines der Kernprobleme, das vergleichbare Ergebnisse für die einzelnen Proben erschwert. Insbesondere wenn die Probe geklemmt wird, ist die Geometrie der gesamten Struktur aus Probe und Silizium für jede Probe unterschiedlich, was sich auch auf die Homogenität des Abtrags auswirkt. Um dies zu verhindern und damit eine jederzeit reproduzierbare Fabrikation dünner Diamantmembranen zu ermöglichen, sollte eine ebenso reproduzierbare Fixierung der Proben entwickelt werden. Im Idealfall werden die Proben gänzlich ohne Fixierung prozessiert, was jedoch auch nach mehrmaligen Versuchen in der verwendeten Anlage nicht sicher möglich war.

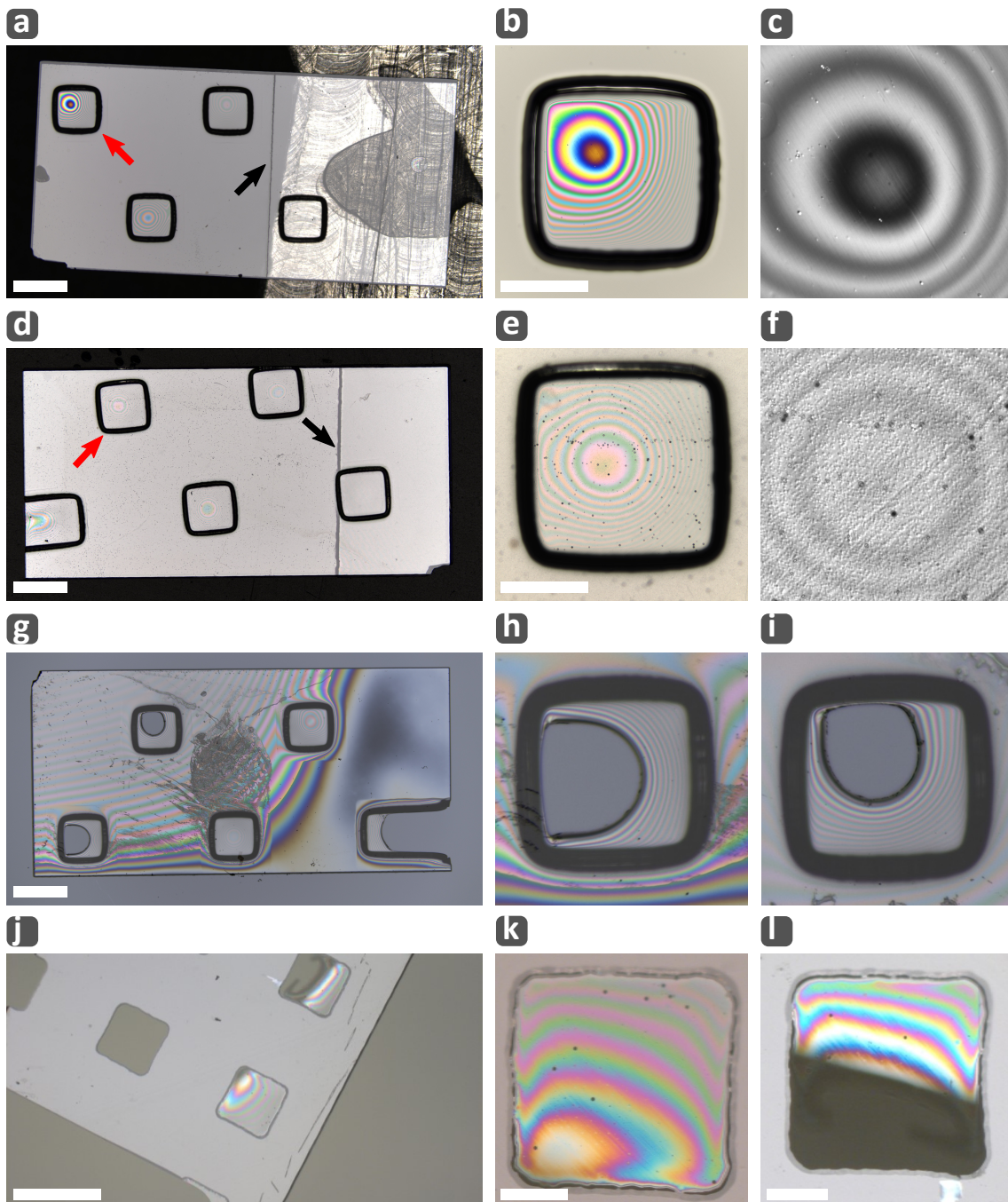
Eine weitere Imperfektion ist der bereits im letzten Abschnitt im Kontext von Abbildung 4.11 besprochene Gradient, der zu einer wannenförmigen Topologie führt. Dies ist für Probe Nov19-F insbesondere in der höheren Vergrößerung in Abbildung 4.12 (b) zu erkennen. Da dieser starke Gradient bei allen Proben beobachtet werden kann und eine ausgeprägte Wannenförmigkeit besitzt, ist seine Entstehung mehrheitlich auf die Verwendung der mit  $500\ \mu\text{m}$  vergleichsweise dicken Diamantmasken zurückzuführen. Im direkten Vergleich zeigen die Membranen in der von Thomas Jung hergestellten Probe in den Abbildungen 4.12 (j), (k) und (l) einen wesentlich geringer ausgebildeten Gradienten. Hier wurde eine Maske aus Quarz verwendet, die mit etwa  $150\ \mu\text{m}$  weniger als ein

Drittel so dick ist wie die Masken aus Diamant, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommen [292,293]. Es ist daher anzunehmen, dass das Plasma durch die dünnere Maske eine bessere Homogenität in den Fenstern und damit am Ort der Probe aufweist, wodurch ein geringerer Gradient entsteht. Masken aus Quarz standen aufgrund von Fabrikationsschwierigkeiten längerfristig nicht zur Verfügung. Die Verwendung von Diamantmasken war zum Zeitpunkt der Fabrikation daher einerseits durch die Verfügbarkeit, andererseits durch die positiven Erfahrungen anderer Forschungsgruppen motiviert [133]. Heupel *et al.* verwenden vergleichbare Masken und erhalten ebenfalls einen Gradienten in der Schichtdicke in der Größenordnung von  $4\text{ nm } \mu\text{m}^{-1}$ . Dies bestätigt die Vermutung, dass die Dicke der Diamantmaske eine Rolle spielt. Daher muss in zukünftigen Prozessen entweder die Dicke der Diamantmasken signifikant verringert oder erneut auf Quarzmasken umgestiegen werden.

Diamantmasken bieten jedoch wie bereits beschrieben den Vorteil, dass sie gut gereinigt werden können und kein drittes Material in die Nähe der Probe kommt. Für die Probe Nov19-F ist die Mikromaskierung dementsprechend nur sehr gering ausgeprägt. Abbildung 4.12 (c) zeigt eine Aufnahme der dünnsten Stelle im DIC-Modus. Abseits einzelner, lokalisierter Unebenheiten zeigen sich lediglich die unvermeidlichen Polierriefen, die wie in Abschnitt 4.1.3 besprochen zu RMS-Rauheiten in der Größenordnung von etwa 1 nm führen.

Im Kontrast dazu zeigen die Abbildungen 4.12 (d), (e) und (f) von Probe Mai19-C ein Negativbeispiel. Auch hier ist die durch das Einklemmen der Probe während des Ätzens erzeugte Kante auf der Probe deutlich sichtbar (schwarzer Pfeil), ebenso wie die Tatsache, dass die dünnste quadratische Membran (roter Pfeil) wieder diejenige ist, die am weitesten von dieser Klemmstelle entfernt ist. Bereits die Hellfeld-Abbildung 4.12 (e) dieser Membran zeigt eine Vielzahl kreisrunder Artefakte auf der Oberfläche, die von einer Kontamination der Oberfläche und infolgedessen einsetzender Mikromaskierung herrühren. Das gesamte Ausmaß wird jedoch erst in Abbildung 4.12 (f) im DIC sichtbar. Neben den großen, kreisrunden Defekten an der Oberfläche wird nun eine Vielzahl kleinerer Krater sichtbar. Im Rahmen der Prozessierung dieser Probe ist das Plasma höchstwahrscheinlich in Kontakt mit Vakuumfett gekommen, wodurch eine homogene Kontamination der Probenoberfläche entstanden ist. Dies zeigt erneut, wie kritisch die Verwendung von Vakuumfett zur Fixierung der Proben während des reaktiven Ionenätzens ist. Auch die nicht vorhandene Möglichkeit der *in situ* Bestimmung des Abtrags führt zu Problemen bis hin zu Verlusten von Teilen der Probe, wie anhand der Abbildung 4.12 (g) ersichtlich ist, die die Probe Nov19-D zeigt. Beim rückseitigen Ausdünnen dieser Probe ist die tatsächliche Abtragsrate von der zuvor bestimmten Rate signifikant abgewichen, sodass einige Membranen vollständig abgetragen wurden. Die Abbildungen 4.12 (h) und (i) zeigen die zerstörten Membranen im Detail.

Zusammenfassend ist damit festzustellen, dass es mit dem in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren möglich ist, in kommerziell erhältlichen, einkristallinen Diamantplättchen sehr dünne, freistehende Membranen zu erzeugen. Dies geschieht unter Verwendung ebenfalls kommerziell erhältlicher Diamantmasken. Im Idealfall entstehen dabei Membranen mit einer minimalen Dicke unterhalb von 200 nm mit großer nutzbarer Fläche



**Abbildung 4.12:** Übersicht mehrerer Proben nach dem rückseitigen Ausdünnen. Probe Nov19-F in der Übersicht in Hellfeld (HF) (a), die dünnste Membran mit höherer Vergrößerung in HF (b) und im Differentialinterferenzkontrast (DIC) (c). Probe Mai19-C in der Übersicht in HF (d), die dünnste Membran mit höherer Vergrößerung in HF (e) und im DIC (f). Probe Nov19-D in der Übersicht im HF (g) sowie die beiden zerstörten Membranen im HF (h), (i). Probe e6-ddk-001 in der Übersicht in HF (j), die dünnste intakte Membran (k) und eine zerstörte Membran (l) im HF. Die Maßstabsbalken in (a), (d), (g) und (j) messen 500  $\mu\text{m}$ , in (b), (e), (h), (i), (k) und (l) 200  $\mu\text{m}$  und in (c) und (f) 50  $\mu\text{m}$ . Weitere Details im Haupttext.

und einem moderaten Gradienten. Die Verwendung von Diamantmasken hat sich trotz des vergleichsweise größeren Gradienten bewährt, da sie kurzfristig erhältlich sind, die Handhabung einfach ist und kein drittes Material mit dem Plasma in Kontakt kommt. Der Bildung des Gradienten kann in zukünftigen Prozessen einerseits durch ein vorangehendes Ausdünnen der Diamantmasken entgegengewirkt werden. Andererseits kann der Prozess bei ausreichender Verfügbarkeit auch auf dünnere Masken aus Quarz umgestellt werden.

Die notwendige Fixierung der Proben während des Ionenätzens ist ein Quell vieler möglicher Prozessfehler wie etwa Mikromaskierung durch exponiertes Vakuumfett oder inhomogener Abtragsraten durch die notwendige Klemmung der Proben mit Siliziumstücken und der daraus folgenden Störung der Homogenität des Plasmas. Im Idealfall wird die zu ätzende Probe frei im Reaktor platziert, ohne geklemmt oder geklebt zu werden. Nur so ist ein maximal homogener Abtrag ohne die Gefahr einer Kontamination mit Vakuumfett vollständig sichergestellt. Dies war jedoch in der verwendeten Ätzanlage nicht möglich. Die genauen Ursachen dafür konnten nicht ermittelt werden, es ist aber zu vermuten, dass es sich um ein rein technisches Problem und kein inhärentes Problem des Ätzprozesses handelt, das in einer anderen Ätzanlage daher höchstwahrscheinlich nicht auftritt.

Beide genannten Limitierungen sind daher potentiell mit einfachen Mitteln lösbar, sodass in Zukunft mit angepassten Ätzmasken und idealerweise ohne die Notwendigkeit der Fixierung der Probe sehr dünne Membranen mit gleichzeitig geringerem Gradienten und minimalen Imperfektionen durch Mikromaskierung mit dem hier vorgestellten Verfahren herstellbar sein werden. Gleichwohl muss an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben werden, dass sich diese Limitierungen nicht aus dem Fehlen eines Reinraums ergeben, wenngleich ein Reinraum die Handhabung insgesamt erleichtern würde. Das Verfahren ist auch ohne Reinraum in der Lage, sehr gute Ergebnisse zu erzielen. Dadurch wird die notwendige Infrastruktur auf die Ionenätzanlage selbst und ein chemisches Labor reduziert. Durch die Integration einer *in situ* Messung der Abtragsrate kann zukünftig auch auf eine regelmäßige Messung der verbleibenden Schichtdicke verzichtet werden, was durch die seltener notwendige Handhabung der Proben auch die Gefahr von Kontaminationen weiter verringert.

Basierend auf dem in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren werden alle Proben mit Membranen strukturiert. Während sich dieses Kapitel damit der Herstellung der Membranen mitsamt den SnV-Zentren darin gewidmet hat, wird im folgenden Kapitel 5 eine spektroskopische Untersuchung der erzeugten Farbzentren direkt nach der Implantation durchgeführt. Dabei wird insbesondere die Notwendigkeit einer bisher nicht diskutierten thermischen Oxidation der Oberfläche als Teil des Verfahrens diskutiert. Letztlich zeigen die in Kapitel 6 vorgestellten Messungen, dass auch in den vollständig ausgedünnten Membranen einzelne SnV<sup>-</sup>-Zentren mit guten spektralen Eigenschaften gefunden werden können. Dies demonstriert, dass das hier vorgestellte Verfahren trotz der genannten Imperfektionen bereits jetzt ein effizientes Fundament zur Implementierung nanophotonischer Strukturen auf Basis von SnV<sup>-</sup>-Zentren in dünnen Diamantmembranen bietet und in Zukunft durch einfache Verbesserungen perfektioniert werden kann.



## 5 | Spektroskopische Untersuchung der erzeugten SnV-Zentren

Nachdem wir im vorherigen Kapitel 4 das Verfahren zur Herstellung von SnV-Zentren in einkristallinen Diamantmembranen diskutiert haben, behandelt dieses Kapitel die spektroskopische Untersuchung dieser SnV-Zentren direkt nach dem Ausheilen und der obligatorischen Reinigung in Dreisäuremischung. Dazu gehen wir zunächst auf die dafür verwendeten experimentellen Methoden ein.

### 5.1 Experimentelle Methoden

Alle spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur, die in diesem und dem folgenden Kapitel 6 vorgestellt werden, sind unter Verwendung eines selbstgebauten Konfokalmikroskops durchgeführt worden. Diese Art Mikroskop ist ein Standardwerkzeug zur Messung der Fluoreszenz einzelner Festkörperemitter, weshalb im Folgenden zugunsten einer Diskussion der Besonderheiten des hier verwendeten Mikroskops auf eine detaillierte theoretische Einführung in die konfokale Rasterlasermikroskopie verzichtet wird.

Zentraler Bestandteil des Mikroskops ist der motorisierte Verschiebetisch, auf dem die Proben platziert werden. Dieser zweiachsige Lineartisch (*Newport XPS*) ermöglicht eine zuverlässige Positionierung der Proben mit einer Genauigkeit unterhalb von 100 nm. Über dem Verschiebetisch ist das Objektiv an einem weiteren einachsigen Lineartisch montiert. Die Abbildung erfolgt, in dem ein Laserstrahl vom Objektiv fokussiert wird und die Probe durch den Fokus des Objektivs gerastert wird. Die dabei erzeugte Fluoreszenz der Probe wird durch dasselbe Objektiv wieder aufgesammelt. Bei allen Messungen wird ein unendlich-korrigiertes Luftobjektiv (*Olympus LMPLN 100x*) mit  $NA = 0,8$  verwendet. Die Anregung erfolgt mit einem Dauerstrichlaser bei  $\lambda_0 = 516 \text{ nm}$  (*Toptica iBeamSmart*), wahlweise kann ein weiterer Dauerstrichlaser bei  $\lambda_0 = 450 \text{ nm}$  (*Lasertack*) oder ein Pulslaser bei  $\lambda_0 = 510 \text{ nm}$  (*NKT Pylas PiL051-FS*) genutzt werden. Letzterer erzeugt Pulse mit einer Breite unterhalb von 100 ps und kann damit für die zeitlich korrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC, engl. *time-correlated single photon counting*) zur Bestimmung der Lebensdauer genutzt werden. Der Dauerstrichlaser bei 516 nm wird im weiteren Verlauf als grüner Laser mit Leistung  $P$  und der bei 450 nm als blauer Laser mit Leistung  $P_b$  bezeichnet. Der Pulslaser wird für alle Messungen mit einer Repetitionsrate von 1 MHz betrieben.

Das emittierte Licht aller verwendeten Laser wird zunächst zur räumlichen Filterung jeweils in eine Monomodenfaser eingekoppelt. Dabei erfolgt die Einkopplung des grünen



Lasers und des Puls lasers über einen polarisierenden Strahlteiler in dieselbe Faser. Dadurch befinden sich beide Laser in einer ähnlichen räumlichen Mode, was die Justage erleichtert. Die Auskopplung aus der Faser erfolgt mit einer Linse geeigneter Brennweite, um einen kollimierten Strahl zu erzeugen, dessen Durchmesser größer ist als die rückseitige Apertur des Objektivs. Um Raman-Streuung aus der Faser zu unterdrücken, wird das Laserlicht hinter der Faserauskopplung mit einem passenden Kurzpassfilter spektral gefiltert. Die kollimierten Strahlen des grünen und des blauen Lasers werden an einem dichroitischen Spiegel räumlich überlagert und gemeinsam über einen weiteren dichroitischen Spiegel zum Objektiv gelenkt. Die durch das Objektiv aufgesammelte Fluoreszenz wird spektral gefiltert und in eine weitere Monomodenfaser (630HP) eingekoppelt, die als konfokale Blende mit etwa  $3,5\ \mu\text{m}$  Durchmesser dient. Eine hohe Koppelungseffizienz garantiert daher gleichzeitig eine gute konfokale Filterung [318]. Über die Faser wird die Fluoreszenz dann wahlweise an ein HBT-Experiment oder an ein Gitterspektrometer (*Priceton Instruments Acton SP500i*) geleitet. Das HBT-Experiment besteht aus einem nicht-polarisierenden 50:50 Strahlteiler und zwei Einzelphotonendetektoren auf Basis einer Lawinenphotodiode (*Excelitas SPCM-AQRH*), kurz APDs (engl. *avalanche photo diode*). Vor den APDs sind Kurzpassfilter (750SP) montiert, um etwaige Sekundärstrahlung der APDs zu blockieren [319]. Alternativ zur konfokalen Filterung kann das Fluoreszenzlicht direkt hinter dem dichroitischen Spiegel auf eine sCMOS-Kamera gelenkt werden (*Hamamatsu ORCA-Flash4.0 V3*). Dadurch wird eine Weitfeldabbildung der Fluoreszenz der Probe möglich, worauf im weiteren Verlauf des Kapitels genauer eingegangen wird.

### 5.1.1 Kenndaten des Aufbaus

#### Räumliche Auflösung

Als Auflösung definieren wir in diesem Kontext die Größe der Abbildung einer punktförmigen Lichtquelle, also eines einzelnen Emitters, durch das Mikroskop. Wird die rückseitige Öffnung des Objektivs vom Anregungslicht weit genug überstrahlt und ist das Anregungslicht dabei kollimiert, kann theoretisch eine Fokussierung des Laserstrahls auf eine minimale Strahlbreite (FWHM) von etwa  $\lambda_0/(2 \cdot \text{NA})$  erreicht werden. Da die Farbzentren im Vergleich dazu als punktförmig angenommen werden können, bilden sie in den Fluoreszenzkarten die Strahlbreite des Anregungslichts auf der Probe ab. Experimentell finden wir aus Fluoreszenzkarten eine FWHM der Abbildung eines einzelnen Emitters von etwa 400 nm. Während die gerasterte Anregung der Probe mit einem stark fokussierten Laser für einen hohen lateralen Kontrast sorgt, ist die konfokale Filterung entscheidend für einen hohen axialen Kontrast. In axialer Richtung (z-Richtung) lässt sich die Auflösung über eine Messung der Fluoreszenz eines einzelnen Emitters bestimmen, während die Fokusebene des Objektivs durch die Ebene des Emitters gefahren wird. Eine Anpassung dieser Messung mit einer Gauß-Funktion ergibt typischerweise eine FWHM von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $1,5\ \mu\text{m}$ . Dies gilt jedoch nur für eine schmalbandige Filterung der Fluoreszenz, beispielsweise für die im Folgenden häufig verwendete spektrale Filterung von 610 nm bis 650 nm. Für eine breitbandige Detektion ist diese Auflösung aufgrund



der Dispersion in den verwendeten Optiken und der generellen Abhängigkeit der konfokalen Filterung von der Wellenlänge nicht gegeben. Das kleinste isoliert adressierbare Volumen ergibt sich somit unter konservativer Rundung zu etwa  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ .

### Zeitliche Auflösung

Wie in Kapitel 2 beschrieben ist ein Einbruch der Koinzidenzrate im HBT-Experiment für  $\tau = 0$  die Signatur eines einzelnen Emitters. Die für die HBT- und TCSPC-Experimente verwendeten Detektoren haben eine technisch bedingte Unsicherheit in der Detektionszeit eines einzelnen Photons von mehreren 100 ps. Die Zähl elektronik (*Dotfast Solutions TimeTag*) ordnet die ankommenden Zählimpulse der APDs ferner in Zeitintervalle mit einer Breite von 78,125 ps ein. Zusammen ergibt sich somit eine endliche Genauigkeit bei der Messung der Detektionszeiten der Photonen, die wir im Folgenden als Jitter bezeichnen (engl. *to jitter* = zittern). Indem Laserpulse mit wesentlich geringerer Breite als die erwartete Genauigkeit auf das HBT- oder TCSPC-Experiment gesendet werden, kann die zeitliche Antwortfunktion des Messaufbaus und damit der Jitter gemessen werden. Abbildung 5.1 (a) zeigt diese zeitliche Antwortfunktion für die zur TCSPC-Messung verwendete APD, entsprechend einer Korrelation der Ankunftszeit des Triggersignals des Puls lasers und der Detektionszeiten der Photonen der Pulse. Es ist eine deutliche Asymmetrie der Antwortfunktion zu erkennen, die empirisch gut mit einer Faltung aus Gauß-Funktion und exponentiellem Zerfall gemäß Gleichung (5.1) angepasst werden kann.

$$f_A^{\text{TCSPC}}(\tau) = \frac{1}{2\alpha} \cdot \exp\left(\left(\frac{w}{\sqrt{2}\alpha}\right)^2 - \frac{\tau}{\alpha}\right) \cdot \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{z(\tau)}{\sqrt{2}}\right)\right) \quad (5.1)$$

$$z(\tau) = \frac{\tau}{w} - \frac{w}{\alpha}$$

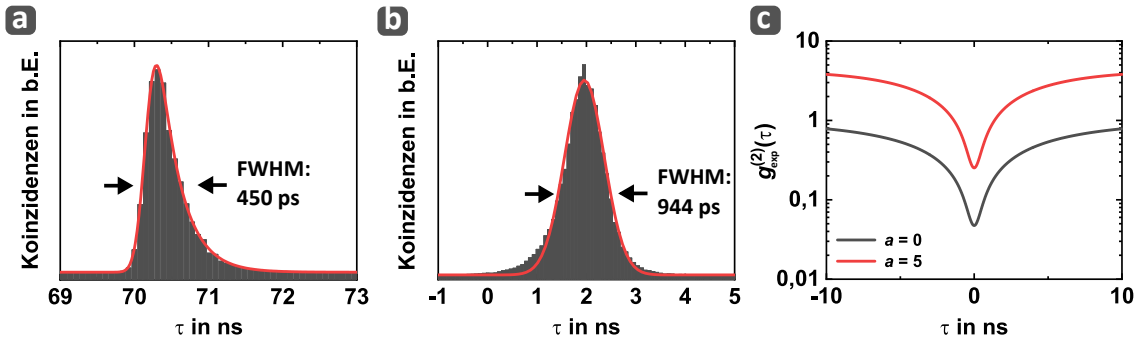
Hierin ist  $\operatorname{erf}(x)$  die Fehlerfunktion<sup>1</sup>. Die Parameter  $w$  und  $\alpha$  sind die Breite der Gauß-Funktion und die Zeitkonstante des exponentiellen Zerfalls. Auch die Besetzung eines angeregten Zustands mit einer endlichen Lebensdauer zerfällt exponentiell. Die Anpassung einer TCSPC-Messung erfolgt daher mit einer Faltung aus Gleichung (5.1) mit dem eigentlichen exponentiellen Zerfall der Fluoreszenz.

In Abbildung 5.1 (b) ist die zeitliche Antwort des gesamten HBT-Experiments gezeigt, entsprechend einer Korrelation der Detektionszeiten der Photonen des Puls lasers an beiden APDs. Hier ergibt sich eine nahezu symmetrische Antwortfunktion, die mit einer einfachen Gauß-Funktion gemäß Gleichung (5.2) angepasst werden kann.

$$f_A^{\text{HBT}}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}w} \cdot \exp\left(\frac{-\tau^2}{2w^2}\right) \quad (5.2)$$

Die Größenordnung des Jitters des HBT-Experiments ist damit im Bereich von etwa 1 ns, womit er durchaus ein limitierender Faktor bei der Messung einer  $g^{(2)}$ -Funktion sein kann. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass der zentrale Peak nicht bei  $\tau = 0$  ns, sondern bei  $\tau \approx 2$  ns liegt, was sich durch die unterschiedlichen Abstände zwischen APDs und Strahlteiler erklärt.

<sup>1</sup> $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy$



**Abbildung 5.1:** Exemplarische Messung des Jitters bei einer TCSPC-Messung (a) und einer HBT-Messung (b). Da bei der TCSPC-Messung nur eine APD verwendet wird, ist die Halbwertsbreite nur etwa halb so groß wie beim HBT-Experiment. (c) Einfluss des Jitters in (b) auf die  $g^{(2)}$ -Funktion eines fiktiven Emitters mit einer Lebensdauer  $\tau_1 = 6,5$  ns ohne Bunching (schwarze Linie,  $a = 0$ ) und mit starkem Bunching (rote Linie,  $a = 5$ ,  $\tau_2 = 50$  ns), jeweils ohne Hintergrundfluoreszenz ( $\rho = 1$ ). Insbesondere bei starkem Bunching und/oder kurzen Lebensdauern kann der Jitter somit die gemessene Reinheit signifikant verringern.

In Kapitel 3.3.3 haben wir die  $g^{(2)}$ -Funktion eines Drei-Niveau-Systems hergeleitet und den Einfluss unkorrelierter Photonen berücksichtigt, was auf die modifizierte Funktion  $\tilde{g}^{(2)}(\tau)$  in Gleichung (3.18) führt. Wenn wir  $\tilde{g}^{(2)}(\tau)$  mit der Antwortfunktion  $f_A^{\text{HBT}}(\tau)$  falten, erhalten wir die  $g^{(2)}$ -Funktion, wie wir sie für gegebene Werte  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $\rho$  tatsächlich aufgrund der endlichen zeitlichen Auflösung des HBT-Experiments messen:

$$g_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) = \tilde{g}^{(2)}(\tau) * f_A^{\text{HBT}}(\tau) \quad (5.3)$$

Der Einfluss des Jitters auf die  $g^{(2)}$ -Funktion eines fiktiven Emitters mit  $\tau_1 = 6,5$  ns,  $\tau_2 = 50$  ns und  $\rho = 1$  gemäß Gleichung (5.3) ist in Abbildung 5.1 (c) gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der wegen  $\rho = 1$  eigentlich perfekte Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion aufgrund des Jitters nicht aufgelöst werden kann, wodurch sich aus der gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktion  $g_{\text{exp}}^{(2)}(\tau)$  eine geringere Reinheit ergibt, als eigentlich zu erwarten wäre. Dieser Effekt ist umso stärker, je kürzer  $\tau_1$  und je größer  $a$  ist. Da sich Jitter und unkorrelierte Photonen funktional verschieden auf die  $g^{(2)}$ -Funktion auswirken und wir  $f_A^{\text{HBT}}(t)$  unabhängig messen können, lässt sich Gleichung (5.3) an eine Messung anpassen und bei Konvergenz der Anpassung der Einfluss des Jitters herausrechnen. Diese nachträgliche Entfaltung erlaubt es sodann den eigentlichen, nur noch von Hintergrundfluoreszenz limitierten Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion zu extrahieren. Hierbei ist anzumerken, dass der Jitter eine rein technische Limitierung ist, die durch die Verwendung besserer Detektoren deutlich reduziert werden kann.

Die gezeigten Messungen der Antwortfunktionen und die daraus entnommenen Werte für die FWHM sind exemplarisch, da sich diese durch eine sich ändernde Justage des Signals auf die Diode der APD ändern können. Letzteres liegt darin begründet, dass der Jitter einer APD abhängig ist vom Ort der Detektion auf der Diodenfläche. Nach jeder neuen Justage des Signals auf die APDs, was in unregelmäßigen Abständen durchgeführt wird, kann sich daher ein leicht anderer Wert ergeben, weshalb der Jitter regelmäßig gemessen wird.

### Detektionseffizienz

Als Detektionseffizienz  $\chi$  bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon, das die erste Linse des Objektivs erreicht, auch ein Detektionsereignis erzeugt. Im Wesentlichen setzt sich diese Wahrscheinlichkeit daher aus den Transmissionen durch die verwendeten Optiken (Objektiv, Spiegel, Filter, etc.), der Effizienz der Faserkopplung zur konfokalen Filterung und der Effizienz der Detektoren zusammen.

Unter Verwendung der sCMOS-Kamera kann  $\chi$  abgeschätzt werden. Dazu wird ein einzelnes  $\text{SnV}^-$ -Zentrum angefahren und dessen Zählrate auf den APDs bestimmt. Danach wird die Fluoreszenz auf die Kamera gelenkt, vor der dieselben spektralen Filter platziert werden wie bei der Messung mit den APDs. Exemplarisch ist in Abbildung 5.2 (a) ein Bild der Fluoreszenz eines einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentrums gezeigt. Ist es im Fokus des Objektivs, verlässt seine aufgesammelte Fluoreszenz das unendlich-korrigierte Objektiv als kollimierten Strahl. Der Kamera beiliegend ist eine Photonen-Transfer-Kurve [320], die vom Hersteller explizit für die in dieser Arbeit verwendete Kamera gemessen worden ist. Daraus lässt sich der Konversionsfaktor  $C$  bestimmen, der definiert, wie viele Elektronen pro detektiertem Photon im Kamerachip erzeugt werden. Gemeinsam mit der Quanteneffizienz  $q$  des Kamerachips kann aus einem Bild der Fluoreszenz die Photonennrate  $R$  wie folgt bestimmt werden:

$$R = \frac{N_e \cdot C}{q \cdot t} \quad (5.4)$$

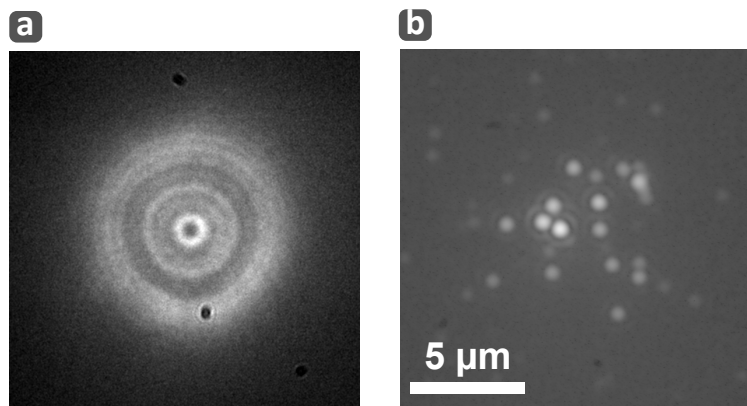
Hierin ist  $t$  die Integrationszeit des Bildes und  $N_e$  die Zahl der ausgelesenen Elektronen, die das gesamte Bild aufbauen. Da die Fluoreszenz vor der Kamera keine konfokale Filterung erfährt und damit potentiell mehr Hintergrundfluoreszenz enthält als diejenige, welche die Detektoren erreicht, muss ein zweites Bild gemacht werden, das nur die Hintergrundfluoreszenz enthält. Der schematische Ablauf einer Messung lautet daher wie folgt:

1. Emitter anfahren, Zählrate auf APD bestimmen.
2. Fluoreszenz auf Kamera umlenken, Bild aufnehmen,  $N_e$  bestimmen.
3. Stelle neben dem Emitter anfahren, Zählrate auf APD bestimmen.
4. Fluoreszenz auf Kamera umlenken, Bild aufnehmen,  $N_e$  bestimmen.

Durch Subtraktion der Werte für  $N_e$  auf und neben dem Emitter kann  $N_e$  für den Emitter selbst bestimmt werden. Aus der Kalibrierung der Kamera lässt sich  $q = 0,82$  bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  und  $C = 0,47$  entnehmen. Das Verhältnis zwischen Zählrate auf den APDs (bereinigt um die Zählrate neben dem Emitter) und der Zählrate, die aus den Bildern extrahiert wird, entspricht der Transmission der Photonen von der Einkopplung in die Detektionsfaser bis zum Detektionsereignis. In mehreren Wiederholungen nach dem genannten Schema wird diese Transmission auf 0,22 bis 0,32 bestimmt, wir nehmen daher einen Wert von  $0,27 \pm 0,05$  an. Die Streuung der einzelnen Messwerte kann einerseits damit erklärt werden, dass die Kopplung in die Detektionsfaser stark von der Kollimation der Fluoreszenz durch das Objektiv abhängt, wodurch bereits kleine Unterschiede

im Fokus zwischen den Messungen die gemessene Transmission beeinflussen können. Andererseits führt die Messung der Hintergrundfluoreszenz an einer beliebigen Stelle neben dem Emitter ebenfalls einen Fehler ein, da die Stärke der Hintergrundfluoreszenz üblicherweise vom Ort auf der Probe abhängt. Zur eigentlichen Detektionseffizienz fehlt die endliche Transmission des dichroitischen Spiegels und des Objektivs. Erstere ergibt sich aus einer Messung zu  $0,955 \pm 0,008$  im relevanten Spektralbereich, für Letztere listet das Datenblatt des Herstellers einen Wert von  $0,90 \pm 0,01$  auf. Damit finden wir  $\chi = 0,23 \pm 0,04$ , womit jedes vierte bis fünfte aufgesammelte Photon auch detektiert werden könnte. Bei allen Experimenten wird jedoch eine spektrale Filterung im Bereich 610 nm bis 650 nm verwendet und somit ein Teil des PSB der SnV<sup>-</sup>-Zentren abgeschnitten. Aus Emissionsspektren ohne diese Filterung kann abgeschätzt werden, dass je nach DWF des jeweiligen SnV<sup>-</sup>-Zentrums etwa  $(45 \pm 5)\%$  der gesamten Emission im Detektionsfilterbereich liegen, wodurch sich  $\chi$  entsprechend verringert. Letztlich ergibt sich damit:

$$\chi = 0,104 \pm 0,023 \quad (5.5)$$



**Abbildung 5.2:** (a) Abbildung eines einzelnen SnV<sup>-</sup>-Zentrums im Fokus des Objektivs auf den Kamera-Chip. Da das Objektiv unendlich-korrigiert ist, liefert es einen kollimierten Strahl, der direkt auf den Chip der Kamera geleitet werden kann. (b) Die Abbildung der Probenoberfläche ist durch ein gezieltes Defokussieren des Objektivs möglich, wodurch einerseits eine kreisförmige Fläche des Diamanten ausgeleuchtet wird und andererseits ein reelles Zwischenbild auf dem Kamerachip entsteht.

### 5.1.2 Weitfeldmikroskopie

Abbildung 5.2 (a) zeigt wie im vorherigen Abschnitt beschrieben die direkte Abbildung der kollimierten Fluoreszenz eines einzelnen SnV<sup>-</sup>-Zentrums auf den Kamerachip. Wird das Objektiv um etwa 4 µm bis 5 µm von der Probe entfernt, ist das Laserlicht nicht mehr fokussiert, sondern leuchtet entsprechend eines Kegelschnitts einen Kreis auf der Probe aus. Obwohl die Intensität dadurch sinkt, kann das Laserlicht weiterhin mehrere Farbzentren im Umkreis einiger Mikrometer zur Fluoreszenz anregen, die vom Objektiv nun jedoch nicht mehr kollimiert wird. Stattdessen erzeugt das Objektiv ein reelles Zwischenbild der Probenoberfläche. Für die genannten 4 µm bis 5 µm Defokussierung wird dieses

Zwischenbild genau auf dem Kamerachip erzeugt. Abbildung 5.2 (b) zeigt ein entsprechendes Bild mit einem Maßstabsbalken, der aus einer Fluoreszenzkarte der Region abgeleitet werden kann. Damit ist die Abbildung eines weiten Feldes der Probenoberfläche in Fluoreszenz möglich. Entscheidend ist hierbei, dass die Abbildung der gesamten Oberfläche zur selben Zeit und nicht durch eine sequentielle Rasterung erfolgt, wie bei der konfokalen Rasterlasermikroskopie. Allerdings fehlt die konfokale Filterung, sodass der Kontrast reduziert ist.

Basierend auf diesen Techniken zur Messung der Fluoreszenz beginnen wir die spektroskopische Untersuchung an Proben, wie sie nach der Implantation und den obligatorischen Nachbehandlungsschritten vorliegen.

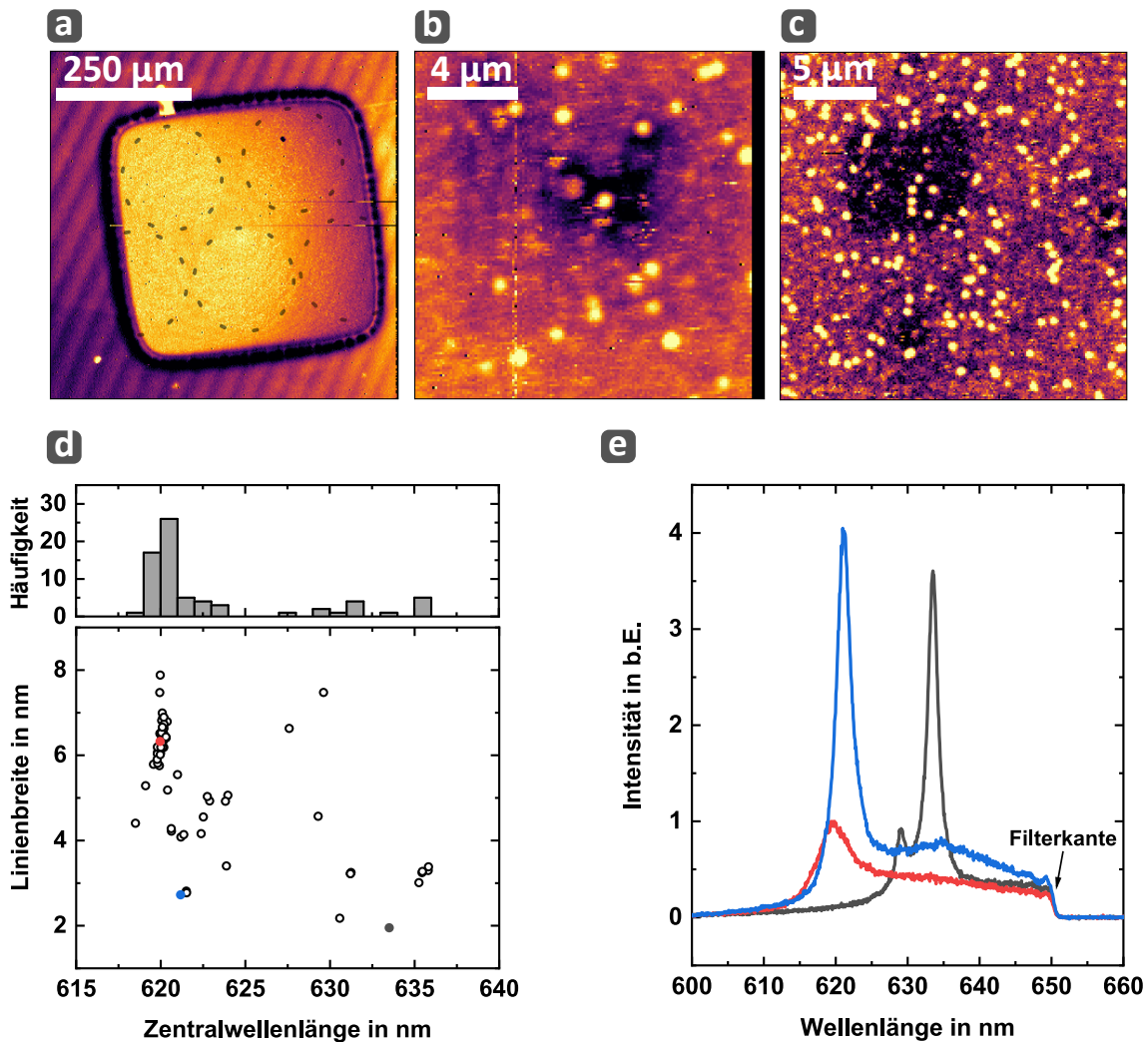
### 5.2 Ausgangslage nach der Erzeugung der $\text{SnV}^-$ -Zentren

Aufgrund der Geometrie der beim Ätzen verwendeten Masken sind auf jeder Probe je nach Ausrichtung der Maske vier oder fünf Membranen vorhanden, in denen jeweils durch Ionenimplantation, Ausheilen im Vakuumofen und Behandlung in Dreisäurenmischung  $\text{SnV}^-$ -Zentren erzeugt werden. Eine vollständige Charakterisierung aller implantierten Bereiche in allen Proben ist daher zeitlich nicht durchführbar. Da alle Proben jedoch bis zu diesem Zeitpunkt gleich prozessiert wurden, ergibt sich eine grundlegende Vergleichbarkeit der Proben untereinander.

Zunächst widmen wir uns der Charakterisierung der Proben direkt nach den drei genannten Schritten zur Erzeugung der  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Abbildung 5.3 zeigt eine Zusammenstellung typischer Fluoreszenzkarten, die an Proben in diesem Stadium des in Kapitel 4 beschriebenen Verfahrens gemessen werden können. Sofern nicht anders angegeben wird die Fluoreszenz im Bereich von 610 nm bis 650 nm detektiert und eine moderate Anregungsleistung von  $P \approx 5 \text{ mW}$  verwendet. Angaben der verwendeten Leistungen sind immer vor dem Objektiv gemessen.

Abbildung 5.3 (a) zeigt die Fluoreszenzkarte einer Membran der Probe Nov19-E. Die einzelnen Implantationsregionen sind bereits durch ihre leicht erhöhte Fluoreszenz erkennbar. Die Größe und Form dieser Regionen ist durch die Verfügbarkeit von Blenden im Strahlengang des Ionenstrahls während der Implantation limitiert. Dadurch enthalten nicht alle Bereiche einer Membran auch  $\text{SnV}^-$ -Zentren. In Zukunft kann für eine homogene Implantation über die gesamte Fläche der Membran ganz auf eine Blende verzichtet werden.

Eine feiner aufgelöste Karte in einem der implantierten Bereiche zeigt die einzeln auflösbaren  $\text{SnV}^-$ -Zentren als helle Punkte, vergleiche Abbildung 5.3 (b). Auffällig ist die vergleichsweise helle Hintergrundfluoreszenz in den Bereichen um die  $\text{SnV}^-$ -Zentren herum und das Ausbleichen dieser Fluoreszenz nach längerer Einstrahlung des Anregungslasers. Erkennbar ist dies anhand der dunklen Höfe um die  $\text{SnV}^-$ -Zentren, die typischerweise nach einer längeren Untersuchung und damit verbundenen Lasereinstrahlung in den Fluoreszenzkarte sichtbar werden. Diese Beobachtung kann konsistent bei allen Proben gemacht werden, exemplarisch zeigt Abbildung 5.3 (c) eine weitere Fluoreszenzkarte



**Abbildung 5.3:** (a) Fluoreszenzkarte einer Membran der Probe Nov19-E direkt nach Ionenimplantation, Ausheilen im Vakuumofen und Behandlung in Dreisäuremischung. Die kreisförmigen Regionen, in denen eine Implantation stattgefunden hat, sind aufgrund einer leicht erhöhten Fluoreszenz erkennbar, wenngleich mit sehr schwachem Kontrast. (b) In einem höher aufgelösten Ausschnitt eines implantierten Bereichs ist eine starke Hintergrundfluoreszenz um die einzelnen Emittter herum auszumachen, die nach längerer Lasereinstrahlung ausbleicht. (c) Ein mit (b) vergleichbarer Ausschnitt der Probe Nov19-F zeigt ebenfalls eine ausbleichende Hintergrundfluoreszenz. (d) Eine in Kollaboration mit Lea Balzert durchgeführte, stichprobenartige Messung von 71 Emitttern zeigt, dass 43 Emittter ihre Zentralwellenlänge im Wellenlängenbereich 619 nm bis 621 nm besitzen, womit sie sich als  $\text{SnV}^-$ -Zentren identifizieren lassen. Die Mehrheit aller Emittter außerhalb dieses Bereichs ist rotverschoben und besitzt eine deutlich geringere Linienbreite. (e) Exemplarische Emissionsspektren (farblich markiert in der Verteilung), normiert auf die Höhe eines Referenzspektrums mit einer ZPL bei 620 nm.

der Probe Nov19-F. Hier sind die dunklen Bereiche durch absichtliches Einstrahlen des grünen Lasers mit hoher Leistung ( $P > 20\text{ mW}$ ) erzeugt worden.

Durch eine Messung der Emissionsspektren können wir bestätigen, dass es sich bei den hellen Punkten in den Abbildungen 5.3 (b) und (c) tatsächlich mehrheitlich um  $\text{SnV}^-$ -Zentren handelt. Abbildung 5.3 (d) zeigt die Verteilung von Zentralwellenlänge und Linienbreite der dominanten Emissionslinie jedes gemessenen Emitters. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Großteil der Emitters eine Emissionslinie bei 620 nm besitzt, entsprechend der ZPL des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums. Genauer haben 43 der insgesamt 71 untersuchten Emitters ihre Zentralwellenlänge im Bereich von 619 nm bis 621 nm, was in dieser Stichprobe einem Anteil von rund 61 % entspricht. Die mittlere Zentralwellenlänge dieser 43 Emitters liegt bei  $(620,1 \pm 0,3)\text{ nm}$ , die mittlere Breite (FWHM) bei  $(6,3 \pm 0,7)\text{ nm}$ . Diese Angaben stammen aus einer Anpassung der Emissionslinie mit einer Lorentz-Funktion und sind in hervorragender Übereinstimmung mit Literaturwerten [57]. Die Mehrheit der Emitters, deren Zentralwellenlänge außerhalb dieses Bereichs liegt, zeigt eine rotverschobene Emissionslinie mit geringerer Linienbreite. Dies zeigt sich deutlich in Abbildung 5.3 (e), in der drei exemplarische Spektren gezeigt sind, deren Position farblich in der Verteilung in Abbildung 5.3 (d) markiert ist. Auch in anderen Studien werden nach der Implantation von Zinnionen und dem anschließenden Ausheilen bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  eine Vielzahl weiterer Emissionslinien beobachtet, etwa bei 631 nm, 635 nm oder 646 nm [321]. In den Spektren von Ensembles, die zur Kontrolle ebenfalls in jeder Probe durch Ionenimplantation mit höherer Fluenz erzeugt werden, sind einzig Emissionslinien bei 620 nm, 631 nm und 646 nm zu finden, nicht jedoch bei 635 nm. In der in Abbildung 5.3 (d) gezeigten Stichprobe einzelner Emitters finden sich nur vier Emitters bei 631 nm, keine Emitters bei 646 nm und sechs Emitters bei 635 nm. Für die Emissionslinien bei 631 nm und 635 nm ist bisher nicht genauer bekannt, was deren Ursprung ist. Mehrere Studien deuten darauf hin, dass die Emissionslinie bei 646 nm nicht direkt auf das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum, sondern auf einen Defekt unter Beteiligung eines Zinnatoms zurückzuführen ist [57, 260]. Möglicherweise involviert der Defekt mehrere Fehlstellen, weshalb er gehäuft in dichter implantierten Regionen auftritt. Dafür spricht einerseits, dass in Studien, in denen die Emissionslinie bei 646 nm für einzelne Emitters gehäuft beobachtet wird, eine um eine Größenordnung höhere Fluenz als in dieser Arbeit verwendet wird, sodass die Dichte an Fehlstellen in diesen Studien dementsprechend erhöht ist [93, 260, 321]. Andererseits zeigen *Iwasaki et al.*, dass diese Emissionslinie beim Ausheilen unter HPHT-Bedingungen gänzlich verschwindet [57], was mit dem Aufbrechen von Fehlstellenagglomerationen bei diesen Bedingungen verbunden sein könnte [190]. Die enge Streuung der Zentralwellenlängen ( $\pm 1\text{ nm}$ ) derjenigen Emitters, die wir als  $\text{SnV}^-$ -Zentren identifizieren, wird für  $\text{SiV}^-$ -Zentren auf Verspannungen des Kristallgitters zurückgeführt [74, 252]. Aufgrund der wesentlich größeren Atommasse des Zinnatoms und der damit einhergehenden hohen Defektdichte in der Implantationsregion können wir annehmen, dass auch die hier beobachtete Streuung auf lokale Verspannungen zurückzuführen ist. Für die Emitters mit einer größeren Abweichung der Zentralwellenlänge, etwa im Bereich 621 nm bis 625 nm, ist bisher nicht genau bekannt, was deren Ursprung ist.

Auf dieser Grundlage können wir die Dichte der erzeugten Emitter auf  $(0,27 \pm 0,02) \mu\text{m}^{-2}$  bestimmen. Bei 10 implantierten Zinnionen pro  $1 \mu\text{m}^2$  ergibt sich daraus eine Ausbeute von 2,7 %. Rechnet man nur die 43 Emitter ein, deren Zentralwellenlänge im Bereich von 619 nm bis 621 nm liegt, ergibt sich eine effektive Ausbeute von nur noch 1,6 %. Diese stichprobenartig bestimmten Werte sind konsistent mit denen aus Studien zur Erzeugung einzelner SnV<sup>-</sup>-Zentren unter ähnlichen Bedingungen [93, 260, 313].

Das im vorherigen Kapitel 4 besprochene Verfahren ist damit zweifelsfrei in der Lage, einzelne SnV<sup>-</sup>-Zentren in einer geätzten Diamantmembran zu erzeugen. Obwohl die Emitter in den Fluoreszenzkarten hell und damit direkt erkennbar sind, wird der Anteil  $\rho$  ihres Signals zur gesamten Zählrate durch die unerwünschte Hintergrundfluoreszenz reduziert sein. Wie wir in den folgenden Abschnitten darlegen werden, kann diese unerwünschte Hintergrundfluoreszenz auf die Existenz optisch-aktiver Defekte an der Diamantoberfläche zurückgeführt werden. Inspiriert durch die umfangreichen Studien von *Sangtawesin et al.* [322] und *Stacey et al.* [216] demonstrieren wir im nächsten Abschnitt experimentell, dass die mit diesen Defekten verbundene Hintergrundfluoreszenz vollkommen entfernt werden kann, wenn die Proben nach der Behandlung in Dreisäurenmischung zusätzlich in einem Luftofen thermisch oxidiert werden. Daher widmen sich die folgenden Abschnitte einer Reihe von Experimenten zur Charakterisierung, Reduzierung und Ergründung der Ursache dieser Hintergrundfluoreszenz mit dem Ziel, die Reinheit der Emission der erzeugten SnV<sup>-</sup>-Zentren zu steigern.

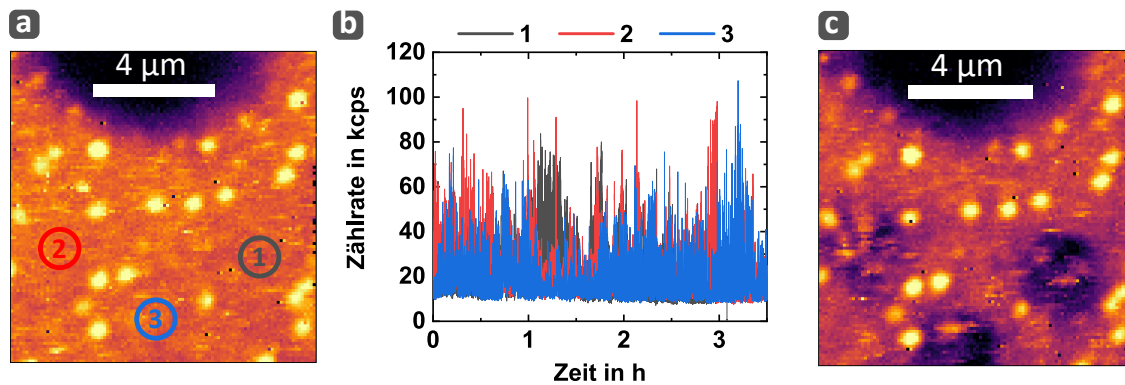
### 5.3 Experimente zur thermischen Oxidation

Die Experimente zur thermischen Oxidation sind einerseits durch die im vorangegangenen Abschnitt genannten Studien motiviert, andererseits auch durch einige Vorexperimente, bei denen ein positiver Effekt auf die Hintergrundfluoreszenz bestätigt werden konnte. In diesem Abschnitt werden wir daher die systematische Untersuchung des Einflusses der thermischen Oxidation der Proben auf die Hintergrundfluoreszenz einerseits und auf die SnV<sup>-</sup>-Zentren andererseits diskutieren. Zur Durchführung der thermischen Oxidation wird ein Muffelofen (*Nabertherm L 9/5*) verwendet, der während des Prozesses mit Umgebungsluft gefüllt ist, aber nicht aktiv belüftet wird. Das Rezept lautet wie folgt:

1. Einschleusen der Probe, Heizen von Raumtemperatur auf 450 °C in 2 h.
2. Halten der Probe bei 450 °C für gewünschte Zeit.
3. Abkühlen lassen auf Raumtemperatur für 24 h.

Die gewählte Temperatur ist dabei durch mehrere Faktoren motiviert: Wie in Kapitel 3.1 beschrieben beginnen Diamanten an Luft oberhalb von etwa 500 °C zu verbrennen. Thomas Jung hat im Rahmen seiner Dissertation empirisch ermittelt, dass die Verbrennung bei den in dieser Arbeit verwendeten Diamantplättchen erst oberhalb von etwa 515 °C einsetzt [293], sodass für 450 °C kein signifikanter Abtrag der Diamanten durch eine Verbrennung zu erwarten ist. Gleichwohl zeigen viele Studien, dass diese Temperatur bereits ausreicht, um eine potentiell verbleibende Kontamination der Diamantober-





**Abbildung 5.4:** Fluoreszenzmessungen an der Probe Nov19-E. (a) Eine mit geringer Anregungsleistung gemessene Fluoreszenzkarte zeigt die  $\text{SnV}^-$ -Zentren als helle Punkte, umgeben von homogener Hintergrundfluoreszenz. (b) An den drei in (a) eingezeichneten Stellen wird die Laserleistung erhöht und die Zählrate für mehrere Stunden aufgezeichnet. Die gemessene Zählrate zeigt an allen drei Stellen starke Fluktuationen. (c) Danach zeigt eine erneute Messung der Fluoreszenzkarte in (a) mit geringer Anregungsleistung an den jeweiligen Stellen ein starkes Ausbleichen der zuvor homogenen Hintergrundfluoreszenz.

fläche mit Kohlenstoffmodifikationen, die keine Diamantstruktur mehr aufweisen und in der Literatur häufig unter dem generischen Oberbegriff Nicht-Diamant-Kohlenstoff (engl. *non-diamond carbon*) zusammengefasst werden, zu entfernen [323–327].

Um die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen, werden vergleichbare Experimente an zwei verschiedenen Proben aus zwei verschiedenen Chargen durchgeführt, genauer an den Proben Nov19-E und Mai19-C. Während an Ersterer nur die Auswirkung auf die Hintergrundfluoreszenz im Detail untersucht wird, untersuchen wir bei Letzterer zusätzlich zehn  $\text{SnV}^-$ -Zentren mit einer ZPL bei 620 nm systematisch vor und nach jedem Oxidationsschritt. Wir beginnen mit den Auswirkungen der thermischen Oxidation auf die Hintergrundfluoreszenz von Probe Nov19-E.

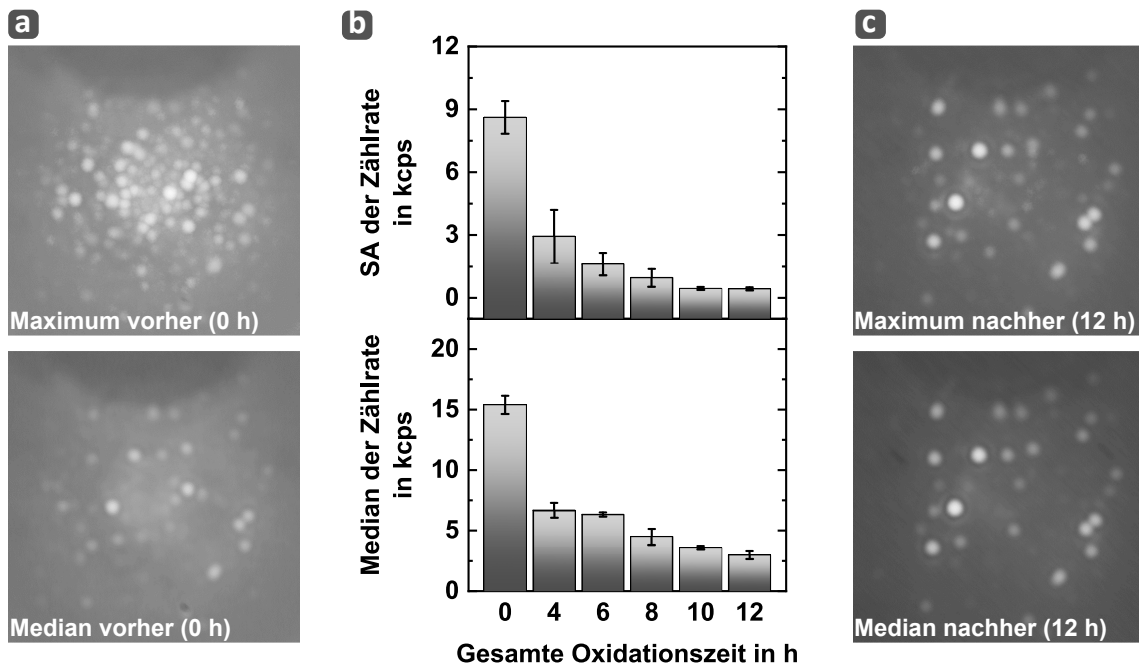
### 5.3.1 Untersuchung der Hintergrundfluoreszenz

Um die Natur der Hintergrundfluoreszenz genauer zu untersuchen, wird zunächst eine Fluoreszenzkarte eines implantierten Bereichs der Probe Nov19-E mit sehr geringer Anregungsleistung erstellt, die in Abbildung 5.4 (a) gezeigt ist. Eine Vertiefung in der Membran am oberen Rand der Karte erleichtert das Wiederfinden dieser Stelle. Die Anregungsleistung ist reduziert, um ein Ausbleichen der Fluoreszenz in der aufgenommenen Region zu vermeiden. Basierend auf dieser Karte werden drei verschiedenen Stellen zwischen den hellen  $\text{SnV}^-$ -Zentren angefahren und die gemessene Zählrate aufgezeichnet. Diese Stellen sind in Abbildung 5.4 (a) markiert. Dabei wird der grüne Laser auf höchstmögliche Leistung eingestellt ( $P \approx 25\text{ mW}$ ) und die Zählrate für mehrere Stunden aufgezeichnet. Zusätzlich protokollieren wir permanent die eingestrahelte Laserleistung, wodurch die gemessenen Zählraten entsprechend skaliert werden können, um kleinere Schwankungen der Anregungsleistung zwischen den einzelnen Messungen zu korrigieren. Diese zeitliche Aufzeichnung der Zählrate für die drei Positionen auf der Probe ist

in Abbildung 5.4 (b) dargestellt. Die Zählrate ist in detektierten Photonen pro Sekunde angegeben (engl. *counts per second*, cps). Es ist deutlich erkennbar, dass die Zählrate an allen drei Positionen stark fluktuiert und dabei Amplituden von 100 kcps erreicht. Nach den mehrstündigen Messungen und der damit verbundenen Einstrahlung des grünen Lasers mit hoher Leistung zeigt eine erneut mit geringer Leistung aufgenommene Fluoreszenzkarte an eben diesen Stellen ein starkes Ausbleichen, siehe Abbildung 5.4 (c). Aufbauend auf diesen Beobachtungen kann die beobachtbare Hintergrundfluoreszenz in drei Komponenten eingeteilt werden: Zunächst existiert ein Anteil, der nach Bestrahlung mit hoher Leistung innerhalb kurzer Zeit ausbleicht. Dieser sorgt für die homogene helle Fluoreszenz zwischen den eigentlichen SnV<sup>-</sup>-Zentren. Daneben existiert eine stark fluktuierende Komponente mit hohen Amplituden. Zwischen diesen Fluktuationen fällt die Zählrate auf einen stabilen Wert ab, der jedoch oberhalb des erwartbaren Niveaus aufgrund von Dunkelzählrate, Autofluoreszenz oder Raman-Streuung liegt. Es existiert folglich eine bleichende, eine fluktuierende und eine persistente Komponente der Hintergrundfluoreszenz, die sich mutmaßlich auf bisher nicht näher beschriebene, optisch-aktive Defekte an der Oberfläche der Proben zurückführen lässt. Eine Wiederholung dieses Experiments mit dem Laserfokus tief im Diamanten zeigt eine zeitlich konstante und mit etwa 2 kcps bis 3 kcps wesentlich schwächere Fluoreszenz.

Wir führen nun insgesamt fünf thermische Oxidationen im Luftofen durch, zu Beginn mit einer Haltezeit bei 450 °C für 4 h und danach noch vier weitere Male bei 450 °C für 2 h. Anschließend an jede Oxidation wird die Probe in Piranha gereinigt. Danach zeichnen wir erneut die Zählrate der Hintergrundfluoreszenz an den drei eingezeichneten Stellen auf. Um die gewonnenen Messreihen miteinander vergleichen zu können, berechnen wir den Median und die Standardabweichung (SA) der gemessenen Zählrate über die Dauer der Messung. Der Median quantifiziert die persistente Komponente der Hintergrundfluoreszenz, die SA die Stärke der fluktuierenden Komponente. Zur besseren Übersicht mitteln wir über die resultierenden Werte für Median und SA an den drei Positionen.

Da die starken Fluktuationen mit bis zu 100 kcps nur kurzzeitig auftreten, ist ihre Quelle in den Fluoreszenzkarten, in denen jeder Pixel nur für 20 ms belichtet wird, nicht sichtbar. Daher verwenden wir zusätzlich zur konfokalen Rasterlasermikroskopie die über die sCMOS-Kamera realisierte Weitfeldmikroskopie. Dazu werden insgesamt 200 Bilder der Probenoberfläche mit je 10 s Belichtungszeit aufgenommen, während der grüne Laser auf maximale Leistung gestellt und das Objektiv zur Abbildung der Probenoberfläche defokussiert ist. Um mögliche Drifts der Probe während dieser Zeit zu kompensieren, werden die Bilder nach der Aufnahme zueinander stabilisiert und anschließend unter Verwendung zweier verschiedener Algorithmen zu einem Bild verrechnet: Im ersten Algorithmus wird jeder Pixel des finalen Bildes aus dem Medianwert der entsprechenden Pixel der Eingangsbilder zusammengesetzt. Im so generierten Ergebnisbild sind daher nur diejenigen Pixel belichtet, die in den meisten der 200 Einzelbilder ein signifikantes Signal enthalten. Der zweite Algorithmus baut das Ergebnisbild dadurch auf, dass er für jeden Pixel den Maximalwert der entsprechenden Pixel der Eingangsbilder wählt. Auf diese Weise erstellt dieser zweite Algorithmus eine Langzeitaufnahme, auf der jeder



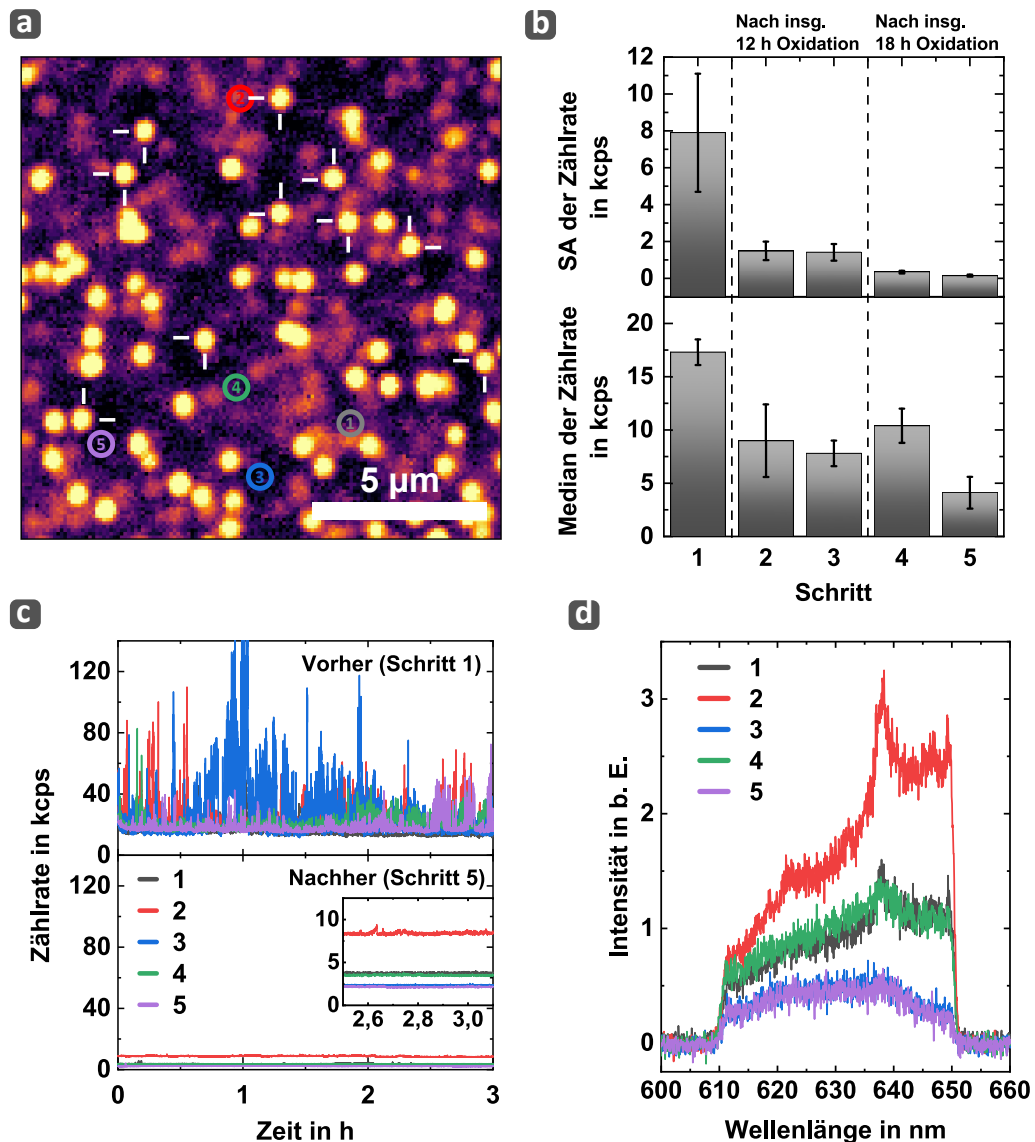
**Abbildung 5.5:** (a) Weitfeldaufnahmen vor der Oxidation belegen die Existenz einer Vielzahl von in Fluoreszenzkarten nicht erkennbaren Emittlern an der Oberfläche der Probe Nov19-E, die nur zeitweilig aktiv emittieren und damit zu den starken Fluktuationen der Hintergrundfluoreszenz beitragen. (b) Nach fünf einzelnen Oxidationen über insgesamt 12 h bei 450 °C ist eine deutliche Abnahme von Median und SA der Zählrate der Hintergrundfluoreszenz zu sehen, entsprechend einer Abnahme der persistenten und der fluktuierenden Komponente. (c) Nach den Oxidationen zeigen auch Weitfeldaufnahmen, dass die meisten der vor der Oxidation vorhandenen Emittler durch die Oxidation verschwunden sind. Die Fluoreszenz der  $\text{SnV}^-$ -Zentren ist hingegen nach wie vor deutlich erkennbar. Der Kontrast ist dadurch bereits in den Weitfeldaufnahmen sichtbar verbessert.

Emittler sichtbar wird, der zumindest in einem der 200 Bilder eine signifikante Fluoreszenz gezeigt hat. Abbildung 5.5 (a) zeigt das Ergebnis beider Algorithmen vor der ersten Oxidation. Deutlich zu erkennen ist die Vertiefung in der Membran an der Oberseite des Bildausschnitts. Im Median-Bild sind ebenfalls deutlich die  $\text{SnV}^-$ -Zentren sichtbar. Das Maximum-Bild zeigt im Gegensatz dazu eine Vielzahl weiterer Emittler, die weder im Median-Bild noch in den Fluoreszenzkarten sichtbar sind.

Der Einfluss der sukzessiven Oxidation auf die Hintergrundfluoreszenz ist in Abbildung 5.5 (b) zu sehen. Hier sind die über die Messungen an den drei in Abbildung 5.4 (a) eingezeichneten Positionen gemittelten Werte für SA und Median der über 3 h gemessenen Zählraten für die einzelnen Oxidationsschritte dargestellt. Es ergibt sich ein klarer Abwärtstrend beider Kenngrößen, entsprechend einer Verringerung der fluktuierenden als auch der persistenten Komponente der Hintergrundfluoreszenz. Ein Blick auf die entsprechenden Bilder der Weitfeldmikroskopie nach insgesamt 12 h Oxidation in Abbildung 5.5 (c) zeigt den Grund für diese Verringerung: Das mit dem Maximum-Algorithmus erstellte Bild enthält fast keine zusätzlichen Emittler mehr im Vergleich zum Median-Bild. Da die  $\text{SnV}^-$ -Zentren nach der Oxidation alle noch vorhanden sind, können

wir daraus die Hypothese ableiten, dass die für die Hintergrundfluoreszenz verantwortlichen optisch-aktiven Defekte an der Oberfläche des Diamanten lokalisiert sind und durch die thermische Oxidation im Luftofen entweder entfernt oder inaktiviert werden. Auch die bleichende Komponente, deren Ursprung in diesem Kontext noch unklar ist, tritt bereits nach der ersten thermischen Oxidation nicht mehr auf.

Um die Ergebnisse dieses Experiments zu verifizieren, führen wir dasselbe Experiment an der Probe Mai19-C durch. Zusätzlich führen wir die Messungen vor und nach der Behandlung in Piranha durch, die jeder Oxidation folgt, um deren Einfluss und Notwendigkeit zu prüfen. Zunächst messen wir dafür erneut über mehrere Stunden die Zählrate der Hintergrundfluoreszenz an diesmal fünf verschiedenen Positionen zwischen den eigentlichen SnV<sup>-</sup>-Zentren, eingezeichnet in der Fluoreszenzkarte der Probe in Abbildung 5.6 (a). Aus der gemessenen Zählrate extrahieren wir erneut den Mittelwert für Median und SA, die wir nach jeder Oxidation miteinander vergleichen. Da mit dieser Probe im Verlauf dieses Kapitels noch weitere Experimente durchgeführt werden, nummerieren wir die einzelnen Stadien bzw. Schritte, beginnend mit Schritt 1 entsprechend des Zustands der Probe vor der ersten Oxidation. Wie Abbildung 5.6 (b) zeigt, messen wir vor der Oxidation (Schritt 1) ähnliche Werte für Median und SA, wie wir sie zuvor für die Probe Nov19-E gemessen haben. Die starken Fluktuationen der Hintergrundfluoreszenz sind somit auch bei dieser Probe vorhanden. Nach einer ersten Oxidation mit einer Haltezeit von 12 h, entsprechend der gesamten Oxidationszeit der Probe Nov19-E, sind beide Werte deutlich geringer (Schritt 2), jedoch noch nicht vergleichbar mit den Werten der Probe Nov19-E. Auch die Behandlung in Piranha hat keinen signifikanten Einfluss (Schritt 3). Daher oxidieren wir die Probe erneut für 6 h (Schritt 4). Dieser Schritt bringt die Hintergrundfluoreszenz bezüglich ihrer Fluktuationen auf ein Niveau vergleichbar mit der Probe Nov19-E. Der Median bleibt jedoch unverändert hoch und verringert sich erst mit der nachfolgenden Behandlung in Piranha (Schritt 5). Die Behandlung in Piranha ist für diese Verringerung jedoch nicht verantwortlich: Abbildung 5.6 (c) zeigt die gemessenen Zählraten der Hintergrundfluoreszenz vor und nach der Oxidation. Zwar sind nach den insgesamt 18 h Oxidation keine Fluktuationen mehr sichtbar, dafür bilden sich jedoch unterschiedliche Niveaus der verbleibenden persistenten Hintergrundfluoreszenz für die verschiedenen Positionen aus, wie sich in der vergrößerten Ansicht in Abbildung 5.6 (c) erkennen lässt. Spektroskopie an diesen Positionen, vergleiche Abbildung 5.6 (d), liefert den Beweis dafür, dass zumindest ein Teil dieser Fluoreszenz von NV<sup>-</sup>-Zentren herrührt: Für die Stellen, an denen die Fluoreszenz erhöht ist, finden wir einen deutlichen Peak im Spektrum bei 637 nm, entsprechend der ZPL des NV<sup>-</sup>-Zentrums. Je nachdem, wie präzise jede der fünf Positionen also nach jedem Schritt angefahren wird, wird mehr oder weniger Fluoreszenz des NV<sup>-</sup>-Zentrums aufgesammelt. Dies erklärt einerseits die großen Fehlerbalken der Medianwerte in Abbildung 5.6 (b), andererseits auch deren zufällig erscheinenden Verlauf zwischen den Schritten 3, 4 und 5. Die Beobachtung von NV<sup>-</sup>-Zentren ist mit Ergebnissen aus der Literatur konsistent, nach denen die Erhitzung eines Diamanten in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zu einer Funktionalisierung der Oberfläche führt, die den negativen Ladungszustand oberflächennaher NV-Zentren stabilisiert. Wir werden darauf später in diesem Kapitel im Detail eingehen.

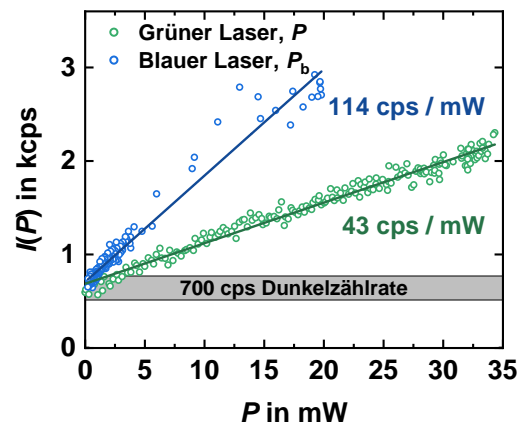


**Abbildung 5.6:** (a) Fluoreszenzkarte der Region von Probe Mai19-C, in welcher die Hintergrundfluoreszenz (Kreise) und die  $\text{SnV}^-$ -Zentren (Kreuze) charakterisiert werden. Die Karte zeigt die Region nach Schritt 5. (b) Entwicklung von Median und SA der Hintergrundfluoreszenz, gemittelt über die fünf in (a) gezeigten Stellen. Ähnlich wie schon bei der Probe Nov19-E ist eine starke Abnahme beider Kennwerte festzustellen. Der Einfluss der Behandlung in Piranha (Schritte 2  $\rightarrow$  3 und 4  $\rightarrow$  5) ist vernachlässigbar. (c) Die gemessenen Zählraten der Hintergrundfluoreszenz an den fünf in (a) gezeigten Stellen zeigen vor der ersten Oxidation (Schritt 1) die bereits von Probe Nov19-E bekannten starken Fluktuationen. Nach insgesamt 18 h Oxidation (Schritt 5) sind diese Fluktuationen vollständig verschwunden. Die Stärke der nun nahezu konstanten persistenten Hintergrundfluoreszenz ist jedoch von der Position auf der Probe abhängig. (d) Spektren an den fünf Positionen nach der Oxidation zeigen, dass sich eine höhere persistente Hintergrundfluoreszenz auf die Präsenz von  $\text{NV}^-$ -Zentren an diesen Stellen zurückführen lässt, erkennbar an der ZPL bei 637 nm.

Die Fluoreszenzkarte in Abbildung 5.6 (a) zeigt den vermessenen Ausschnitt der Probe nach den Oxidationen (Schritt 5). Die hellen Punkte erhöhter Fluoreszenz können eindeutig den SnV<sup>-</sup>-Zentren zugeordnet werden. Um die SnV<sup>-</sup>-Zentren herum gibt es jedoch sowohl sehr dunkle, im Bild nahezu schwarze Bereiche, als auch intermediäre Bereiche mit mittlerer Helligkeit. Während sich diese intermediären Bereiche spektral eindeutig der Emission von NV<sup>-</sup>-Zentren zuordnen lassen, zeigen die dunklen Bereiche die Abwesenheit jedweder Emittier mit Fluoreszenz innerhalb des Detektionsfensters an.

Abbildung 5.7 zeigt dazu exemplarisch die in einem der dunklen Bereiche ohne NV<sup>-</sup>-Zentren gemessene Zählrate in Abhängigkeit der eingestrahlten Laserleistung. Selbst oberhalb von 20 mW grüner Leistung bleibt die Hintergrundfluoreszenz unterhalb von 2500 cps, wovon etwa 700 cps der Dunkelzählrate der verwendeten APDs zugeordnet werden können. Bezogen auf das Detektionsfenster entspricht dies einer durch die Hintergrundfluoreszenz verursachten Zählrate von nur 1,1 cps mW<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>. Auch für das blaue Laserlicht mit höherer Energie ist die Hintergrundfluoreszenz vergleichsweise niedrig. Diese Messungen offenbaren die Vorteile von Diamanten als Wirtsmaterial für Festkörperemitter, da sie zeigen, dass mit einer geeigneten Nachbehandlung auch durch Ionenimplantation einzelne Farbzentren in hochqualitativen Diamanten bei gleichzeitig sehr geringer Hintergrundfluoreszenz hergestellt werden können. Dabei ist zusätzlich anzumerken, dass die verwendete Anregung bei 516 nm vergleichsweise hochenergetisch ist, sodass für eine nahresonante oder gar resonante Anregung der SnV<sup>-</sup>-Zentren eine noch geringere Hintergrundfluoreszenz zu erwarten ist.

Flankiert werden diese sehr guten Werte für die verbleibende Hintergrundfluoreszenz des Diamanten jedoch von der auf den ersten Blick sehr hohen Konzentration der NV<sup>-</sup>-Zentren in den verwendeten Proben. Letztere ist jedoch im Einklang mit den in Kapitel 4.1.1 diskutierten Spezifikationen der Diamanten von E6, wie eine kurze Rechnung zeigt: Die Fluoreszenzkarte in Abbildung 5.6 (a) zeigt unter Annahme einer Dicke des konfokalen Schnitts von etwa 1,5 μm die Fluoreszenz eines Volumens von rund 277 μm<sup>3</sup>. Nehmen wir [N]<sub>s</sub><sup>0</sup> = 0,1 ppb an, dann enthält dieses Volumen rund 5000 substitutionelle Stickstoffatome. Unter Annahme einer Ausbeute bei der Bildung der NV<sup>-</sup>-Zentren durch das Ausheilen von 1 % sollten in der Fluoreszenzkarte etwa 50 NV<sup>-</sup>-Zentren sichtbar sein, was durchaus realistisch erscheint. Obwohl die von E6 angebotenen EG Diamanten nach heutigem Stand die höchste kommerziell verfügbare Reinheit bieten, zeigen die Messungen deutlich, dass die Reinheit der Einzelphotonenemission der SnV<sup>-</sup>-Zentren in diesen Proben durch die unkorrelierten Photonen der NV<sup>-</sup>-Zentren im selben konfoka-

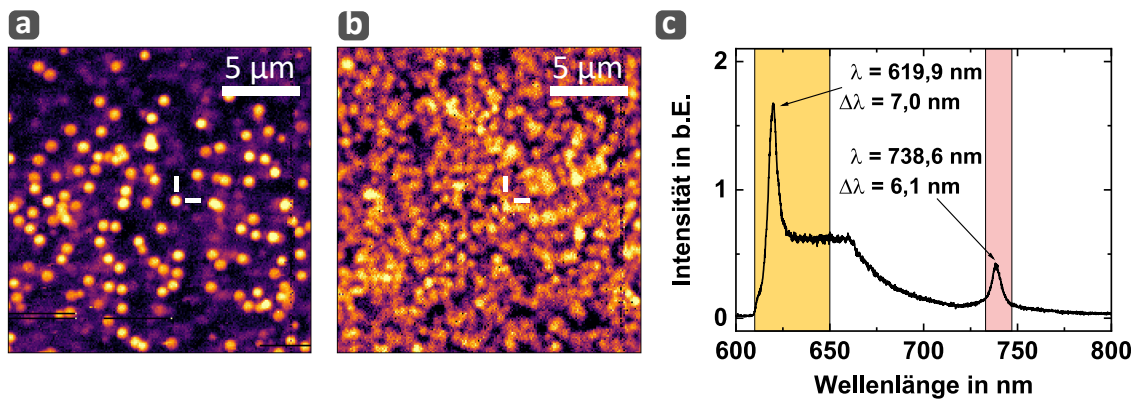


**Abbildung 5.7:** Hintergrundfluoreszenz in Abhängigkeit der eingestrahlten Leistung nach der Oxidation. Für die Messung wurde ein dunkler Bereich fernab von SnV<sup>-</sup>-Zentren bzw. NV<sup>-</sup>-Zentren angefahren.



len Volumen und Spektralbereich limitiert sein können.

Zusätzlich lässt sich an dieser Stelle eine weitere Limitierung der verwendeten Diamanten beobachten. Die Änderung des Detektionsfensters auf 733 nm bis 747 nm führt zu einer Fluoreszenzkarte, wie sie in Abbildung 5.8 (b) gezeigt ist. Zum direkten Vergleich ist in Abbildung 5.8 (a) derselbe Ausschnitt im ursprünglichen Filterbereich abgebildet. Während die Fluoreszenz in Abbildung 5.8 (a) wie bereits diskutiert auf  $\text{SnV}^-$ -Zentren und  $\text{NV}^-$ -Zentren zurückzuführen ist, ist die gesamte Fluoreszenz in Abbildung 5.8 (b) auf  $\text{SiV}^-$ -Zentren in der Probe zurückzuführen, wie ein Spektrum an der exemplarisch eingezeichneten Position eindeutig belegt, vergleiche Abbildung 5.8 (c). Bei der Interpretation des Spektrums ist zu beachten, dass der Versuchsaufbau insgesamt auf die Detektion von  $\text{SnV}^-$ -Zentren bzw. den entsprechenden Wellenlängenbereich optimiert ist. Daher ist die Detektionseffizienz für das Emissionsspektrum des  $\text{SiV}^-$ -Zentrums geringer. Trotzdem lässt sich die Fluoreszenz anhand der ZPL bei 738 nm eindeutig identifizieren. Obwohl sich diese Fluoreszenz spektral von der der  $\text{SnV}^-$ -Zentren trennen lässt und somit experimentell im Gegensatz zu den  $\text{NV}^-$ -Zentren keine Limitierung der Reinheit der Einzelphotonenemission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren induziert, zeigt diese enorme Konzentration doch erneut die Grenzen der Reinheit der verwendeten Diamanten auf. Da Silizium in keinem Schritt aktiv in die Proben eingebracht wird, ist davon auszugehen, dass es bereits von Beginn an in hoher Konzentration im Diamantgitter vorliegt, ausgehend von den Fluoreszenzkarten sogar in potentiell höherer Konzentration als Stickstoff.



**Abbildung 5.8:** (a) Fluoreszenzkarte eines größeren Ausschnitts der Probe Mai19-C um den in Abbildung 5.6 (a) gezeigten Ausschnitt herum. Die Karte wurde nach der Oxidation (Schritt 5) mit einer spektralen Filterung der Detektion im Bereich 610 nm bis 650 nm erstellt, sodass die hellen Punkte den  $\text{SnV}^-$ -Zentren zugeordnet werden können. (b) Eine Fluoreszenzkarte derselben Region mit Filterung von 733 nm bis 747 nm zeigt eine Vielzahl weiterer Emitter, die spektral eindeutig als  $\text{SiV}^-$ -Zentren identifiziert werden können. (c) Auch an der exemplarisch gewählten Position eines  $\text{SnV}^-$ -Zentrums (eingezeichnete Position) lässt sich die Fluoreszenz dieser  $\text{SiV}^-$ -Zentren spektroskopisch nachweisen.

Zusammenfassend haben wir mit diesen einfachen Experimenten demonstrieren können, dass die Proben nach der in Kapitel 4 erläuterten Erzeugung der SnV<sup>-</sup>-Zentren eine starke Hintergrundfluoreszenz zeigen. Die Ursache sind optisch-aktive, an der Oberfläche des Diamanten lokalisierte Defekte, deren genaue Natur zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt ist. Mögliche Kandidaten sind zum einen eine Schicht aus Nicht-Diamant-Kohlenstoff, eine unvorteilhafte Funktionalisierung der Oberfläche oder eine Kombination aus beidem. Durch eine thermische Oxidation kann die Hintergrundfluoreszenz auf ein sehr niedriges Niveau gebracht werden, was eine potentiell hohe Reinheit der Einzelphotonenemission der SnV<sup>-</sup>-Zentren verspricht, sofern keine NV<sup>-</sup>-Zentren in unmittelbarer Umgebung vorhanden sind. Auf den Einfluss der Oxidation auf die SnV<sup>-</sup>-Zentren gehen wir daher explizit im nächsten Abschnitt ein, woraus wir auch Rückschlüsse auf die Photophysik und die Stabilität des negativen Ladungszustands ziehen werden. Danach erfolgt, basierend auf allen bis dahin gefundenen experimentellen Ergebnissen, eine mögliche Erklärung aller bisherigen Beobachtungen auf Basis vergleichbarer Studien in der Literatur.

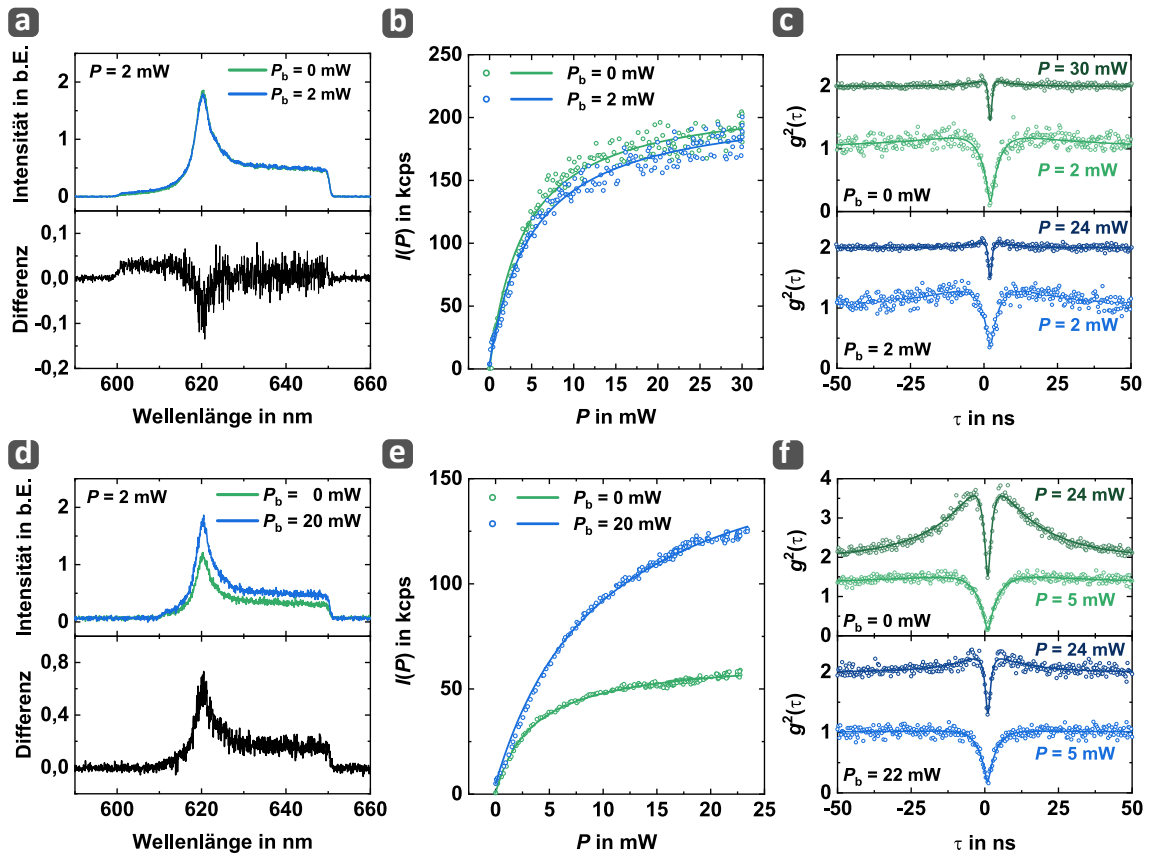
### 5.3.2 Einfluss auf die Emission der SnV<sup>-</sup>-Zentren

Es ist gewiss, dass sich die verringerte Hintergrundfluoreszenz nach der Oxidation positiv auf die Reinheit der Einzelphotonenemission der SnV<sup>-</sup>-Zentren auswirken wird. Die genaue Quantifizierung dieses Einflusses ist das Ziel dieses Abschnitts. Außerdem untersuchen wir den Effekt einer zusätzlichen Einstrahlung des blauen Lasers auf die Emission der SnV<sup>-</sup>-Zentren, motiviert durch Experimente zur Ladungsstabilisierung durch Görlitz *et al.*, die wir in Kapitel 3.3.2 vorgestellt haben. Die verwendete Kombination aus grünem Anregungslaser bei 516 nm und blauem Stabilisierungslaser bei 450 nm sollte eine hohe Effizienz bezüglich Anregung und Ladungsstabilisierung ermöglichen [92]. Um eine systematische Analyse des Einflusses der Oxidation durchführen zu können, wählen wir insgesamt zehn Emitter aus, die sich spektral eindeutig als SnV<sup>-</sup>-Zentren mit einer ZPL bei 620 nm identifizieren lassen. Diese sind in Abbildung 5.6 (a) markiert. Mittels einer Korrelation der Fluoreszenzkarten können diese Zentren nach jedem Schritt sicher wieder gefunden werden. Wir messen Emissionsspektrum,  $g^{(2)}$ -Funktion und Sättigungsverhalten aller zehn SnV<sup>-</sup>-Zentren unter rein grüner Anregung und in Kombination mit dem blauen Laser. Da der Pulslaser erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung stand, sind TCSPC-Messungen erst für die letzten Behandlungsschritte verfügbar. Wir beginnen zunächst mit einer Diskussion der Ergebnisse dieser Messungen vor und nach der Oxidation (Schritt 1 und Schritt 5) anhand eines repräsentativ ausgewählten SnV<sup>-</sup>-Zentrums, ehe eine Statistik über alle zehn systematisch untersuchten SnV<sup>-</sup>-Zentren folgt.

#### Vor der thermischen Oxidation (Schritt 1)

Abbildung 5.9 (a) zeigt das Emissionsspektrum eines repräsentativen SnV<sup>-</sup>-Zentrums vor der Oxidation. Deutlich erkennbar sind die Filterkanten bei 610 nm und 650 nm und die ZPL bei 620 nm. Bereits die Einstrahlung des blauen Lasers mit geringer Leistung





**Abbildung 5.9:** Fluoreszenzspektren (a), Sättigungsmessungen (b) und Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion (c) eines exemplarischen SnV<sup>-</sup>-Zentrums jeweils mit und ohne zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers vor der Oxidation (Schritt 1). Die Abbildungen (d), (e) und (f) zeigen die gleichen Messungen an demselben Emittor nach der Oxidation (Schritt 5). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die gesamte Photophysik durch die Oxidation verändert hat. Insbesondere die zusätzliche Anregung mit dem blauen Laser impliziert nun ein vollkommen neues Verhalten des Emittors. Die  $g^{(2)}$ -Funktionen für hohe grüne Leistungen in den Abbildungen (c) und (f) sind zur besseren Darstellung mit einem Versatz von 1 auf der y-Achse dargestellt.

( $P_b = 2$  mW) führt zu einer Erhöhung der Hintergrundfluoreszenz bei gleichzeitiger Verringerung der Emission des SnV<sup>-</sup>-Zentrums. Letzteres ergibt sich deutlich aus der ebenfalls gezeigten absoluten Differenz beider Spektren. Im nicht oxidierten Zustand ist die Einstrahlung des blauen Lasers daher nicht förderlich. Für das hier exemplarisch gezeigte SnV<sup>-</sup>-Zentrum ist dieser Effekt moderat, für andere SnV<sup>-</sup>-Zentren ist er teils deutlicher und teils weniger deutlich ausgeprägt. Dasselbe Verhalten ergibt sich auch aus den Sättigungsmessungen in Abbildung 5.9 (b). Es ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig von der grünen Anregungsleistung bei zusätzlicher Einstrahlung des blauen Lasers eine geringere Zählrate gemessen wird. Nicht direkt erkennbar ist, dass die Anpassungen des bekannten Sättigungsverlaufs gemäß Gleichung (3.3) nicht zufriedenstellend sind: Trotz der starken Hintergrundfluoreszenz vor der Oxidation lässt sich für die meisten untersuchten SnV<sup>-</sup>-Zentren kein physikalisch sinnvoller Wert für den Proportionalitätsfaktor  $c$  anpassen, stattdessen konvergieren die Anpassungen bei  $c < 0$ . Der Faktor  $c$  beschreibt

die linear mit der eingestrahnten Laserleistung steigende Zählrate der Hintergrundfluoreszenz. Sofern kein NV<sup>-</sup>-Zentrum in nächster Nähe ist, ist dies zumindest nach der Oxidation eine valide Annahme, wie aus Abbildung 5.7 ersichtlich ist. Vor der Oxidation existiert jedoch eine Vielzahl weitere optisch-aktiver Defekte an der Diamantoberfläche, die für die starke Hintergrundfluoreszenz verantwortlich sind. Dies geht eindeutig aus den im vorherigen Abschnitt gezeigten Weitfeldabbildungen hervor. Es ist daher denkbar, dass auch die Hintergrundfluoreszenz ein Sättigungsverhalten zeigt und sich daher nicht linear mit der eingestrahnten Leistung erhöht. Somit würde eine Sättigungsmessung an einem SnV<sup>-</sup>-Zentrum, dessen Signal von einem dieser Emitter überlagert wird, nur mit der Kombination zweier Sättigungsverläufe anpassbar sein. Selbiges gilt für den Fall, dass bereits vor der Oxidation ein NV<sup>-</sup>-Zentrum im konfokalen Volumen lokalisiert ist. In diesem Fall beschreibt der rein lineare Verlauf  $c \cdot P$  den zusätzlichen Sättigungsverlauf für geringe Leistungen gut, für mittlere und höhere Leistungen überschätzt er den Verlauf jedoch, weshalb die Anpassung letztlich zu  $c < 0$  tendiert. Aus diesem Grund führen wir alle Anpassungen der Sättigungsmessungen im Folgenden mit  $c = 0$  durch, für den exemplarisch gezeigten Emitter ergibt sich dann vor der Oxidation  $I_{\text{sat}} = (217 \pm 4) \text{kcps}$  für  $P_b = 0 \text{mW}$  und  $I_{\text{sat}} = (208 \pm 4) \text{kcps}$  für  $P_b = 2 \text{mW}$ . Aus den bisherigen Messungen der Hintergrundfluoreszenz und aus den in den folgenden Abschnitten durchgeführten Anpassungen der gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktionen kann die Stärke der Hintergrundfluoreszenz vor der Oxidation konsistent auf etwa 5 % bis 10 % des Signals der SnV<sup>-</sup>-Zentren abgeschätzt werden, entsprechend  $0,9 \lesssim \rho \lesssim 0,95$ .

Die Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion vor der Oxidation sind in Abbildung 5.9 (c) gezeigt. Auffällig ist, dass selbst für höchstmögliche grüne Anregungsleistungen ( $P = 30 \text{mW}$ ) nur ein sehr geringes Bunching sichtbar ist, bzw. das Bunching gar für geringere Leistungen stärker ausgeprägt ist. Die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers hat nur einen geringen Einfluss auf die resultierenden Verläufe der  $g^{(2)}$ -Funktionen. Es ist jedoch insbesondere für  $P = 2 \text{mW}$  deutlich erkennbar, dass der Einbruch bei eingestrahlttem blauem Laser im Vergleich zur rein grünen Anregung geringer wird und die Stärke des Bunchings zunimmt. Für  $P = 24 \text{mW}$  wird dieser Effekt vom starken Einfluss des Jitters überdeckt, da  $\tau_1$  wesentlich reduziert wird. Zusammengefasst zeigen die SnV<sup>-</sup>-Zentren vor der Oxidation eine hohe Sättigungszählrate, verbunden mit einer vergleichsweise starken Hintergrundfluoreszenz. Die Einstrahlung des blauen Lasers bietet vor der Oxidation keinerlei Vorteile.

### Nach insgesamt 18 h thermischer Oxidation (Schritt 5)

Ogleich die Emitter auch für die Schritte 2, 3 und 4 charakterisiert werden, beschränken wir uns im weiteren Verlauf direkt auf den Zustand der Emitter nach Schritt 5. Zu diesem Zeitpunkt ist die gesamte Hintergrundfluoreszenz deutlich reduziert und es sind in den Weitfeldaufnahmen nur noch die SnV<sup>-</sup>-Zentren deutlich erkennbar. Abbildung 5.9 (d), (e) und (f) zeigen die gleichen Messungen an demselben SnV<sup>-</sup>-Zentrum nach der Oxidation. Bereits im Spektrum zeigt sich, dass die Einstrahlung des blauen Lasers nun einen signifikanten positiven Einfluss auf die Emission des SnV<sup>-</sup>-Zentrums hat. Die

Differenz beider Spektren mit und ohne blauen Laser ist nun positiv, was eine Verstärkung der Fluoreszenz anzeigt, wenngleich dieser Effekt erst bei hohen blauen Leistungen deutlich sichtbar wird. Dies ist auch in den Sättigungsmessungen direkt ersichtlich: Während die rein grüne Anregung mit  $I_{\text{sat}} = (62 \pm 2) \text{kcps}$  nur noch etwa ein Drittel der Zählrate vor der Oxidation erzeugt, kann die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers mit  $P_b = 20 \text{mW}$  die Rate wieder erheblich auf  $I_{\text{sat}} = (175 \pm 20) \text{kcps}$  steigern, wenngleich nicht auf die Werte vor der Oxidation. Außerdem ergeben sich nach der Oxidation wie in diesem exemplarischen Fall wieder positive und damit physikalisch sinnvolle Werte für  $c$  unter rein grüner Anregung, in diesem Beispiel  $c = (0,08 \pm 0,04) \text{kcps}$ . Dabei ist insbesondere für die Sättigungsverläufe unter Einstrahlung des blauen Lasers zu beachten, dass dessen Einfluss auf das Ratengleichungsmodell bei der Herleitung des funktionalen Verlaufs der Sättigungskurve in Kapitel 3.3.3 nicht berücksichtigt wurde. Innerhalb des hier gezeigten Leistungsbereiches kann Gleichung (3.3) den Verlauf der Zählrate in Abhängigkeit der grünen Anregungsleistung jedoch auch bei Einstrahlung des blauen Lasers zufriedenstellend beschreiben. Wie wir im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch zeigen werden, gilt dies nicht zwangsläufig. Eine naheliegende Erklärung für die signifikante Verringerung der Zählrate nach der Oxidation liefert der Blick auf die gemessene  $g^{(2)}$ -Funktion in Abbildung 5.9 (f): Für hohe grüne Anregungsleistungen ergibt sich nun ein sehr starkes Bunching, das durch die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers deutlich reduziert wird. Ein starkes Bunching entspricht gemäß des in Kapitel 3.3.3 eingeführten Modells einer reduzierten Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands  $n_3^{\text{sat}}$  und ist der mutmaßliche Grund für die nach der Oxidation reduzierte Zählrate unter rein grüner Anregung.

Es ist anhand dieses repräsentativen Beispiels klar erkennbar, dass die thermische Oxidation einen deutlichen Einfluss auf die Photophysik der  $\text{SnV}^-$ -Zentren hat. Die Messungen ergeben jedoch für jedes  $\text{SnV}^-$ -Zentrum eine leicht unterschiedliche, mehr oder weniger stark ausgeprägte Abhängigkeit von den eingestrahlten Leistungen. Dies kann mit lokalen Gegebenheiten korreliert sein, die für jedes  $\text{SnV}^-$ -Zentrum zu geringfügig anderen Zerfallsraten in die jeweiligen Zustände führt. Um diesem Problem zu begegnen, führen wir im nächsten Abschnitt eine Statistik über die hier exemplarisch beschriebenen Messungen für die zehn vermessenen  $\text{SnV}^-$ -Zentren durch, um die Gültigkeit dieser Beobachtungen zu untermauern und daraus letztlich generelle Einblicke in die Photophysik abzuleiten.

### Statistik über zehn $\text{SnV}^-$ -Zentren

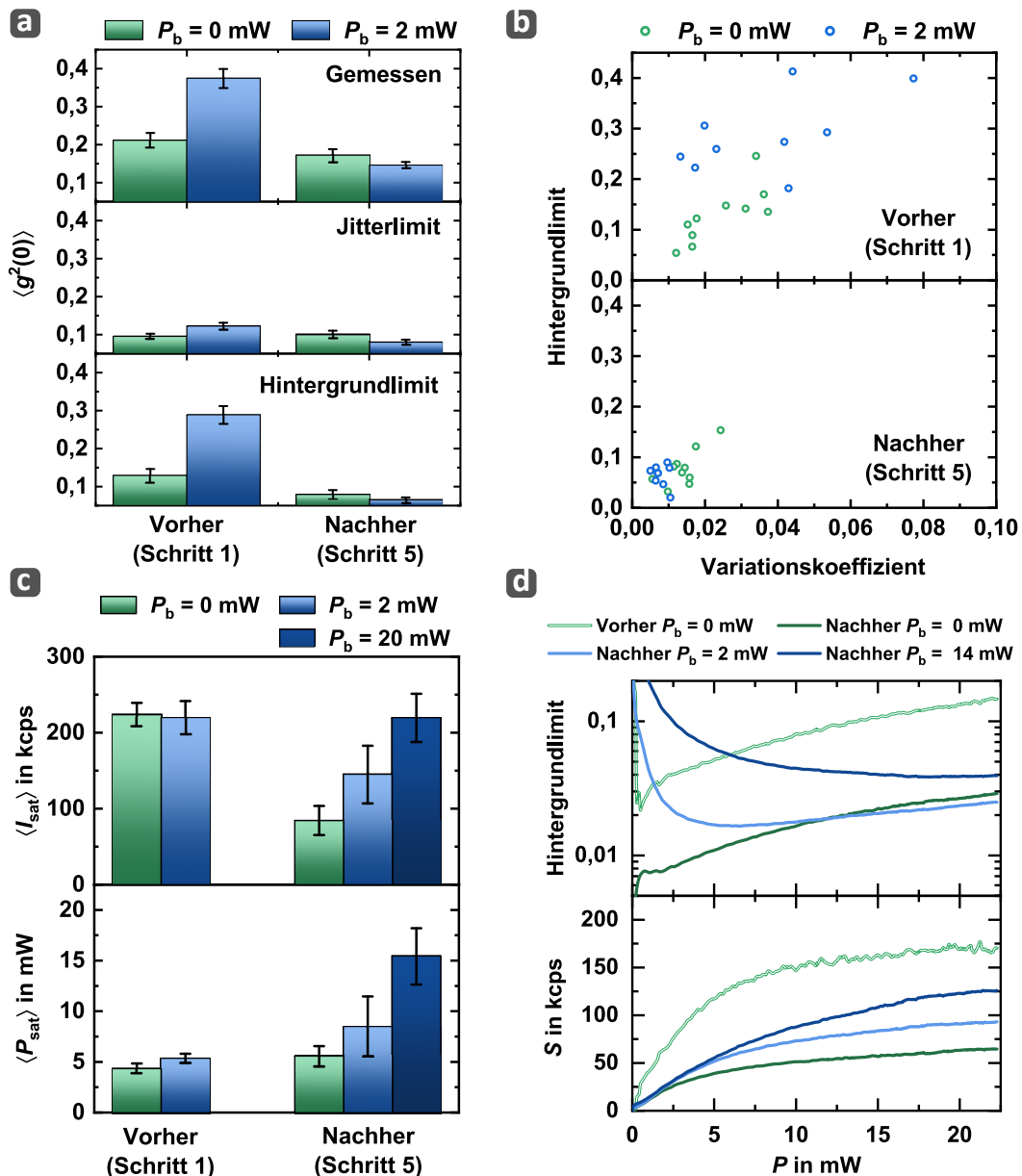
Für die statistische Auswertung der HBT-Experimente gehen wir wie folgt vor: Zunächst wird die tatsächliche Tiefe des Einbruchs der gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktion jedes Emitters bestimmt. Dazu wird die Anpassung nach Gleichung (5.3) durchgeführt und das Minimum der angepassten  $g^{(2)}$ -Funktion bestimmt. Die so erhaltene Tiefe des Einbruchs bezeichnen wir im Folgenden als den gemessenen Einbruch. Die Anpassung liefert Werte für  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $\rho$ , welche die gemessenen Koinzidenzen unter Berücksichtigung des Jitters am besten beschreiben. Dies erlaubt die Bestimmung des Einflusses beider Anteile

le, Jitter und Hintergrundfluoreszenz, auf den Einbruch der gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktion: Über den aus der Anpassung erhaltenen Wert für  $\rho$  kann mit Gleichung (3.19) das Hintergrundlimit berechnet werden. Umgekehrt können wir die  $g^{(2)}$ -Funktion mit den aus der Anpassung erhaltenen Werten für  $a$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  für  $\rho = 1$  simulieren, also effektiv die Hintergrundfluoreszenz und deren Einfluss auf die Reinheit ausschalten. Ein nicht vollständiger Einbruch ist dann einzig dem Jitter des HBT-Experiments zuzuschreiben, weshalb wir die verbleibende Tiefe des Einbruchs mit  $\rho = 1$  als Jitterlimit bezeichnen. Diese Differenzierung gelingt jedoch nur für geringe Leistungen zufriedenstellend, da bei höheren Leistungen der Einfluss des Jitters deutlich zunimmt. Die Entfaltung der  $g^{(2)}$ -Funktionen liefert dann Werte für  $\rho$  mit hohen statistischen Fehlern, die keinen sinnvollen Vergleich mehr erlauben.

Da aus den Daten eines HBT-Experiments auch die Zählrate  $I$  über die Dauer der Messung extrahiert werden kann, berechnen wir daraus den Median und die SA, wie schon bei den Messungen zur Hintergrundfluoreszenz und bilden daraus den Variationskoeffizienten, der sich als Quotient aus Median und SA ergibt. Er ist ein Maß für die relative Stärke der Fluktuationen der Zählrate während der Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion.

Wir beginnen mit der Statistik über die ermittelten Einbrüche der  $g^{(2)}$ -Funktion in Abbildung 5.10 (a). Alle Messungen sind mit einer grünen Anregungsleistung von  $P = 5$  mW erfolgt, einmal ohne und einmal mit eingestrahlttem blauem Laser mit  $P_b = 2$  mW. Gezeigt ist jeweils der Mittelwert  $\langle g^{(2)}(0) \rangle$  über die Einbrüche aller zehn Emitter, aufgeschlüsselt in den gemessenen Einbruch, das Jitterlimit und das Hintergrundlimit. Wie bereits an den exemplarisch gezeigten Messdaten im vorherigen Abschnitt zu erkennen war, ist die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers vor der Oxidation (Vorher (Schritt 1)) unvorteilhaft, der gemessene Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion verschlechtert sich deutlich. Durch die Trennung in Jitterlimit und Hintergrundlimit lässt sich diese Verschlechterung einem gestiegenem Hintergrundlimit zuordnen. Ohne den grünen Laser ergibt sich vor der Oxidation im Mittel ein Hintergrundlimit von  $\langle \tilde{g}^{(2)}(0) \rangle = 0,128 \pm 0,018$ . Nach der Oxidation (Nachher (Schritt 5)) lässt sich bereits unter rein grüner Anregung eine signifikante Verbesserung der gemessenen Reinheit feststellen, das Hintergrundlimit sinkt auf  $\langle \tilde{g}^{(2)}(0) \rangle = 0,079 \pm 0,012$ . Die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers verringert es weiter auf  $\langle \tilde{g}^{(2)}(0) \rangle = 0,064 \pm 0,008$ . Nach der Oxidation induziert der blaue Laser folglich mehr Fluoreszenz der SnV<sup>-</sup>-Zentren als Hintergrundfluoreszenz.

Die Ursache für die allgemeine Verbesserung der gemessenen Reinheit lässt sich mit Hilfe von Abbildung 5.10 (b) ergründen, in der das Hintergrundlimit gegen den Variationskoeffizienten aufgetragen ist. Vor der Oxidation ist insbesondere ohne den blauen Laser eine lineare Abhängigkeit zu erahnen: Je höher der Variationskoeffizient, desto höher ist das Hintergrundlimit. Dies ist ein direktes Indiz dafür, dass das hohe Hintergrundlimit vor der Oxidation nicht nur durch die persistente, sondern in signifikantem Maße durch die fluktuierende Hintergrundfluoreszenz verursacht wird. Bei Einstrahlung des blauen Lasers ist das Hintergrundlimit wie bereits besprochen höher, aber die Variationskoeffizienten steigen nicht im gleichen Maße. Der blaue Laser erzeugt vor der Oxidation daher nahezu keine zusätzliche fluktuierende Hintergrundfluoreszenz. Nach der Oxidation geht mit der bereits genannten Verringerung des Hintergrundlimits auch eine Abnahme



**Abbildung 5.10:** (a) Über alle zehn Emitter gemittelte Einbrüche der  $g^{(2)}$ -Funktion, aufgeteilt in den gemessenen Einbruch (Gemessen), das Jitterlimit und das Hintergrundlimit. Während das Jitterlimit durch die Oxidation nahezu unverändert bleibt, wird das Hintergrundlimit deutlich reduziert. (b) In der graphischen Darstellung der Werte für Hintergrundlimit und Variationskoeffizient wird erkennbar, dass die fluktuierende Hintergrundfluoreszenz für das schlechte Hintergrundlimit vor der Oxidation verantwortlich ist. Nach der Oxidation sind Variationskoeffizient und Hintergrundlimit deutlich reduziert. (c) Die über die zehn Emitter gemittelten Werte für Sättigungsleistung  $\langle P_{\text{sat}} \rangle$  und Sättigungsintensität  $\langle I_{\text{sat}} \rangle$  zeigen deutlich, dass die Einstrahlung des blauen Lasers vor der Oxidation eher nachteilig ist. Nach der Oxidation ist er jedoch unverzichtbar, um hohe Zählraten zu erreichen. Dafür steigen jedoch auch die dafür benötigten Leistungen beider Laser deutlich an. (d) Aus der Gesamtheit aller durchgeführten Messungen kann das statistische Hintergrundlimit zusammen mit dem mittleren Signal der zehn  $\text{SnV}^-$ -Zentren in Abhängigkeit der grünen Anregungsleistung  $P$  für verschiedene Situationen abgeschätzt werden.

des Variationskoeffizienten einher. Dies zeigt deutlich, dass die von den optisch-aktiven Defekten an der Oberfläche stammende Hintergrundfluoreszenz die Reinheit der Emission der SnV<sup>-</sup>-Zentren maßgeblich reduziert. Die thermische Oxidation im Luftofen ist jedoch ein wirksames Mittel, um die Hintergrundfluoreszenz signifikant zu reduzieren und so die Reinheit der Emission der SnV<sup>-</sup>-Zentren zu erhöhen.

Neben der Reinheit ist jedoch auch die Helligkeit von Interesse. Abbildung 5.10 (c) zeigt dazu  $\langle I_{\text{sat}} \rangle$  und  $\langle P_{\text{sat}} \rangle$ , entsprechend dem Mittelwert der aus den Anpassungen der Sättigungsmessungen mit  $c = 0$  bestimmten Werte für  $I_{\text{sat}}$  und  $P_{\text{sat}}$  über alle zehn Emittoren. Vor der Oxidation ergibt sich auch aus der bereits beschriebenen Statistik die Situation, dass die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers keinen positiven Effekt auf die Sättigungsverläufe hat: Unter rein grüner Anregung ( $P_b = 0 \text{ mW}$ ) wird  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (224 \pm 16) \text{ kcps}$  und  $\langle P_{\text{sat}} \rangle = (4,4 \pm 0,5) \text{ mW}$  erreicht. Für  $P_b = 2 \text{ mW}$  reduziert sich die Zählrate leicht auf nur noch  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (220 \pm 22) \text{ kcps}$ . Da sich das Hintergrundlimit für  $P_b = 2 \text{ mW}$  wesentlich stärker verschlechtert, als es für die geringfügige Verringerung von  $\langle I_{\text{sat}} \rangle$  zu erwarten wäre, führt die Einstrahlung des blauen Lasers offenbar sowohl zu einer Reduzierung der Fluoreszenz der SnV<sup>-</sup>-Zentren als auch zu einer signifikanten Steigerung der Hintergrundfluoreszenz vor der Oxidation, wie wir es schon aus dem exemplarischen Spektrum in Abbildung 5.9 (a) abgeleitet haben. Nach der Oxidation ist der blaue Laser jedoch entscheidend, da die erreichbare Sättigungszählrate unter rein grüner Anregung hier auf  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (85 \pm 19) \text{ kcps}$  einbricht. Die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers mit  $P_b = 15 \text{ mW}$  erhöht die Sättigungszählrate auf  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (220 \pm 32) \text{ kcps}$  und damit auf einen Wert ähnlich dem vor der Oxidation. Die dafür benötigte grüne Anregungsleistung steigt jedoch ebenfalls enorm auf  $\langle P_{\text{sat}} \rangle = (15 \pm 3) \text{ mW}$ . Um 90 % der Sättigungszählrate zu erreichen, muss die Anregungsleistung der 9-fachen Sättigungsleistung entsprechen, in diesem Fall also 135 mW. Daher werden im Experiment nach der Oxidation auch keine Zählraten im Bereich oberhalb von etwa 150 kcps gemessen, da die dafür notwendige grüne Anregungsleistung nicht zur Verfügung steht.

Aus diesen Ergebnissen ist zwar direkt ersichtlich, dass die Reinheit nach der thermischen Oxidation deutlich erhöht ist, aber um tatsächlich ähnliche Zählraten wie vor der Oxidation zu erreichen, sind enorme Anregungsleistungen nötig, die wiederum mehr Hintergrundfluoreszenz erzeugen. Daher stellt sich die Frage, ob die für geringe Anregungsleistungen beobachtete Verbesserung der Reinheit nach der Oxidation auch für hohe Anregungsleistungen noch gegeben ist. Dazu muss das Hintergrundlimit als Maß für die Reinheit in Abhängigkeit der Laserleistung gemessen werden, wofür wiederum  $\rho = S/(S + B)$  und damit sowohl die leistungsabhängige Hintergrundfluoreszenz  $B$  als auch das leistungsabhängige Signal der SnV<sup>-</sup>-Zentren  $S$  bekannt sein müssen. Die Zählraten aus den Sättigungsmessungen entsprechen jedoch in diesem Kontext der Summe  $S + B$ . Um  $S$  zu erhalten, muss  $B$  unabhängig gemessen werden. Aus den Sättigungsmessungen kann kein Wert für  $c$  und damit kein Wert für  $B$  abgeleitet werden. Auch aus den HBT-Experimenten können für sehr hohe Anregungsleistungen keine aussagekräftigen Werte für  $\rho$  ermittelt werden. Vor der Oxidation schätzen wir die zu erwartende Reinheit daher wie folgt ab: Aus den Messungen der Zählrate der Hintergrundfluoreszenz über mehrere Stunden (Abbildung 5.6 (c)) extrahieren wir den Mittelwert. Die

Verwendung des Mittelwerts statt des Medians berücksichtigt in diesem Fall auch die starken Fluktuationen der Hintergrundfluoreszenz. Wiederum gemittelt über die fünf Positionen erhalten wir daraus vor der Oxidation eine mittlere Hintergrundfluoreszenz von 12,6 kcps bei  $P = 20 \text{ mW}$  Anregungsleistung. Unter Annahme einer zumindest näherungsweise linearen Abhängigkeit dieser Fluoreszenz von der grünen Anregungsleistung  $P$  folgt daraus  $c \approx 630 \text{ cps mW}^{-1}$  Hintergrundfluoreszenz für die rein grüne Anregung. Die zusätzliche Anregung mit blauem Laserlicht ist vor der Oxidation nicht zielführend, sodass wir diesen Fall nicht behandeln. Für die Situation nach der Oxidation lässt sich durch die in Abbildung 5.7 gezeigte Messung ein erreichbarer Minimalwert für die Hintergrundfluoreszenz von  $43 \text{ cps mW}^{-1}$  für den grünen Laser und  $114 \text{ cps mW}^{-1}$  für den blaue Laser annehmen. Wir vernachlässigen dabei die individuelle Möglichkeit, dass ein  $\text{NV}^-$ -Zentrum im Detektionsvolumen zusätzlich unkorrelierte Photonen beisteuert. Die technisch bedingte Dunkelzählrate der Detektoren von etwa 700 cps rechnen wir in beiden Fällen heraus. Damit können wir die von der Hintergrundfluoreszenz im Mittel verursachte Zählrate  $B$  in Abhängigkeit der eingestrahnten Leistungen abschätzen. Um daraus das mittlere Signal  $S$  der  $\text{SnV}^-$ -Zentren zu erhalten, mitteln wir zunächst die Sättigungsmessungen aller zehn Emitter. Dafür interpolieren wir die gemessenen Sättigungsverläufe für jedes  $\text{SnV}^-$ -Zentrum auf eine einheitliche Leistungsskala und bilden dann für jede Leistung den Mittelwert der Zählrate der zehn  $\text{SnV}^-$ -Zentren. So erhalten wir eine einzelne Sättigungskurve, die statistisch repräsentativ für die zehn vermessenen Emitter ist. Wie oben erwähnt entsprechen die Zählraten dieser Sättigungskurve bezüglich der Definition von  $\rho$  dem Nenner  $S + B$ . Wir berechnen  $B$  unabhängig über die oben getroffenen Abschätzungen für die jeweiligen Leistungen und erhalten so einen Wert für  $\rho$  und das mittlere Hintergrundlimit.

Abbildung 5.10 (d) zeigt die daraus resultierenden Verläufe des mittleren leistungsabhängigen Hintergrundlimits, zusammen mit dem mittleren Signal  $S = (S + B) - B$  der  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Daraus ist deutlich erkennbar, dass die Oxidation trotz der danach geringeren Zählraten und der Notwendigkeit des zusätzlichen blauen Lasers eine insgesamt bessere Reinheit der Einzelphotonenemission auch bei hohen Anregungsleistungen verspricht. Auch wenn das Signal der  $\text{SnV}^-$ -Zentren im nicht-oxidierten Zustand für die experimentell erreichbaren Leistungen deutlich höher ist als im oxidierten Zustand, ist die Reinheit nach der Oxidation fast eine Größenordnung besser.

Die beobachtete Abhängigkeit der erreichbaren Sättigungszählrate von der Einstrahlung des blauen Lasers bestätigt das in Kapitel 3.3.2 beschriebene Modell zur Erklärung des Ladungszyklus des  $\text{SnV}$ -Zentrums. Darauf aufbauend haben wir in Kapitel 3.3.3 die Verringerung der Emissionsrate mit einer reduzierten Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands  $n_{3,\text{sat}} < 1$  in Verbindung gebracht. Damit haben wir letztlich mit Gleichung (3.7) einen Ausdruck für die zu erwartende Sättigungszählrate hergeleitet, den wir an dieser Stelle wiederholen:

$$I_{\text{sat}} = n_{3,\text{sat}} \cdot \Gamma_{\text{s}} \cdot \eta \cdot \chi \quad (5.6)$$

Die Detektionseffizienz haben wir eingangs zu  $\chi = 0,104 \pm 0,023$  abgeschätzt. Die Sammeleffizienz beträgt für die gegebene Situation  $\eta = 0,0284 \pm 0,0007$ , wie in Kapitel 6 be-

rechnet wird. Der Fehler ergibt sich aus der statistischen Verteilung der Tiefe der SnV<sup>-</sup>-Zentren, vergleiche Abbildung 4.8. Nach der Oxidation messen wir eine mittlere Lebensdauer aller zehn Emittor von  $\langle \tau \rangle = (6,3 \pm 0,7)$  ns. Obwohl bei dieser Probe noch keine TCSPC-Messungen vor der Oxidation gemacht werden konnten, zeigen entsprechende Messungen für die Probe Nov19-F keinen Unterschied in den gemessenen Lebensdauern vor und nach der Oxidation, der größer ist als der statistische Fehler der Messungen. Daher gehen wir sowohl vor als auch nach der Oxidation von  $\langle \tau \rangle = (6,3 \pm 0,7)$  ns aus. Um von  $\tau$  auf  $\Gamma_s$  schließen zu können, müssen wir gemäß Gleichung (3.9) die Quanteneffizienz  $q$  berücksichtigen. Da wir jedoch einerseits explizit annehmen, dass der Übergang vom angeregten Zustand in den Lagerzustand aktiv gepumpt werden muss und der Laserpuls sehr kurz ist, und andererseits weitere Zerfallskanäle explizit ausschließen, ergibt sich  $q = 1$ . Damit folgt aus Gleichung (2.11):

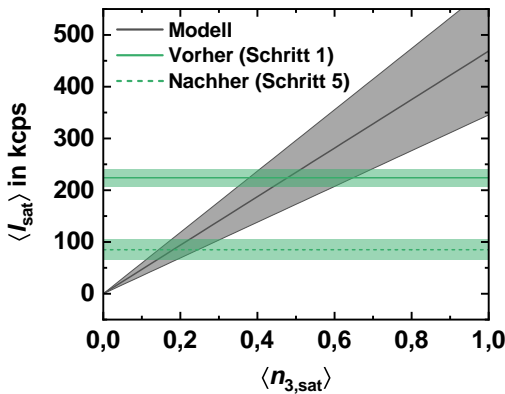
$$\langle \Gamma_s \rangle = \langle \tau \rangle^{-1} = (159 \pm 18) \text{ MHz}$$

Mit Ausnahme von  $n_{3,\text{sat}}$  sind damit alle Werte bekannt, um  $I_{\text{sat}}$  abzuschätzen. Abbildung 5.11 zeigt dies graphisch. Dargestellt ist der sich aus Gleichung (5.6) ergebende Wert für  $\langle I_{\text{sat}} \rangle$  in Abhängigkeit von  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$ . (Modell). Zusätzlich ist  $\langle I_{\text{sat}} \rangle$  vor (Vorher (Schritt 1)) und nach (Nachher (Schritt 5)) der Oxidation eingezeichnet. Die Schnittpunkte erlauben eine Abschätzung von  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$ . Vor der Oxidation ergibt sich daraus

$$\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,48^{+0,22}_{-0,13},$$

und nach der Oxidation

$$\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,18^{+0,19}_{-0,07}.$$



**Abbildung 5.11:** Abschätzung der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands in Sättigung  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  vor (Vorher (Schritt 1)) und nach (Nachher (Schritt 5)) der thermischen Oxidation durch einen Vergleich zwischen der statistisch gemessenen und theoretisch zu erwartender Sättigungszählrate (Modell).

Die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands in Sättigung  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  fällt damit im Mittel nach der Oxidation auf nur noch etwa 35 % des Wertes vor der Oxidation ab, was der Grund für die geringeren Sättigungszählraten nach der Oxidation ist. Allerdings deutet der ebenfalls vergleichsweise geringe Wert für  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  vor der Oxidation darauf hin, dass bei der Berechnung von  $I_{\text{sat}}$  über Gleichung (5.6) ein systematischer Fehler auftritt. Selbst unter optimistischer Ausnutzung aller Fehlergrenzen wird maximal  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,7$  erreicht. Eine so stark von 1 abweichende Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands in Sättigung, entsprechend einer höheren Besetzungswahrscheinlichkeit des Lagerzustands, müsste sich durch ein signifikantes Bunching in den gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktionen äußern, was jedoch vor der Oxidation nicht in



diesem Ausmaß beobachtet werden kann, vergleiche Abbildung 5.9 (c). Da Gleichung (5.6) zur Berechnung von  $I_{\text{sat}}$  universell und unabhängig von der konkreten Definition des Ratenmodells ist, ist folglich anzunehmen, dass einer der Faktoren einen systematischen Fehler aufweist. Denkbar ist etwa ein im Modell nicht betrachteter Zerfallskanal des angeregten Zustands oder aber ein systematischer Fehler in der unabhängig gemessenen Detektionseffizienz  $\chi$ .

An dieser Stelle ist die Aussagekraft der bisher gezeigten statistischen Auswertung erschöpft. Es existieren jedoch umfangreiche Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktionen der zehn Emitter in Abhängigkeit von  $P$  und  $P_b$  nach der Oxidation, sodass wir im nächsten Abschnitt das in Kapitel 3.3.3 gezeigte Modell aufbauend auf diesen Messungen auf den Prüfstand stellen können, wodurch fundierte Werte für  $n_{3,\text{sat}}$  ermittelt werden können.

### 5.3.3 Photophysik nach der thermischen Oxidation

Nachdem wir im vorherigen Abschnitt den Einfluss der thermischen Oxidation auf die Emissionseigenschaften der  $\text{SnV}^-$ -Zentren diskutiert haben, wollen wir nun das in Kapitel 3.3.3 eingeführte Ratengleichungsmodell auf die Messdaten anwenden. Dabei beschränken wir uns ausschließlich auf den Zustand nach der Oxidation, für den umfangreiche Messdaten für alle zehn Emitter vorliegen. Wir führen dazu Anpassungen aller leistungsabhängigen Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion durch. Die einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren bezeichnen wir im weiteren Verlauf des Kapitels kurz als Emitter A, B, D, F, G, I, K, S, T und AB. Wir betrachten zunächst den Fall ohne den blauen Stabilisierungslaser.

#### Ohne Stabilisierungslaser: $P_b = 0$

Für jeden der zehn Emitter existiert eine Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion für verschiedene grüne Anregungsleistungen  $P$ . Jede einzelne Messung kann gemäß Gleichung (5.3) angepasst werden, wodurch sich ein Parametersatz für  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $\rho$  für die jeweilige Leistung ergibt. Zusätzlich kann die um die Hintergrundfluoreszenz korrigierte Zählrate  $I$  des Emitters bei dieser Leistung aus der Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion extrahiert werden. Aus den Anpassungen aller  $g^{(2)}$ -Funktionen ergeben sich für jeden Emitter Verläufe von  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $I$  in Abhängigkeit von  $P$ . Diese leistungsabhängigen Verläufe können gemäß des in Kapitel 3.3.3 eingeführten Modells mit Hilfe der Koeffizienten  $r_{21}^0$ ,  $r_{13}^0$  und  $r_{32}^0$  als Parameter für jeden Emitter erneut angepasst werden. Die verbleibende Rate  $r_{31}$  ergibt sich unabhängig davon aus der jeweiligen TCSPC-Messung nach der Oxidation. Aus den Ergebnissen dieser zweiten Anpassung kann letztlich  $n_{3,\text{sat}}$  über Gleichung (3.6) bestimmt werden. Dazu ist insbesondere die Anpassung der Zählrate

$$I(P) = n_3(P) \cdot r_{31} \cdot \eta \cdot \chi$$

wichtig: Für gegebene Raten  $r_{21}^0$ ,  $r_{13}^0$  und  $r_{32}^0$  und eine sich daraus ergebene Besetzung  $n_3$  des angeregten Zustands wird  $I$  nur dann gut angepasst, wenn das verbleibende Produkt  $r_{31} \cdot \eta \cdot \chi$  möglichst gut bekannt ist. Aus der Definition des Modells und den dabei getroffenen Annahmen folgt wie bereits beschrieben  $r_{31} \equiv \Gamma_s = 1/\tau$ , sodass  $r_{31}$  für jeden Emitter

aus der TCSPC-Messung bekannt ist. Auch  $\eta$  und  $\chi$  sind prinzipiell bekannt. Da wir jedoch einen systematischen Fehler in einem der Faktoren vermuten und der genaue Wert von  $\eta$  von der Tiefe des jeweiligen Emitters abhängt, definieren wir das Produkt  $\eta \cdot \chi$  als vierten Parameter der Anpassung.

Es müssen somit die vier Parameter  $r_{21}^0, r_{13}^0, r_{32}^0$  und  $\eta \cdot \chi$  angepasst werden, deren Definitionsbereich im Vorfeld unbekannt ist. Daher erfolgt die Anpassung von  $a, \tau_1, \tau_2$  und  $I$  mit Hilfe eines Partikelschwarmalgorithmus<sup>2</sup>. Als Zielfunktion wird der negative dekadische Logarithmus der Summe der Fehlerquadrate für jede der vier Kurven unter Verwendung desselben Satzes von Parametern verwendet. Die Partikelschwarmoptimierung (engl. *particle swarm optimization*, PSO) konvergiert vergleichsweise langsam, ist dafür jedoch äußerst robust und daher ideal zur Suche eines globalen Minimums in einem weiten Definitionsbereich geeignet. Um das durch die PSO gefundene Minimum besser aufzulösen, folgt auf die PSO eine einzelne Anpassung mit einem BFGS-Algorithmus<sup>3</sup>, dem als Startparameter die Ergebnisse der PSO gegeben werden<sup>4</sup>.

Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch die resultierenden Kurven von Emitter G für  $P_b = 0\text{mW}$ , die Punkte sind die aus den Anpassungen der Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion bestimmten Daten, die durchgezogene Linie ist die Anpassung gemäß des Modells. Für alle Emitter und somit auch für den in diesem Beispiel gezeigten Emitter G ergeben sich tatsächlich zwei Parametersätze  $r_{21}^0, r_{13}^0, r_{32}^0$  und  $\eta \cdot \chi$ , welche die Leistungsabhängigkeit von  $a, \tau_1, \tau_2$  und  $I$  nahezu identisch gut beschreiben. Die genaue Abschätzung des Intervalls plausibler Werte von  $\eta \cdot \chi$  ist an dieser Stelle entscheidend, um das physikalisch sinnvolle Ergebnis zu finden [227]. Die Anpassung liefert in einem Fall  $\eta \cdot \chi = 1,96 \cdot 10^{-3}$  und im anderen Fall  $\eta \cdot \chi = 1,72 \cdot 10^{-2}$ . Unter der Annahme von  $\eta = 0,0284 \pm 0,0007$  ergibt sich daraus entweder  $\chi = 0,069 \pm 0,002$  oder  $\chi = 0,61 \pm 0,01$ . Der erste Wert liegt damit knapp innerhalb der Fehlergrenzen des mit Hilfe der sCMOS-Kamera gemessenen Wertes und ist damit plausibel. Der zweite Wert ist physikalisch unsinnig, da bereits das gewählte Detektionsfilterfenster nur etwa jedes zweite aufgesammelte Photon des SnV<sup>-</sup>-Zentrums passieren lässt. Folglich lässt sich mit einer Begrenzung des Definitionsbereichs von  $\eta \cdot \chi$  auf  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  für jede Anpassung ein eindeutiges globales Minimum finden.

Wir führen diese Anpassungen für alle zehn Emitter durch. Abbildung 5.12 zeigt die resultierenden Raten für jeden einzelnen Emitter in graphischer Darstellung<sup>5</sup>, anhand derer bereits einige Auffälligkeiten erkennbar sind: Zunächst sind die Werte für  $\eta \cdot \chi$  für alle Emitter in etwa vergleichbar und weisen nur geringfügige, durchaus plausible Schwankungen auf. Dasselbe gilt für  $r_{32}^0$  und  $r_{13}^0$ . Tatsächlich ist einzig für  $r_{21}^0$  eine große Streuung für die einzelnen Emitter erkennbar und auch plausibel erklärbar: Der Übergang aus dem Lagerzustand in den Grundzustand entspricht im Bild des Ladungszyklus

<sup>2</sup>Implementiert durch das Python Paket *pyswarm*.

<sup>3</sup>Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno Verfahren, implementiert durch Python Paket *scipy*.

<sup>4</sup>An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch eine direkte Anpassung der  $g^{(2)}$ -Funktionen mit  $r_{21}^0, r_{13}^0, r_{32}^0$  und  $\eta \cdot \chi$  als Parameter möglich wäre, ohne den Umweg über  $a, \tau_1, \tau_2$  und  $I$ . Allerdings ist die direkte Anpassung wesentlich rechenintensiver und unübersichtlicher, sodass wir hier die zweistufige Anpassung verfolgen.

<sup>5</sup>Tabellarische Auflistung in Anhang A.3

aus Kapitel 3.3.2 der Anregung einer Doppelvakanz und der Diffusion des dabei entstehenden Lochs an den Ort des Emitters. Die Effizienz dieses Prozesses und damit  $r_{21}^0$  sollten daher stark von der lokalen Dichte an Doppelvakanzen in der Umgebung des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums abhängig sein. Tatsächlich zeigen genau diese Emmitter, für die  $r_{21}^0$  erhöht ist, nahezu kein Bunching und auch die höchsten Werte für  $n_{3,\text{sat}}$ . Um diesen Ausreißern Rechnung zu tragen, bilden wir statt des arithmetischen Mittels den Median über die sich ergebenden Raten aller zehn Emmitter, wodurch sich ergibt:

$$\begin{aligned} \langle r_{21}^0 \rangle &= (0,45 \pm 0,29) \text{ MHz mW}^{-1} \\ \langle r_{13}^0 \rangle &= (8,59 \pm 3,72) \text{ MHz mW}^{-1} \\ \langle r_{32}^0 \rangle &= (1,58 \pm 0,52) \text{ MHz mW}^{-1} \\ \langle \eta \cdot \chi \rangle &= (1,96 \pm 0,11) \text{ ‰} \end{aligned}$$

Der angegebene Fehler ist entsprechend die Median-Abweichung. Daraus folgt weiter:

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle &= (6,9 \pm 0,3) \% \\ \langle n_{3,\text{sat}} \rangle &= 0,274 \pm 0,083 \end{aligned}$$

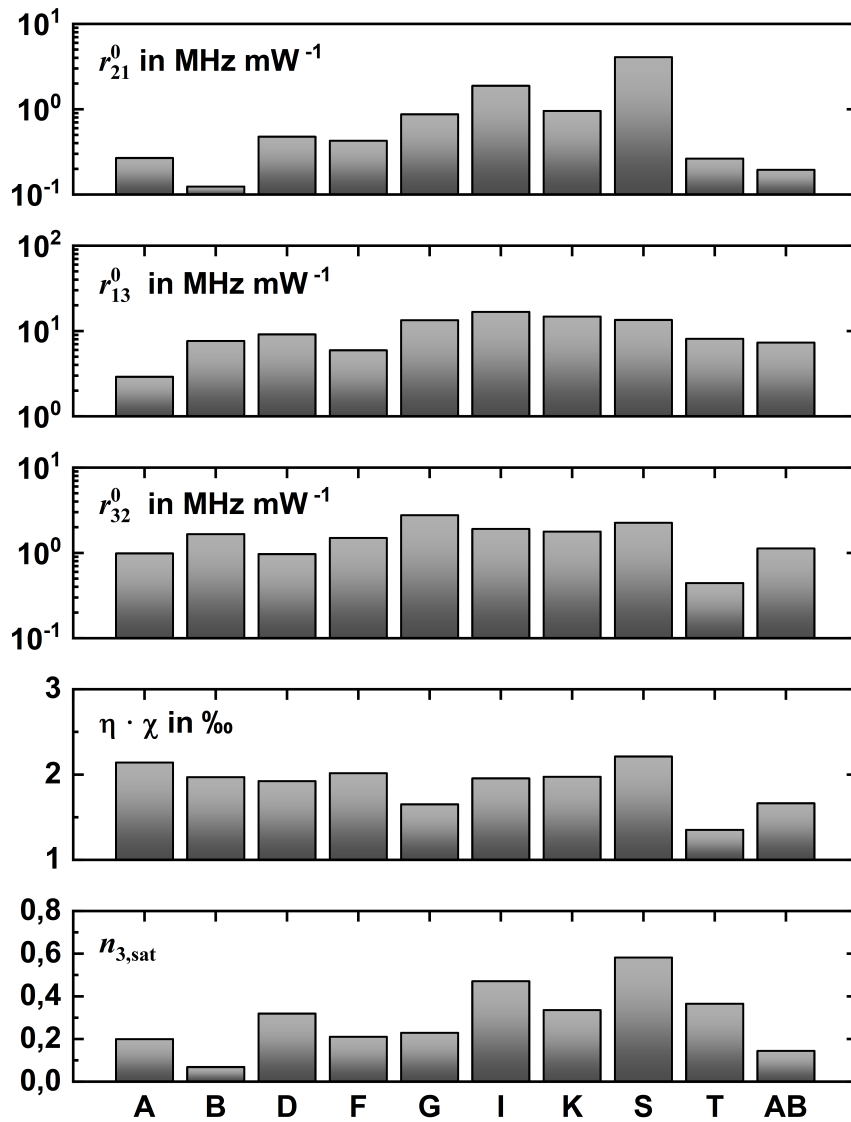
Damit finden wir im Mittel über alle zehn Emmitter etwas geringere Werte für  $\chi$  als wir sie zu Beginn des Kapitels durch die sCMOS-Kamera bestimmt haben, was wie bereits besprochen plausibel ist und darauf hindeutet, dass bei der Messung der Detektionseffizienz mit der sCMOS-Kamera ein systematischer Fehler vorliegt. Interessant ist ebenfalls, dass  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  noch innerhalb des Fehlerintervalls der in Abbildung 5.11 gezeigten Abschätzung liegt. Nichtsdestotrotz ermöglicht die hier durchgeführte Anpassung des Modells an die Gesamtheit aller gemessenen  $g^{(2)}$ -Funktionen eine wesentlich robustere Bestimmung sowohl von  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  als auch der Detektionseffizienz  $\langle \chi \rangle$ . Die Anpassungen zeigen für alle zehn Emmitter eine hohe Güte, was bereits am in Abbildung 5.14 gezeigten Beispiel sichtbar wird. Als Fazit dieses Abschnitts kann daher festgehalten werden, dass das in Kapitel 3.3.3 eingeführte Modell die Photophysik der  $\text{SnV}^-$ -Zentren unter Anregung mit dem grünen Laserlicht, das mutmaßlich beide Ladungszyklusprozesse pumpen kann, nach der thermischen Oxidation sehr gut beschreibt. Als Konsistenztest schätzen wir erneut  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  aus den Sättigungsmessungen und dem daraus erhaltenen Wert für  $\langle I_{\text{sat}} \rangle$  ab, wie schon in Abbildung 5.11, dieses Mal jedoch für den korrigierten Wert  $\langle \eta \cdot \chi \rangle = (1,96 \pm 0,11) \text{ ‰}$ . Vor der Oxidation ergibt sich dann unter rein grüner Anregung

$$\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,72^{+0,22}_{-0,15},$$

und nach der Oxidation

$$\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,27^{+0,14}_{-0,09}.$$

Insbesondere der Wert für  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  nach der Oxidation ist damit in hervorragender Übereinstimmung mit dem direkt aus dem Modell abgeleiteten Wert. Dabei ist zu beachten, dass die hier gefundenen Werte rein aus einem Vergleich der gemessenen Sättigungszählraten mit den aufgrund der Lebensdauer und involvierten Effizienzen zu erwartenden Sättigungszählraten gefunden wurde und damit - bis auf die Verwendung von  $\langle \eta \cdot \chi \rangle$  - unabhängig von den für das Ratengleichungsmodell getroffenen Annahmen ist.



**Abbildung 5.12:** Darstellung der nach den einzelnen Emitttern aufgeschlüsselten Raten, die sich aus den Anpassungen der  $g^{(2)}$ -Funktionen gemäß des in Kapitel 3.3.3 definierten Modells ergeben. Es ist deutlich erkennbar, dass die Rate  $r_{21}^0$  für die einzelnen Emittter deutliche Unterschiede zeigt. Gleichzeitig zeigen eben jene Emittter, für die  $r_{21}^0$  überdurchschnittlich erhöht ist, die höchsten Werte für  $n_{3,sat}$ . Bereits ohne Einstrahlung des blauen Stabilisierungslasers erreicht etwa der Emittter S schon  $n_{3,sat} > 0,5$ .

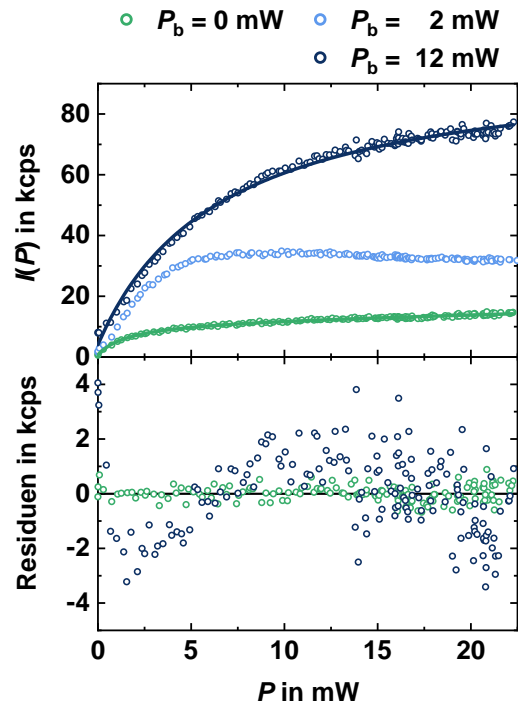
**Mit Stabilisierungslaser:  $P_b > 0$** 

Aus den bisherigen Messungen ist bereits ersichtlich, dass der blaue Stabilisierungslaser nach der Oxidation einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Photophysik der  $\text{SnV}^-$ -Zentren hat, vergleiche etwa Abbildung 5.9. Für  $P_b \gg 0$  kann  $I_{\text{sat}}$  erneut auf Werte vergleichbar zu vor der Oxidation gebracht werden, verbunden mit einer deutlichen Reduktion des Bunchings. Dabei wird der Verlauf der Zählrate bei einer Sättigungsmessung mit  $P_b > 0$  auf den ersten Blick gut durch den bekannten Sättigungsverlauf in Gleichung (3.8) beschrieben, was jedoch bei näherer Betrachtung nicht mehr der Fall ist, wie Abbildung 5.13 zeigt.

An diesen exemplarischen Sättigungsmessungen von Emitter B ist deutlich erkennbar, dass die Zählrate mit steigender grüner Anregungsleistung  $P$  sowohl für  $P_b = 0 \text{ mW}$  als auch für  $P_b = 12 \text{ mW}$  monoton steigt und dabei augenscheinlich einem typischen Sättigungsverlauf folgt, wie die ebenfalls eingezeichneten Anpassungen gemäß Gleichung (3.8) zeigen. Abbildung 5.13 zeigt jedoch auch, dass die Anpassung nur für  $P_b = 0 \text{ mW}$  zu normalverteilten Residuen führt. Die Residuen für  $P_b = 12 \text{ mW}$  deuten hingegen darauf hin, dass die Anpassung den Verlauf in verschiedenen Leistungsbereichen systematisch unter- und überschätzt. Gleichung (3.8) beschreibt damit das Sättigungsverhalten bei Einstrahlung des blauen Lasers offenbar nur noch unzureichend. Noch deutlicher wird dies für  $P_b = 2 \text{ mW}$ , die gemessene Zählrate erreicht hier für  $P \approx 9 \text{ mW}$  ihr Maximum und fällt dann wieder ab. Dieser Verlauf kann nicht durch einen monoton steigenden Sättigungsverlauf beschrieben werden. Wir erweitern daher das in Kapitel 3.3 eingeführte Ratengleichungsmodell um den vermuteten Einfluss des blauen Stabilisierungslasers. Daraus ergibt sich einzig eine geänderte Leistungsabhängigkeit der Rate  $r_{21}$ :

$$r_{21} = r_{21}^0 \cdot P + r_{21}^b \cdot P_b$$

Hierin ist  $r_{21}^b \cdot P_b$  ein Beitrag zu  $r_{21}$ , der für  $P_b > 0$  zu einem konstanten Zerfall des Lagerzustands führt, entsprechend einer Stabilisierung des einfach negativen Ladungszustands. Bereits diese geringfügige Modifikation führt zu einer vollständig anderen Leistungsab-



**Abbildung 5.13:** Einfluss von  $P_b$  auf das Sättigungsverhalten von Emitter B nach der Oxidation. Für  $P_b = 2 \text{ mW}$  zeigt  $I(P)$  nicht in Sättigung, sondern bei  $P \approx 9 \text{ mW}$  ein Maximum. Die Anpassung gemäß Gleichung (3.3) (Linien) beschreibt einzig den Fall  $P_b = 0 \text{ mW}$  zufriedenstellend, was an den normalverteilten Residuen erkennbar ist.

hängigkeit der Emissionsrate:

$$N(P) = r_{31} \cdot \frac{a \cdot P^2 + b \cdot P}{c \cdot P^2 + d \cdot P + e} \quad (5.7)$$

Dabei sind die folgenden Abkürzungen verwendet worden:

$$\begin{aligned} a &= r_{13}^0 r_{21}^0 & b &= r_{13}^0 r_{21}^b P_b \\ c &= r_{13}^0 r_{32}^0 + r_{21}^0 r_{32}^0 + r_{21}^0 r_{13}^0 & d &= r_{21}^0 r_{31} + r_{32}^0 r_{21}^b P_b + r_{13}^0 r_{21}^b P_b \\ e &= r_{31} r_{21}^b P_b \end{aligned}$$

Zwar kann diese Funktion den beobachteten Verlauf der Sättigungsmessungen auch für  $P_b > 0$  sehr gut erklären, die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $e$  zeigen jedoch eine starke wechselseitige Abhängigkeit voneinander, sodass die Anpassung einer einzelnen Sättigungsmessung nicht ausreicht, um eindeutige Werte für die einzelnen Raten abzuleiten. Interessanterweise konvergiert Gleichung (5.7) für  $P \rightarrow \infty$  erneut gegen den aus Kapitel 3.3.3 bekannten Term für  $n_{3,\text{sat}}$ , der nicht von  $r_{21}^b \cdot P_b$  und damit von der Einstrahlung des blauen Lasers abhängig ist. Mathematisch ist dies verständlich, da im Limit unendlich hoher grüner Leistungen der Einfluss der endlichen blauen Leistung keine Rolle mehr spielt. Auf den ersten Blick bedeutet dies jedoch, dass die gesteigerten Zählraten bei Einstrahlung des blauen Lasers nach der Oxidation nicht durch eine Erhöhung von  $n_{3,\text{sat}}$  erklärt werden können. Wie wir im weiteren Verlauf sehen werden, ändern sich jedoch auch die Werte für  $r_{21}^0$ ,  $r_{13}^0$  und  $r_{32}^0$  und damit auch  $n_{3,\text{sat}}$  in Abhängigkeit von  $P_b$ . Insbesondere für  $r_{21}^0$  ist dies leicht nachvollziehbar, da der blaue Laser den negativen Ladungszustand gegenüber dem grünen Laser mit etwa doppelter Effizienz stabilisiert [92]. Mit steigender Leistung ionisiert der blaue Laser daher bereits einen Großteil der Doppelvakanzen, sodass der grüne Laser kaum mehr Doppelvakanzen ionisieren muss, wodurch die entsprechenden Photonen für die verbleibenden Prozesse zur Verfügung stehen und sich die entsprechenden Raten ändern.

Aus der Gestalt von Gleichung (5.7) ergibt sich ferner noch eine weitaus wichtigere Folge: Da sich nicht zwangsläufig eine monoton steigende Funktion ergibt, wird die maximale Emissionsrate ebenfalls nicht mehr notwendigerweise in Sättigung, also für  $P \rightarrow \infty$  erreicht. Stattdessen finden wir für das relevante Maximum von Gleichung (5.7):

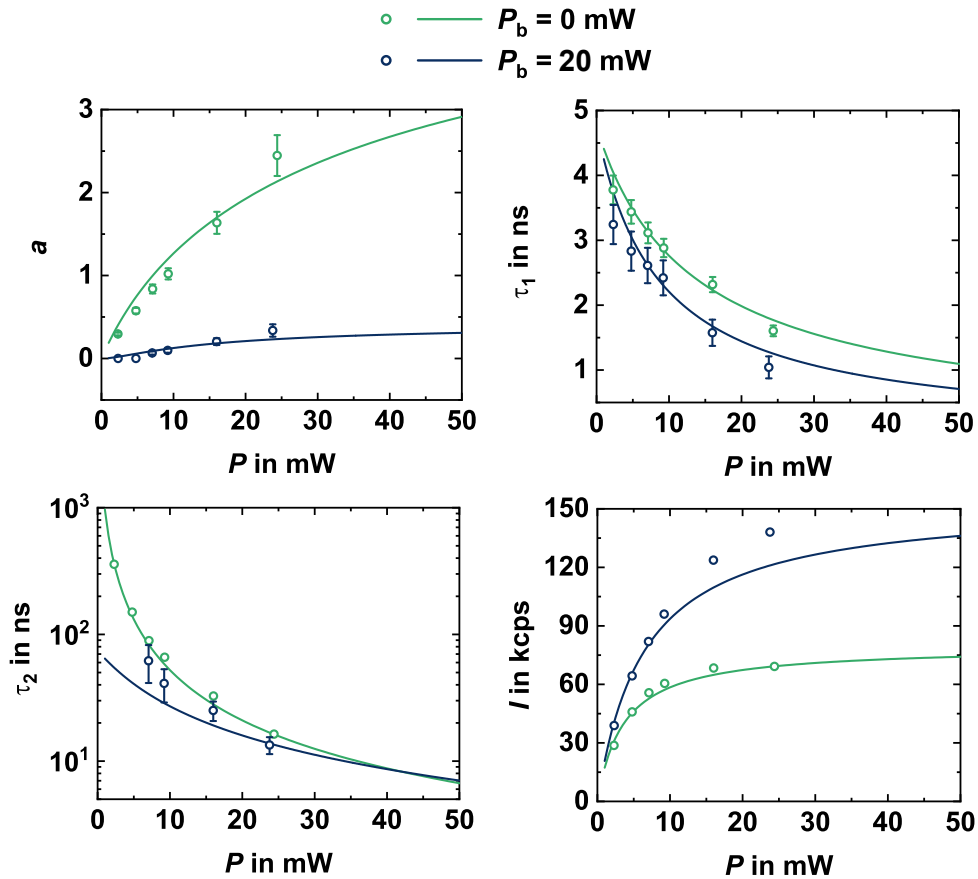
$$\begin{aligned} N_{\text{max}} &= r_{31} \cdot \frac{a \cdot P_{\text{max}}^2 + b \cdot P_{\text{max}}}{c \cdot P_{\text{max}}^2 + d \cdot P_{\text{max}} + e} \\ P_{\text{max}} &= \frac{r_{21}^b \cdot P_b \cdot \left( r_{21}^0 r_{31} + \sqrt{P_b r_{13}^0 r_{21}^b r_{31} r_{32}^0} \right)}{P_b r_{13}^0 r_{21}^b r_{32}^0 - \left( r_{21}^0 \right)^2 r_{31}} \end{aligned}$$

Dieses Maximum existiert nicht in jedem Fall. Gleichung (5.7) kann monoton steigend sein, sofern der Nenner in  $P_{\text{max}}$  negativ ist. Existiert das Maximum jedoch, wie in Abbildung 5.13 für  $P_b = 2 \text{ mW}$ , können wir daraus über

$$n_{3,\text{max}} = \frac{N_{\text{max}}}{r_{31}}, \quad (5.8)$$

eine maximale Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands  $n_{3,\max}$  bei gegebener blauer Leistung  $P_b$  für  $P = P_{\max}$  berechnen.

Nachdem wir die mathematischen Implikationen des blauen Lasers mit in das Modell einbezogen haben, führen wir eine Anpassung der leistungsabhängigen Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktionen aller zehn Emittter mit  $P_b > 0$  nach der Oxidation durch. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch das Ergebnis dieser Anpassungen anhand von Emittter G für  $P_b = 0$  mW, entsprechend ohne Stabilisierungslaser, und für  $P_b = 20$  mW.



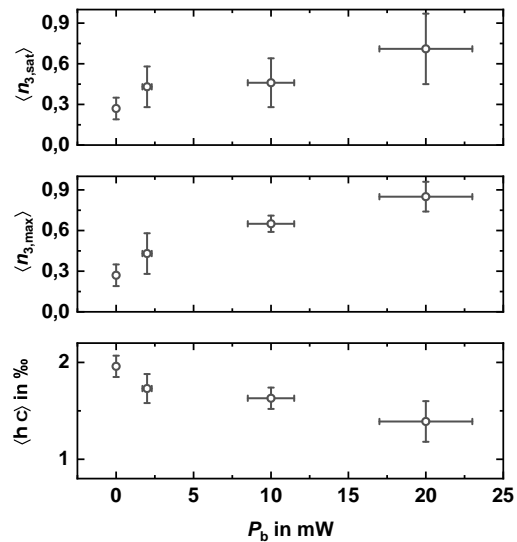
**Abbildung 5.14:** Anpassung (Linien) der aus den leistungsabhängigen Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion angepassten Werte (Punkte) für  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $I$  an das Ratengleichungsmodell. Gezeigt sind die zwei Fälle  $P_b = 0$  mW (grün) und  $P_b = 20$  mW (blau).

Einerseits ist in dieser Darstellung gut erkennbar, dass die Anpassung für  $P_b = 0$  mW sehr gut gelingt, was wie bereits angesprochen auch für alle anderen Emittter der Fall ist. Für  $P_b > 0$  mW gelingt die Anpassung nur noch für einen Teil der Emittter zufriedenstellend, die Trends können jedoch ebenfalls in jedem Fall reproduziert werden.

Da wir primär an der Entwicklung von  $n_{3,\text{sat}}$  und  $n_{3,\max}$  interessiert sind, sind die Ergebnisse für die einzelnen Emittter und die verschiedenen blauen Leistungen in Anhang A.3 gelistet. Abbildung 5.15 zeigt stattdessen  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$ ,  $\langle n_{3,\max} \rangle$  und  $\langle \eta \cdot \chi \rangle$ . Zunächst ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender blauer Leistung  $P_b$  die maximal erreichbare Besetzungswahrscheinlichkeit  $\langle n_{3,\max} \rangle$  ebenfalls steigt, von  $(27,4 \pm 8,3)\%$  für  $P_b = 0$  mW

auf  $(85,0 \pm 10,7)\%$  für  $P_b = 20\text{ mW}$ . Dies entspricht in etwa einer Verdreifachung der Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands durch die Einstrahlung des blauen Lasers bei hohen Leistungen, entsprechend einer Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Lagerzustand und damit mutmaßlich im zweifach negativen Ladungszustand. Allerdings fällt ebenfalls auf, dass  $\langle \eta \cdot \chi \rangle$  für steigende  $P_b$  sinkt. Zwar entspricht die Reduzierung von  $\langle \eta \cdot \chi \rangle = (1,96 \pm 0,11)\%$  für  $P_b = 0\text{ mW}$  auf  $\langle \eta \cdot \chi \rangle = (1,39 \pm 0,21)\%$  für  $P_b = 20\text{ mW}$  nur einem Rückgang um etwa 30 % und kompensiert damit nicht die gefundene Steigerung von  $\langle n_{3,\text{max}} \rangle$ , dennoch ist der stetige Rückgang von  $\langle \eta \cdot \chi \rangle$  für steigende  $P_b$  auffällig. Tatsächlich ist  $\eta \cdot \chi$  der einzige Parameter, der sich ausschließlich auf die Anpassung der Zählrate  $I$  auswirkt. Daher ist anzunehmen, dass die Anpassung Werte für alle anderen Parameter findet, die die Verläufe von  $a$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  gut beschreiben, die Zählrate jedoch zu hoch einschätzen. Der Algorithmus zur Anpassung senkt dann  $\eta \cdot \chi$  um den Fehler der Anpassung zu minimieren, was einzig  $I$  reduziert und sich nicht auf  $a$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  auswirkt. Wir können damit durchaus annehmen, dass die stetige Verringerung von  $\langle \eta \cdot \chi \rangle$  für zunehmende  $P_b$  physikalische Ursachen hat.

Der wahrscheinlichste Grund für dieses Verhalten ist die experimentelle Durchführung der Messungen: Die  $g^{(2)}$ -Funktionen werden automatisiert für steigende grüne Leistungen gemessen. Vor jeder Messreihe wird die gewünschte blaue Leistung eingestellt und die Zählrate durch ein erneutes, manuelles Anfahren des Emitters maximiert. Dies geschieht, um etwaige Drifts zwischen den einzelnen Messreihen auszugleichen und sicherzustellen, dass der Emitter vor Beginn jeder Messreihe optimal im Fokus des Lasers platziert ist. Denkbar ist nun, dass der blaue Laser räumlich nicht perfekt mit dem grünen Laser überlagert ist, sodass beide nicht denselben Punkt auf der Probe beleuchten. Mit steigender blauer Leistung führt daher ein erneutes Anfahren des Emitters mit dem Ziel einer Maximierung der Zählrate nicht mehr zwangsläufig dazu, dass der Emitter im Fokus des grünen Anregungslasers platziert wird, sondern eher, dass der Emitter zwischen den Foki beider Laser platziert wird, wodurch  $\eta$  verringert wird und auch die weiteren Anpassungsparameter des Modells beeinflusst werden. Dies würde auch erklären, wieso die Sättigungsleistung mit steigender blauer Leistung nach der Oxidation so drastisch zunimmt, vergleiche Abbildung 5.10 (c). Diese Zunahme kann unter der Erwartung, dass der blaue Laser einzig den Übergang aus dem Lagerzustand zurück in den Grundzustand treibt, nicht erklärt werden, wohl aber mit einem Emitter, der mit steigender blauer Leistung immer schlechter



**Abbildung 5.15:** Einfluss unterschiedlicher blauer Leistungen  $P_b$  auf die über alle zehn Emitter gemittelten Werte für  $n_{3,\text{max}}$ ,  $n_{3,\text{sat}}$  und  $\eta \cdot \chi$  nach der Oxidation. Deutlich zu erkennen ist, dass  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  und  $\langle n_{3,\text{max}} \rangle$  mit steigender blauer Leistung zunehmen,  $\langle \eta \cdot \chi \rangle$  jedoch unerwartet abnimmt.



im Fokus des Anregungslasers platziert ist.

Auch die Qualität der Messdaten für  $P_b > 0$  hat sich als ein Problem herausgestellt: Für viele Emittoren sind bereits geringe blaue Leistungen ausreichend, um das Bunching bei niedrigen grünen Leistungen vollständig zu unterdrücken. Ohne Bunching kann auch kein sinnvoller Wert für  $\tau_2$  aus den  $g^{(2)}$ -Funktionen extrahiert werden, sodass in diesen Fällen weniger Daten zur Anpassung zur Verfügung stehen. Hinzu kommt, dass alle durchgeführten Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktionen automatisiert beendet werden, sobald für  $|\tau| \gg \tau_2$  im Mittel 300 Koinzidenzen gemessen wurden. Ohne Einstrahlung des blauen Lasers ergibt sich jedoch ein sehr starkes Bunching, wodurch im für die Anpassung relevanten Bereich  $-\tau_2 \lesssim \tau \lesssim \tau_2$  bereits vielfach mehr Koinzidenzereignisse gemessen wurden, sodass die gemessene  $g^{(2)}$ -Funktion hier sehr glatt ist und die Anpassung mit hoher Güte gelingt. Für nur 300 Koinzidenzen liegt die Streuung der Koinzidenzraten noch bei etwa 10 %, sodass ein schwaches Bunching mit  $a < 0,3$  wenn überhaupt nur sehr schlecht angepasst werden kann. Diesem Mangel kann zukünftig entgegengewirkt werden, indem mehr Koinzidenzereignisse gemessen werden, was jedoch auch die Gefahr eines Drifts der Probe während der dann längeren Messzeit erhöht.

Ferner müssen wir für  $P_b$  einen Fehler von etwa 15 % annehmen, da der verwendete Laser keine bessere Leistungsstabilität gezeigt hat. Die aus diesen Messungen gewonnenen Raten und Effizienzen, die vollständig in Anhang A.3 aufgeschlüsselt sind, sind daher mit Vorbehalt zu sehen. So ist aus diesen Daten ebenfalls ablesbar, dass  $r_{21}^b$  in einigen Fällen von der Anpassung zu  $1 \cdot 10^{-3} \text{ MHz mW}^{-1}$  bestimmt wird, was der unteren Grenze des angenommenen Definitionsbereichs für diesen Parameter entspricht. Für den Medianwert finden wir Werte von  $\langle r_{21}^b \rangle = 0,2 \text{ MHz mW}^{-1}$  bis  $0,8 \text{ MHz mW}^{-1}$ . Ohne einen konkurrierenden grünen Laser, der die Doppelvakanz ebenfalls ionisiert, können Görnitz *et al.* die Rate  $r_{21}^b$  für einen Laser bei 445 nm zu  $0,01 \text{ MHz mW}^{-1}$  bis  $0,2 \text{ MHz mW}^{-1}$  bestimmen [92], was in etwa derselben Größenordnung entspricht. Allerdings sind diese Messungen bei kryogenen Temperaturen und an einer im HPHT-Verfahren ausgeheilten Probe erfolgt und damit nur bedingt vergleichbar.

Abschließend ist anzumerken, dass auch komplexere Erweiterungen des Modells bezüglich des Einflusses beider Laser getestet wurden, die jedoch allesamt die Messdaten nicht besser beschreiben können als das vorliegende Modell. So kann nach der Oxidation beobachtet werden, dass auch der blaue Laser die  $\text{SnV}^-$ -Zentren anregt, wenn auch mit einer um eine Größenordnung schlechteren Effizienz als der grüne Laser. Eine Berücksichtigung dieser Anregung in der Definition von  $r_{13}$  führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Anpassung. Weiterhin ist denkbar, dass  $r_{21}$  nicht beliebig steigen kann, sondern für hohe  $P$  und  $P_b$  sättigt, sobald die Mehrheit der Doppelvakanz ionisiert ist. Tatsächlich wird die Annahme eines Sättigungsverlaufs für  $r_{21}$  jedoch von der Anpassung linearisiert und führt damit ebenfalls zu keiner Verbesserung. Ferner kann angenommen werden, dass der blaue Laser ebenfalls zu einer Ionisierung der  $\text{SnV}^-$ -Zentren führt, entsprechend einer Abhängigkeit der Rate  $r_{32}$  von  $P_b$ . Doch auch für diese Änderung ergibt sich keine signifikante Verbesserung der Anpassung. Dasselbe gilt für die Annahme von Zwei-Photonen-Prozessen und entsprechenden quadratischen Abhängigkeiten der Raten von den eingestrahelten Leistungen.

Auch können keine Hinweise auf die Existenz weiterer, im Modell nicht berücksichtigter Zerfallskanäle des angeregten Zustands gefunden werden. Diese würden sich dadurch äußern, dass aus der über die TCSPC-Messung bestimmten Lebensdauer  $\tau$  nicht direkt auf  $\Gamma_s$  geschlossen werden kann, die getroffene Annahme  $q = 1$  also falsch wäre. Die Modifikation des Modells um  $q \leq 1$  als zusätzlichen freien Parameter führt für alle Emitter zu  $q = 1$ , also zu denselben Ergebnissen. Damit können wir die Existenz eines zusätzlichen Zerfallskanal des angeregten Zustands, der vom in Kapitel 3.3.3 nicht explizit berücksichtigt wird, für diese Messungen effektiv ausschließen.

Zwar ist nicht auszuschließen, dass eine künftige Modifikation des Modells insbesondere bei qualitativ besseren Daten eine genauere Anpassung bewirkt, insgesamt lässt sich die Photophysik der SnV<sup>-</sup>-Zentren nach der Oxidation jedoch insbesondere für rein grüne Anregung exzellent durch das in Kapitel 3.3 eingeführte Ratengleichungsmodell beschreiben. Die gefundenen Werte sowohl für die einzelnen Raten als auch für die Detektionseffizienz sind plausibel und im Einklang mit vorherigen Abschätzungen. Die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers führt zu einem geänderten Sättigungsverhalten mit einer maximalen Zählrate, die nicht zwangsläufig in Sättigung erreicht wird. Die induzierte Abnahme des Bunchings wird durch das Modell gut beschrieben, obwohl die Güte der Anpassungen durch die vergleichsweise schlechtere Qualität der Messdaten für  $P_b > 0$  geringer ist. Auch die höchstwahrscheinlich durch eine unzureichende Justage verursachte systematische Verschlechterung der Sammeleffizienz verringert die Aussagekraft der Ergebnisse der Anpassungen für  $P_b > 0$ , was sich teilweise auch in den großen Fehlerbalken widerspiegelt. Trotzdem zeigt die Abnahme des Bunchings und die damit einhergehende Steigerung der Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands für  $P_b > 0$  eindeutig, dass die Ladungsstabilisierung wie von *Görlitz et al.* vorgeschlagen funktioniert und die zugrundeliegende Photochromie des SnV-Zentrums gut über ein Drei-Niveau-System beschrieben werden kann. Daher werden insbesondere keine weiteren Zerfallskanäle des angeregten Zustands benötigt, um die beobachteten Zählraten erklären zu können. Mit anderen Worten kann ein im negativen Ladungszustand stabilisiertes SnV-Zentrum die durch  $\Gamma_s$  gegebene Obergrenze der spontanen Emissionsrate damit auch tatsächlich erreichen. Zusammen mit seinem intrinsisch hohen DWF ist das stabilisierte SnV<sup>-</sup>-Zentrum daher gemessen an seiner hier beobachteten Photophysik ein hervorragender Kandidat zur Implementierung einer effizienten Spin-Photon-Schnittstelle.

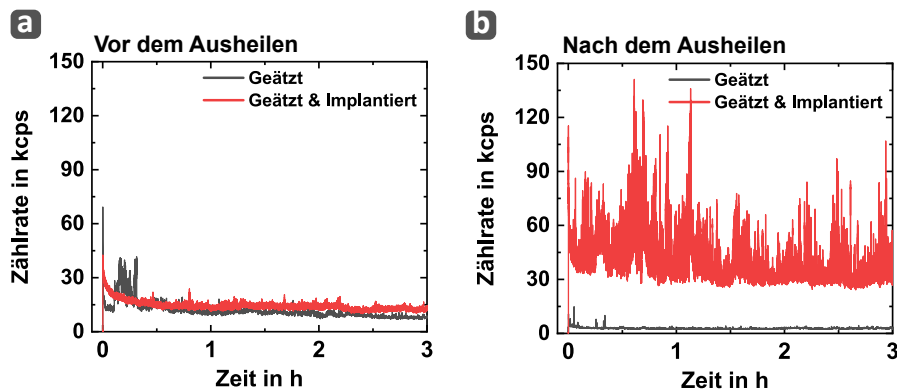
Es existieren bisher keine weiteren Studien, die das in diesem Kapitel bisher beschriebene Verhalten der SnV<sup>-</sup>-Zentren bestätigen. Auch weitere Raumtemperaturstudien, in denen die Diamanten dieselbe Vorbehandlung erfahren, sind zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. *Iwasaki et al.* implantieren zwar mit einer ähnlichen Energie von 150 keV, führen dafür jedoch ein HPHT-Ausheilen bei 2100 °C und 7,7 GPa durch [57]. In ihrer Studie zeigen einzelne SnV<sup>-</sup>-Zentren ein mit steigender Laserleistung steigendes Bunching, wie wir es erst nach der thermischen Oxidation beobachten. Auch messen sie hohe Sättigungsleistungen jenseits von 10 mW unter nicht-resonanter Anregung, trotz eines Objektivs mit NA = 0,95 und einer damit potentiell höheren Anregungseffizienz. Das Hintergrundlimit ist in deren Studie mit  $\tilde{g}^{(2)}(0) \approx 0,5$  vergleichsweise hoch, was auf eine

sehr dominante Hintergrundfluoreszenz hindeutet. In einer weiteren Studie von *Tchernij et al.* werden einzelne  $\text{SnV}^-$ -Zentren durch eine Implantation mit 60 keV erzeugt, das Ausheilen erfolgt jedoch nur bei 950 °C und zur Entfernung des sich bildenden Graphits wird ein Sauerstoffplasma statt einer Behandlung in Dreisäuremischung verwendet [93]. Als Ergebnis beobachten sie ebenfalls eine starke Hintergrundfluoreszenz, die mit  $\tilde{g}^{(2)}(0) = 0,29$  jedoch nicht so drastisch ausfällt wie bei *Iwasaki et al.*. Auffällig an dieser Studie ist das beobachtete Blinken der  $\text{SnV}^-$ -Zentren auf großen Zeitskalen, was wir in diesem Kapitel zu keinem Zeitpunkt feststellen können. Weitere Studien sind mehrheitlich bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden. *Görlitz et al.* verwenden eine ebenfalls im HPHT-Verfahren ausgeheilte Probe vergleichbar zu *Iwasaki et al.*. Nach dem HPHT-Verfahren wird die Probe in Dreisäuremischung behandelt, bei  $T = 4\text{ K}$  ergibt sich dann ein nahezu verschwindendes Hintergrundlimit [87]. *Rugar et al.* können hingegen für  $\text{SnV}^-$ -Zentren in Nanosäulen, die nach der Ionenimplantation lediglich bei 1200 °C ausgeheilt werden, auch bei  $T = 5\text{ K}$  lediglich  $\tilde{g}^{(2)}(0) = 0,25$  messen [94].

Damit zeigt bereits diese kleine und daher sehr heterogene Auswahl an Studien, dass die hier gemessenen hohen Reinheiten für einzelne  $\text{SnV}^-$ -Zentren bei Raumtemperatur bisher unerreichbar sind. Die thermische Oxidation ist damit ein wirksames Mittel, um die Hintergrundfluoreszenz systematisch zu reduzieren und eine mutmaßlich wohldefinierte Diamantoberfläche zu erzeugen. Dafür müssen jedoch beachtliche Leistungen des blauen Stabilisierungslasers verwendet werden, um nach der Oxidation eine hohe Zählrate erreichen zu können. Letztere wird zusätzlich nur für sehr hohe grüne Anregungsleistungen erreicht. Wie bereits diskutiert kann dieses Verhalten einerseits mit einer mangelhaften Justage zusammenhängen. Andererseits ergibt sich die Notwendigkeit einer aktiven Ladungsstabilisierung nur nach der thermischen Oxidation. Vor der Oxidation finden wir auch unter rein grüner Anregung bereits hohe Zählraten. Damit stellt sich die entscheidende Frage, wodurch die hohe Zählrate vor der Oxidation verursacht wird, wie diese mit der Hintergrundfluoreszenz zusammenhängt, und ob es ein Verfahren gibt, eine hohe Zählrate, entsprechend einer hohen Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands, auch ohne Stabilisierungslaser und unter Beibehaltung der hohen Reinheit zu erreichen.

## 5.4 Erklärung des beobachteten Einflusses der thermischen Oxidation

Nachdem wir in den vorherigen Abschnitten die Auswirkungen der thermischen Oxidation auf die Hintergrundfluoreszenz und die Photophysik der  $\text{SnV}^-$ -Zentren empirisch untersucht haben, möchten wir in diesem Abschnitt eine Hypothese zur Erklärung der beobachteten Effekte aufstellen. Wir beginnen dazu erneut mit einem Blick auf die Hintergrundfluoreszenz. Abbildung 5.16 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Zählrate der Hintergrundfluoreszenz, unterteilt in (a) vor und (b) nach dem Ausheilen und der Behandlung in Dreisäuremischung, jeweils in einem nur geätzten (graue Linie) und in einem geätzten und implantierten Bereich (rote Linie).



**Abbildung 5.16:** Verlauf der gemessenen Zählrate der Hintergrundfluoreszenz in einem implantierten (rot) und nicht-implantierten (grau) Bereich einer Probe (a) vor und (b) nach dem Ausheilen im Vakuumofen und der Behandlung in Dreisäurenmischung. Bereits vorher sind deutlich unterschiedliche Verläufe der Hintergrundfluoreszenz zu erkennen. Nach dem Ausheilen ergibt sich in den implantierten Bereichen die bekannte stark fluktuierende Hintergrundfluoreszenz. Im nicht implantierten Bereich fällt die Zählrate nach dem anfänglichen Ausbleichen auf einen sehr geringen Wert, vergleichbar zur Zählrate in den implantierten Bereichen nach der Oxidation im Luftofen. Beide Messreihen in (a) und die Messreihe im implantierten Bereich in (b) stammen von der Probe Nov19-E. Die Messung im nicht implantierten Bereich in (b) stammt von einer anderen Probe mit gleicher Behandlung bis zu diesem Punkt. Alle Messungen sind bei vergleichbaren Leistungen von  $P \approx 25 \text{ mW}$  durchgeführt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Hintergrundfluoreszenz im implantierten Bereich bereits vor dem Ausheilen von der im nicht implantierten Bereich unterscheidet: Im nicht implantierten Bereich gibt es zu Beginn der Lasereinstrahlung einen hohen Peak in der gemessenen Zählrate, die jedoch schnell abfällt, konsistent mit den unter vergleichbaren Bedingungen gemachten Beobachtungen von *Radke et al.* [328]. Im implantierten Bereich ist dieses Verhalten ebenfalls sichtbar, allerdings ist der Peak schwächer ausgeprägt und die beobachteten Zeitkonstanten des Abfalls der Zählrate sind wesentlich länger.

Nach dem Ausheilen und der obligatorischen Behandlung in Dreisäurenmischung zeigen sich im geätzten und implantierten Bereich die bereits bekannten starken Fluktuationen der Hintergrundfluoreszenz. Im nur geätzten und nicht implantierten Bereich hingegen ist die Hintergrundfluoreszenz nach dem Ausheilen insgesamt äußerst gering, vergleichbar mit der Situation im implantierten Bereich nach der thermischen Oxidation im Luftofen. Diese exemplarischen Beobachtungen, die konsistent auch an anderen Proben gemacht werden können, bestätigen den Verdacht, dass die Implantation der Zinnionen ursächlich für die starke Hintergrundfluoreszenz nach dem Ausheilen ist.

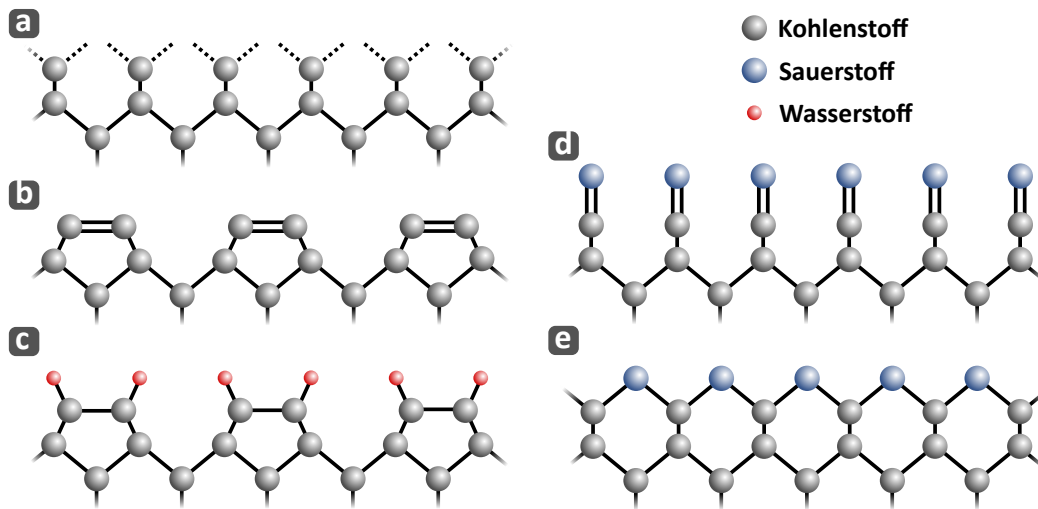
Die auch in den nur geätzten und nicht implantierten Bereichen vor dem Ausheilen messbar erhöhte Hintergrundfluoreszenz ist höchstwahrscheinlich auf den Ätzprozess selbst zurückzuführen [328]. Eine mögliche Ursache sind etwa die Schäden durch die physikalische Komponente des Ionenätzens bei endlicher Vorspannung. Daher müssen wir davon ausgehen, dass auch nach dem rückseitigen Ausdünnen der Diamantmembranen trotz der vorangegangenen thermischen Oxidation der implantierten Vorderseite

erneut eine signifikante Hintergrundfluoreszenz auftreten wird, die durch das reaktive Ionenätzen verursacht wird. Das Ausheilen im Vakuumofen ist zwar zusammen mit der Behandlung in Dreisäurenmischung in der Lage, auch diese Hintergrundfluoreszenz wieder zu verringern. Jedoch stellt insbesondere die Behandlung in Dreisäurenmischung ein großes Risiko für die nach dem rückseitigen Ausdünnen potentiell sehr dünnen und fragilen Diamantmembranen dar. Wir werden darauf an geeigneter Stelle in Kapitel 6 bei der Diskussion der Spektroskopie der  $\text{SnV}^-$ -Zentren in einer vollständig ausgedünnten Diamantmembran der Probe Nov19-E zurückkommen.

Wie wir in Kapitel 4.2 diskutiert haben, ist der Schaden, der durch die Implantation der Zinnionen entsteht, zwischen Diamantoberfläche und Endpunkt der Ionen lokalisiert und besteht hauptsächlich aus Punktdefekten wie etwa Fehlstellen oder Kohlenstoffatomen auf Zwischengitterplätzen. Aufgrund der geringen verwendeten Implantationsfluenz kann ein Großteil dieser Schäden durch das Ausheilen im Vakuumofen repariert werden [314]. Nach dem Ausheilen ist eine Graufärbung des Diamanten erkennbar, die durch die Behandlung in Dreisäurenmischung augenscheinlich vollständig entfernt werden kann, vergleiche Abbildung 4.10. Dabei handelt es sich um das Ergebnis einer Graphitisierung während des Ausheilens, da die Färbung homogen über die Probenoberfläche auftritt. Die starken Fluktuationen der Hintergrundfluoreszenz sind jedoch nach der Erzeugung der  $\text{SnV}^-$ -Zentren nur in den implantierten Bereichen messbar. Daher können wir annehmen, dass einzig in den implantierten Bereichen nach allen Nachbehandlungsschritten optisch-aktive Defekte an der Diamantoberfläche zurück bleiben, die zur starken Hintergrundfluoreszenz in diesen Bereichen beitragen und durch das Ausheilen im Vakuumofen und die anschließende Behandlung in Dreisäurenmischung nicht effektiv entfernt werden können. Nur die thermische Oxidation im Luftofen kann diese Defekte offenbar entfernen oder zumindest in einen optisch-inaktiven Zustand bringen. Aufgrund aller bisherigen Beobachtung können wir daher ferner festhalten, dass es sich tatsächlich um Oberflächendefekte statt um Volumendefekte handeln muss, da eine Auswirkung der thermischen Oxidation auf Volumendefekte aufgrund der niedrigen Prozesstemperatur von  $450^\circ\text{C}$  sehr unwahrscheinlich ist. Diese Oberflächendefekte manifestieren sich letztlich als die zusätzlichen Emitter, die in den Weitfeldabbildungen neben den  $\text{SnV}^-$ -Zentren erscheinen, vergleiche Abbildung 5.5. Der negative Einfluss von Oberflächendefekten ist insbesondere für NV-Zentren bekannt, wie mehrere aktuelle Studien zur spektralen Diffusion von oberflächennahen NV-Zentren zeigen [216, 322, 329, 330]. Um einen möglichen Einfluss auch auf  $\text{SnV}^-$ -Zentren zu untersuchen, widmen wir uns im nächsten Abschnitt genauer der Beschreibung der Diamantoberfläche, was unmittelbar auf das Konzept der Oberflächenterminierung führt.

Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert wurde, formen benachbarte Kohlenstoffatome im Diamantgitter kovalente Bindungen unter Ausbildung von  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen. Eine direkte Konsequenz daraus ist, dass die Kohlenstoffatome an den Oberflächen offene Bindungen besitzen, wie in Abbildung 5.17 (a) schematisch skizziert. An diese offenen Bindungen kann eine Vielzahl chemischer Gruppen binden und so die Oberfläche des Diamanten terminieren.

Die Terminierung wiederum hat einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigen-



**Abbildung 5.17:** Schematische Skizze einiger möglicher Terminierungen und daraus folgender Oberflächenrekonstruktionen einer (100)-Diamantoberfläche in der Ansicht durch die (110)-Ebene. Bindungslängen und Bindungswinkel sowie Atomdurchmesser sind nicht maßstabsgetreu. (a) und (b): „Saubere“ Diamantoberfläche mit (1x1)- bzw. (2x1)-Rekonstruktion. (c): Mit Wasserstoff terminierte Oberfläche mit (2x1)-Rekonstruktion. (d): Mit Sauerstoff (Ketongruppen) terminierte Oberfläche mit (1x1)-Rekonstruktion. (e): Mit Sauerstoff (Ethergruppen) terminierte Oberfläche mit (1x1)-Rekonstruktion. Detaillierte Berechnungen und maßstabsgetreue Abbildungen, die auch die Auswirkungen der verschiedenen Terminierungen auf die Gitterstruktur berücksichtigen, sind beispielsweise in [331] und [332] zu finden. Die Skizze ist angelehnt an Abbildung 1.2 in [333].

schaften der Diamantoberfläche und damit auch auf den vorherrschenden Ladungszustand oberflächennaher Farbzentren. Je nach Art der Terminierung verändert sich auch die Anordnung der Kohlenstoffatome an der Diamantoberfläche, was als Oberflächenrekonstruktion bezeichnet wird: Bei einer (1 × 1)-Oberflächenrekonstruktion entspricht die Elementarzelle der Oberflächenatome derer der Volumenatome, vergleiche Abbildung 5.17 (a). Für einen im Vakuumofen auf über 1000 °C erhitzten Diamanten findet man *in situ*, also ohne einen erneuten Kontakt mit Luft, eine (2 × 1)-Rekonstruktion der (100)-Oberfläche [334]. Hier ist die Elementarzelle in eine Richtung doppelt so groß wie im Volumen. In Abbildung 5.17 (b) ist dieser Fall illustriert. Der Einfluss des Erhitzens einer Diamantprobe im Vakuumofen auf seine Terminierung ist bereits in früheren Studien mittels thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht worden. Dabei wird die Probe in einem Vakuumofen langsam erhitzt und die abgepumpten Gase spektroskopisch untersucht. Experimente an Nanodiamanten zeigen dabei, dass bei etwa 500 °C dominant Kohlenstoffdioxid gemessen wird, bei 600 °C mehrheitlich Kohlenstoffmonoxid und oberhalb von 1000 °C letztlich Wasserstoffgas detektiert werden kann [335]. Zusammen mit einem vergleichbaren Experiment basierend auf Röntgenphotoelektronenspektroskopie [336] (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) kann geschlossen werden, dass bei einer Temperatur von 1200 °C die Mehrheit der chemischen Gruppen von der Diamantoberfläche desorbieren [336]. Das in Kapitel 4.2.1 beschriebene Aushei-

len im Vakuumofen bewirkt daher höchstwahrscheinlich ebenfalls ein Zurücksetzen der Terminierung auf den in Abbildung 5.17 (b) gezeigten Zustand.

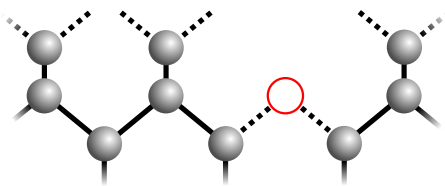
Die in den Abbildungen 5.17 (a) und (b) gezeigten Fälle sind jedoch in spektroskopischen Experimenten faktisch nie gegeben: Bei Kontakt mit Luft bildet sich an solchen „sauberen“ Diamantoberflächen üblicherweise eine gemischte, heterogene Sauerstoffterminierung (O-Terminierung) aus. Dabei ist zu beachten, dass unter dem Oberbegriff der O-Terminierung in der Literatur eine Vielzahl sauerstoffhaltiger Gruppen zusammengefasst werden. Die Abbildungen 5.17 (d) und (e) skizzieren exemplarisch eine Keton- (C=O) und Ether-Terminierung (C-O-C), aber auch eine Hydroxy-Terminierung (C-O-H) wird der O-Terminierung zugerechnet. Den einzelnen sauerstoffhaltigen Terminierungen werden jedoch unterschiedliche Eigenschaften zugeschrieben [322, 331, 332, 337].

In einer Vielzahl experimenteller Studien konnte demonstriert werden, dass die thermische Oxidation zum einen die selektive Verbrennung von nicht  $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff wie etwa Graphit bewirkt. Zum anderen wird jedoch auch eine vergleichsweise wohldefinierte Terminierung der Diamantoberfläche in Form von Ether- und Keton-Gruppen eingeführt [323–327, 338]. Weiterführende Studien an oberflächennahen NV-Zentren finden übereinstimmend, dass diese Terminierung sowohl den negativen Ladungszustand stabilisiert als auch die im Vergleich zu tief implantierten NV-Zentren geringen Spinkohärenzzeiten erhöht [216, 322, 339–342]. Allerdings müssen beide Effekte getrennt voneinander betrachtet werden.

Die Stabilisierung des negativen Ladungszustands wird der positiven Elektronenaffinität  $\chi_e$  der entstehenden O-Terminierung zugeschrieben.  $\chi_e$  ist definiert als die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron vom Leitungsbandminimum an der Oberfläche des Festkörpers auf das Vakuumniveau außerhalb des Festkörpers zu bringen. Für Metalle entspricht  $\chi_e$  der Austrittsarbeit. Für  $\chi_e > 0$  muss also Energie aufgebracht werden, um das Elektron aus dem Festkörper zu entfernen.  $\chi_e$  wiederum hängt über die Elektronegativität der chemischen Gruppen, die an der Diamantoberfläche gebunden sind, direkt von der Terminierung ab. Ein prominentes Beispiel ist die Wasserstoff-Terminierung (H-Terminierung), die eine  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion ergibt, wie sie in Abbildung 5.17 (c) gezeigt ist. Im CVD-Verfahren gewachsene Diamanten sind aus der Reaktorkammer kommend üblicherweise H-terminiert [343]. Mehrere Messungen als auch DFT-Simulationen ergeben für diese Terminierung übereinstimmend  $\chi_e < 0$ , also eine negative Elektronenaffinität [331, 332, 344–346]. Ein Wasserfilm, der sich an einer solchen H-terminierten Diamantoberfläche an Luft bildet, induziert dann in letzter Konsequenz eine p-Typ Oberflächenleitfähigkeit: Elektronen im Diamanten werden durch die negative Elektronenaffinität der H-Terminierung in die adsorbierte Wasserschicht gezogen. Unter der H-terminierten Diamantoberfläche sammeln sich daher Löcher, die die Oberflächenleitfähigkeit ermöglichen [347–349]. Für oberflächennahe NV-Zentren bewirkt diese erhöhte Lochkonzentration eine Instabilität des negativen Ladungszustands zugunsten des neutralen beziehungsweise positiven Ladungszustands [339–341]. Die thermische Oxidation eines H-terminierten Diamanten führt wiederum in den genannten Studien zu einer Stabilisierung des negativen Ladungszustands auch für oberflächennahe NV-Zentren, was mit der positiven Elektronenaffinität der erzeugten O-Terminierung in Ver-

bindung gebracht wird. Die O-Terminierung wirkt im Gegensatz zur H-Terminierung aufgrund des umgekehrten Vorzeichens von  $\chi_e$  sinnbildlich als eine Potentialbarriere, die einen Abfluss von Elektronen aus dem Diamanten in einen adsorbierten Wasserfilm verhindert.

Auf die Erklärung der ebenfalls erhöhten Kohärenzzeit geht eine neuere Studie von *Stacey et al.* im Detail ein. In dieser Studie wird die Kohärenzzeit oberflächennaher NV<sup>-</sup>-Zentren untersucht, die üblicherweise gegenüber derer von NV<sup>-</sup>-Zentren tief im Diamanten reduziert ist. Die Autoren identifizieren Fehlstellen direkt an der Diamantoberfläche, sog. Oberflächenvakanzen, als die Defekte, die für die verringerte Kohärenzzeit verantwortlich sind und gleichzeitig den negativen Ladungszustand der NV-Zentren ebenfalls destabilisieren [216].



**Abbildung 5.18:** Skizze der möglichen Anordnung einer Oberflächenvakanz, die zu ungesättigten Bindungen führt.

Eine der vielen möglichen Konfigurationen einer Oberflächenvakanz ist in Abbildung 5.18 skizziert. Diese Defekte führen zu zusätzlichen ungesättigten Bindungen an der Diamantoberfläche, da den benachbarten Kohlenstoffatomen ein Bindungspartner fehlt. Gleichzeitig ist in Abbildung 5.18 zu erkennen, dass die Oberflächenvakanz lokalisiert sein muss. Aufgrund der Kompaktheit

und Steifheit des Diamantgitters kann daher nicht jede chemische Gruppe diese offenen Bindungen sättigen, wie dies für die obersten und exponierten Kohlenstoffatome der Fall ist [216]. Ohne eine geeignete Terminierung bildet die Oberflächenvakanz daher zur Energieminimierung stabile Doppelbindungen zu einem oder mehreren benachbarten Kohlenstoffatomen, weshalb sie von *Stacey et al.* in diesem Fall als  $sp^2$ -Defekt bezeichnet wird. DFT-Simulationen mehrerer Dutzend möglicher Konfigurationen, die zur Ausbildung von  $sp^2$ -Defekten führen, zeigen, dass diese Defekte unbesetzte elektronischen Niveaus 1,5 eV bis 2,2 eV über dem Valenzbandmaximum einführen [216, 350]. Darauf Bezug nimmt auch die neuere Studie von *Sangtawesin et al.* [322], deren Probenpräparation sehr ähnlich zu der in dieser Arbeit ist. In dieser Studie werden nach der Implantation von Stickstoff, dem Ausheilen im Vakuumofen und der Behandlung in Dreisäuremischung verschiedene spektroskopische Methoden angewandt, um die Art der Oberflächenterminierung zu bestimmen. Zusätzlich werden die Kohärenzzeiten der erzeugten oberflächennahen NV-Zentren gemessen. Alle Messungen werden nach einer thermischen Oxidation im Sauerstoffofen wiederholt. Vor der Oxidation zeigen die Messungen eine heterogene Terminierung mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Gruppen. Das Ausheilen im Vakuumofen, gefolgt von der Behandlung in Dreisäuremischung führt daher in dieser Studie nicht zu einer geordneten Terminierung, die die offenen Bindungen der Oberflächenvakanzen sättigen kann, wodurch diese  $sp^2$ -Defekte ausbilden. Letzteres folgern *Sangtawesin et al.* indirekt aus Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS, engl. *magic-angle near-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopy*), die eine stark erhöhte Dichte unbesetzter Zustände in der Bandlücke an der Diamantoberfläche ergibt, die tentativ als die von *Stacey et al.* vorgeschlagenen Akzeptorzustände



der  $sp^2$ -Defekte identifiziert werden können. Transiente Besetzungen dieser Zustände durch Elektronen äußern sich als magnetisches Rauschen und verursachen so eine Dephasierung des Spins der NV-Zentren. Nach der thermischen Oxidation wird ein höherer Sauerstoffanteil in der Terminierung gemessen, was zusammen mit einer nun eindeutig bestimmbareren ( $1 \times 1$ )-Rekonstruktion der Oberfläche auf eine wesentlich stärker geordnete, von Ether-Gruppen (C-O-C) dominierte Terminierung hinweist. Darauf deuten auch Messungen der Elektronenaffinität hin, die nach der Oxidation mit  $\chi_e = 2,14\text{eV}$  nahe am Literaturwert dieser Art von O-Terminierung liegt. Die Kohärenzzeiten der  $NV^-$ -Zentren sind nach der Oxidation ebenfalls signifikant erhöht, was sich mit der Sättigung der offenen Bindungen der Oberflächenvakanzen durch die Terminierung in Verbindung bringen lässt, weshalb *Sangtawesin et al.* nach der Oxidation keine erhöhten Dichte unbesetzter Zustände mehr nachweisen können.

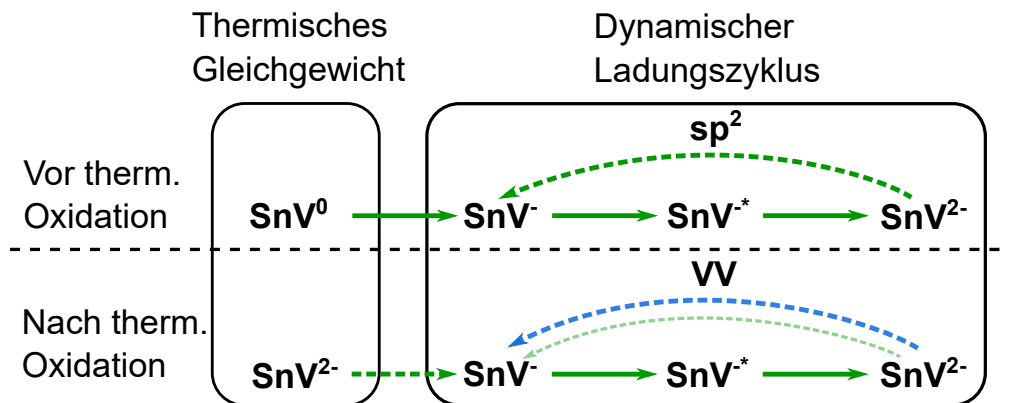
Basierend auf diesen Studien und den bisher beschriebenen experimentellen Beobachtungen können wir eine Hypothese zur Erklärung des beobachteten Einflusses der thermischen Oxidation auf die Hintergrundfluoreszenz und die Photophysik bzw. der damit verbundenen Photochromie des SnV-Zentrums aufstellen. Für Letztere müssen wir drei verschiedene Einflüsse auf den Ladungszustand der SnV-Zentren beachten:

1. Das thermische Gleichgewicht, das über die Lage der Fermi-Energie den Ladungszustand vorgibt, in den das SnV-Zentrum ohne Einstrahlung eines Lasers equilibriert.
2. Die direkte Photoionisation des SnV-Zentrums unter Einstrahlung von Laserlicht durch die Anhebung eines Elektrons des SnV-Zentrums in das Leitungsband oder umgekehrt vom Valenzband in einen freien Zustand des SnV-Zentrums.
3. Die indirekte Ionisation des SnV-Zentrums, beispielsweise durch die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Erzeugung von Löchern durch Photoionisation naher Defekte wie Doppelvakanzen oder auch  $sp^2$ -Defekte.

Wir beginnen mit dem Zustand vor der thermischen Oxidation, also nach der Ionenimplantation, dem Ausheilen im Vakuumofen und der Behandlung in Dreisäurenmischung. Die Implantation der massereichen Zinnionen erzeugt Fehlstellen im Diamantgitter. Das Ausheilen im Vakuumofen führt zur Diffusion der Fehlstellen und somit zur Bildung von Farbzentren oder Fehlstellenagglomeraten wie Doppelvakanzen, aber auch von Oberflächenvakanzen und einer Graphitschicht an der Diamantoberfläche. Die Behandlung in Dreisäurenmischung entfernt die Graphitschicht, hinterlässt aber eine unzureichende Terminierung der zurückbleibenden Diamantoberfläche, sodass die verbleibenden Oberflächenvakanzen  $sp^2$ -Defekte und damit freie Zustände in der Bandlücke ausbilden. Treten die  $sp^2$ -Defekte in ausreichender Konzentration auf, legen sie daher die Fermi-Energie an der Diamantoberfläche auf  $E_f \approx 1,5\text{eV}$  fest [216]. Im Diamantvolumen wird  $E_f$  durch den dominanten substitutionellen Stickstoff auf  $E_f > 3\text{eV}$  [212, 213, 215–217] festgelegt. Dadurch wird insgesamt eine Verbiegung der Bänder hin zur Oberfläche induziert. Die Tiefe dieser Verbiegung in das Diamantvolumen hinein beträgt mehrere Mikrometer [216] und ist ein bekannter Effekt für Diamanten mit unterschiedlichen Terminie-

rungen [331, 348, 351]. Damit spielt die eigentliche Dotierung des Diamanten für oberflächennahe Farbzentren eine untergeordnete Rolle, sobald die Konzentration der  $sp^2$ -Defekte diejenige des substitutionellen Stickstoffs übersteigt und das Fermi-Level festlegt, wovon wir vor der Oxidation ausgehen. *Thiering und Gali* haben Intervalle für die Fermi-Energie berechnet, innerhalb derer die verschiedenen Ladungszustände des SnV-Zentrums im thermischen Gleichgewicht stabil sind [85]. Demnach sind  $SnV^-$ -Zentren im thermischen Gleichgewicht nur im Bereich  $2,3\text{eV} < E_f < 3\text{eV}$  stabil. Oberhalb von 3 eV ist der zweifach negative, unterhalb von 2,3 eV der neutrale Ladungszustand stabil. Gemäß dem ersten Punkt der obigen Liste liegen die oberflächennahen SnV-Zentren daher vor der Oxidation mutmaßlich im neutralen Ladungszustand vor. Die unbestreitbare Beobachtung des negativen Ladungszustands vor der Oxidation erfolgt jedoch in Fluoreszenz unter Einstrahlung des grünen Lasers und entspricht damit nicht dem thermischen Gleichgewicht. Daher muss zusätzlich die Möglichkeit der direkten Ionisation des SnV-Zentrums durch den grünen Laser betrachtet werden, was auf den zweiten Punkt in obiger Liste führt. Für das NV-Zentrum ist diese Photochromie bereits gut erforscht [216, 218], für das SnV-Zentrum greifen wir erneut auf die theoretischen Werte von *Thiering und Gali* zurück [85]: Für die direkte Ionisation vom neutralen in den einfach negativen Ladungszustand finden sie eine Mindestenergie von 2,3 eV (539 nm), was die Beobachtbarkeit des negativen Ladungszustands unter grüner Anregung vor der Oxidation erklärt. Dass der grüne Laser ferner nicht weiter zur permanenten Ionisation des  $SnV^-$ -Zentrums aus dem angeregten Zustand heraus in den zweifach negativen Ladungszustand führt, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, liegt ebenfalls an den  $sp^2$ -Defekten. Deren Zustände in der Bandlücke ermöglichen denselben Ladungszyklus wie die Doppelvakanz, der jedoch bereits für das grüne Licht effizient funktioniert: Laserlicht mit einer Energie oberhalb von 1,5 eV (827 nm) kann Elektronen aus dem Valenzband in die freien Zustände der  $sp^2$ -Defekte anheben und damit das für den Ladungszyklus notwendige Loch bereitstellen. Dieses Loch kann jedoch auch zu einem weiteren, in der Nähe befindlichen und bereits ionisierten  $sp^2$ -Defekt diffundieren. Die folgende Rekombination am  $sp^2$ -Defekt erzeugt dann ein Photon mit einer Mindestenergie von 1,5 eV. Diese Photonen identifizieren wir tentativ als Quelle der fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz im relevanten Spektralbereich, die letztlich die Reinheit der Einzelphotonenemission der  $SnV^-$ -Zentren vor der Oxidation verringern. Zusammengefasst ist das SnV-Zentrum daher vor der Oxidation im thermischen Gleichgewicht im neutralen Ladungszustand, wird jedoch mit Beginn der Einstrahlung des grünen Lasers in den negativen Ladungszustand ionisiert und dort gemäß des in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Ladungszyklus unter Beteiligung der  $sp^2$ -Defekte statt der Doppelvakanz stabilisiert. Dieser Zyklus funktioniert aufgrund der Lage der Zustände der  $sp^2$ -Defekte in der Bandlücke bereits für den grünen Laser mit hoher Effizienz, was sich in der vergleichsweise hohen Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands in Sättigung  $n_{3,sat}$  unter rein grüner Anregung vor der Oxidation äußert. Dafür verursacht die mögliche Rekombination an den  $sp^2$ -Defekten jedoch die fluktuierende Hintergrundfluoreszenz im relevanten Spektralbereich. Die thermische Oxidation führt zu einer geordneten Terminierung der Oberfläche, die die offenen Bindungen der Oberflächenvakanzen mehrheitlich zu sättigen vermag, wo-

durch die Ausbildung von  $sp^2$ -Defekten vermieden wird. Dadurch ist die Fermi-Energie nun auch an der Oberfläche durch den substitutionellen Stickstoff auf  $E_f > 3\text{ eV}$  festgelegt [212, 213, 215–217], wodurch das SnV-Zentrum gemäß dem oben genannten Intervall aus der Studie von *Thiering und Gali* im thermischen Gleichgewicht in den zweifach negativen Ladungszustand equilibriert [85]. Von hier aus kann der grüne Laser das SnV-Zentrum jedoch über den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Ladungszyklus in den einfach negativen Ladungszustand bringen. Dafür stehen jetzt allerdings keine  $sp^2$ -Defekte mehr zur Verfügung, was auch durch das Ausbleiben der fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz ersichtlich ist. Stattdessen erfolgt der Zyklus jetzt, wie von *Görlitz et al.* ursprünglich beschrieben, über Doppelvakanzen in der Umgebung des SnV-Zentrums. Deren Ionisation gelingt mit dem grünen Laser jedoch nur mit geringer Effizienz, was sich in einem geringeren Wert für  $n_{3,\text{sat}}$  unter rein grüner Anregung äußert, die erst durch zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers erhöht werden kann. Abbildung 5.19 fasst die im Rahmen dieser Hypothese vermuteten Ladungszyklen vor und nach der thermischen Oxidation zusammen.



**Abbildung 5.19:** Skizze des in diesem Abschnitt aufgestellten, hypothetischen Ladungszyklus vor (Vorher) und nach (Nachher) der thermischen Oxidation. Die durchgezogenen Pfeile entsprechen einer direkten Photoionisation bzw. Anregung des SnV-Zentrums, die gestrichelten Pfeile einer indirekten Ionisation über  $sp^2$ -Defekte oder Doppelvakanzen (VV). Die Farbe der Pfeile gibt den beteiligten Laser an. Die Skizze zeigt einzig die Pfade, die zur Erklärung der Beobachtungen relevant sind. Die Abkürzung  $\text{SnV}^{*-}$  kennzeichnet den angeregten Zustand des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums.

Damit ist das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum sowohl vor als auch nach der Oxidation nur deshalb in Fluoreszenz beobachtbar, weil der grüne Laser aktiv den einfach negativen Ladungszustand stabilisiert: Vor der Oxidation durch die direkte Photoionisation des neutralen Ladungszustands und den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Ladungszyklus unter Beteiligung der  $sp^2$ -Defekte, nach der Oxidation durch denselben Ladungszyklus unter Beteiligung der Doppelvakanzen. Letztgenannter Prozess ist jedoch mit dem grünen Laser so ineffizient, dass zusätzlich der blaue Laser benötigt wird, um hohe Zählraten zu erreichen.

Die Hypothese der  $sp^2$ -Defekte und ihrer Auswirkungen können wir an dieser Stelle jedoch nicht weiter verifizieren, da die dazu nötigen spektroskopischen Methoden im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stehen und auch weit über das Ziel dieser Arbeit hinaus gehen. Wir werden darauf jedoch in Kapitel 7 erneut eingehen.

Unabhängig von der tatsächlichen Natur der Oberflächendefekte haben wir in diesem Kapitel jedoch bisher eindeutig feststellen können, dass die Veränderung der Diamantoberfläche durch die thermische Oxidation einen drastischen Einfluss auf die Eigenschaften darunterliegender Farbzentren hat. Es bleibt zu beantworten, ob es eine alternative Terminierung gibt, die für eine Stabilisierung des negativen Ladungszustands des SnV-Zentrums ohne die Notwendigkeit eines Stabilisierungslasers sorgt und dabei keine zusätzliche Hintergrundfluoreszenz erzeugt. Erste Experimente in diese Richtung sind Inhalt des folgenden Abschnitts.

### 5.5 Experimente zur Oberflächenterminierung

Wir wollen in diesem Abschnitt die Frage klären, ob und wie stark sowohl die Hintergrundfluoreszenz als auch die Fluoreszenz der SnV<sup>-</sup>-Zentren durch verschiedene Behandlungen der Diamantoberfläche verändert werden. Dazu verwenden wir erneut die Probe Mai19-C und untersuchen weiterhin die zehn in Abbildung 5.6 markierten SnV<sup>-</sup>-Zentren, wir starten die Experimente daher mit einer durch den Luftofen wahrscheinlich O-terminierten Diamantoberfläche nach Schritt 5.

Wir testen zunächst den Einfluss verschiedener Säurebäder, namentlich von gekühltem<sup>6</sup> Piranha und der Dreisäuremischung. Für beide wird ein Einfluss auf die Terminierung vorhergesagt [337]. Da wir in den vorherigen Abschnitten festgestellt haben, dass die Leistungsabhängigkeit der Emissionsrate der SnV<sup>-</sup>-Zentren nach der Oxidation bei Einstrahlung des Stabilisierungslasers nicht mehr notwendigerweise zufriedenstellend durch Gleichung (3.3) beschrieben wird, führen wir an dieser Stelle die Zählrate  $I_{20}$  bei  $P = 20\text{ mW}$  grüner Anregungsleistung als alternative Vergleichsgröße zu  $I_{\text{sat}}$  ein, da zur Bestimmung von  $I_{20}$  keine Anpassung des Sättigungsverlaufs nötig ist. Abbildung 5.20 zeigt den Verlauf von  $I_{20}$  nach den verschiedenen Oberflächenbehandlungen, gemittelt über alle zehn SnV<sup>-</sup>-Zentren. Die Schritte werden chronologisch wie im Verlauf der x-Achse dargestellt durchgeführt. Schritt 1 entspricht der Situation nach dem Ausheilen und der Behandlung in Dreisäuremischung, also vor der ersten thermischen Oxidation, Schritt 5 derjenigen nach der letzten thermischen Oxidation und der darauffolgenden Behandlung in Piranha, identisch zu den Schritten 1 und 5 in Abbildung 5.6 (b). Die weiteren Schritte sind wie folgt:

**Schritt 6:** Einmalige Behandlung in kaltem Piranha.

**Schritt 7:** Viermalige Behandlung in kaltem Piranha.

**Schritt 8:** Einmalige Behandlung in Dreisäuremischung.

**Schritt 9:** Zweimalige Behandlung in Dreisäuremischung.

**Schritt 10:** Thermische Oxidation für 6 h.

**Schritt 11:** Thermische Oxidation für 12 h.

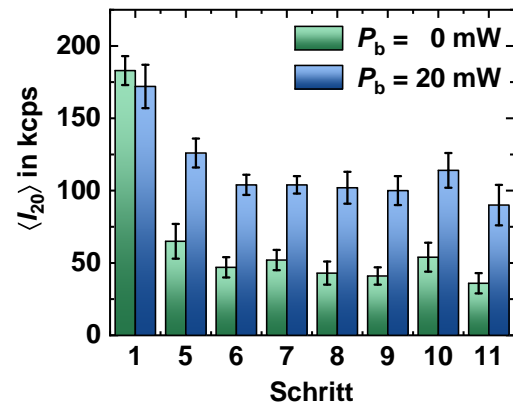
---

<sup>6</sup>Empfehlung aus mündlicher Diskussion mit Prof. Dr. Anke Krüger, Universität Stuttgart.

Alle nasschemischen Behandlungen in Säurebädern werden wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert in Isopropanol beendet. Zunächst ist aus Abbildung 5.20 deutlich zu erkennen, dass nach keinem der auf Schritt 5 folgenden Schritte wieder hohe Zählraten ohne die Notwendigkeit des blauen Stabilisierungslasers erreicht werden können. Im Gegenteil, die Behandlungen in verschiedenen Säurebädern (Schritte 6-9) führen allesamt zu einem signifikant reduzierten Wert für  $\langle I_{20} \rangle$  im Vergleich zu den Werten nach der thermischen Oxidation (Schritt 5). Insbesondere ist auch die mehrmalige Behandlung in Dreisäuremischung nicht in der Lage, die Situation vor der thermischen Oxidation zu reproduzieren.

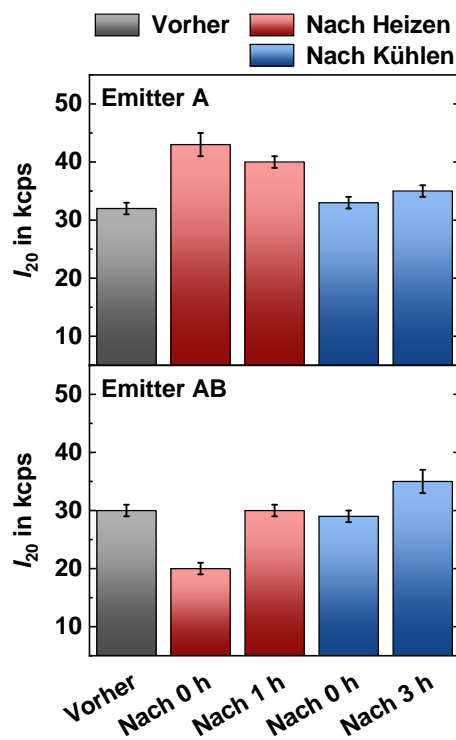
Daher soll in Schritt 10 durch eine erneute thermische Oxidation für 6 h zumindest die Situation in Schritt 5 wiederhergestellt werden, was auch gelingt. Auffällig ist jedoch die Änderung zwischen den Schritten 10 und 11. Obgleich Schritt 11 nur eine weitere thermische Oxidation für 12 h ist, wird ein signifikant schlechterer Wert für  $\langle I_{20} \rangle$  gemessen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Schritten ist, dass bei Schritt 10 die Messungen direkt nach der Oxidation erfolgt sind. Bei Schritt 11 liegen zwischen Abschluss der Oxidation und Beginn der Messungen etwa 96 h. Aus Experimenten zur Oberflächenleitfähigkeit von Diamanten ist bekannt, dass die vollständige Adsorption eines Wasserfilms in etwa demselben Zeitraum stattfindet [347]. Daher

ist es möglich, dass die unterschiedlichen Werte für  $\langle I_{20} \rangle$  in Schritt 10 und 11 dadurch zustande kommen, dass die Diamantoberfläche bei den Messungen zu Schritt 11 bereits vollständig von einem adsorbierten Wasserfilm bedeckt war, bei Schritt 10 jedoch nicht. Wenngleich ein Einfluss eines Wasserfilms bisher nur für H-terminierte Oberflächen eindeutig nachgewiesen werden konnte, könnte ein Wasserfilm abhängig von der konkreten Terminierung ebenfalls Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Diamantoberfläche und damit die Fluoreszenz von oberflächennahen Farbzentren haben. Um dies zu untersuchen wird die Probe nun, im Anschluss an die in Abbildung 5.20 gezeigten Experimente und damit mit einer Terminierung entsprechend der thermischen Oxidation, auf einem Peltier-Element befestigt, wodurch sie während der Spektroskopie *in situ* erhitzt bzw. abgekühlt werden kann. Dazu werden die  $\text{SnV}^-$ -Zentren erneut bei Raumtemperatur vermessen (Vorher), danach wird die gesamte Probe für eine Stunde auf etwa 80 °C bis 100 °C erhitzt, ehe die Heizung abschaltet und die  $\text{SnV}^-$ -Zentren erneut vermessen werden (Nach Heizen - Nach 0 h). Eine Stunde nach dem Abschalten des Peltier-Elements erfolgt eine weitere Messung (Nach Heizen - Nach 1 h). Das Experiment wird wiederholt, diesmal jedoch mit einer Abkühlung der Probe auf etwa 0 °C bis 10 °C und damit unter den Taupunkt. Die Idee dahinter ist, beim Heizen (Kühlen) einen Was-



**Abbildung 5.20:** Entwicklung von  $I_{20}$  gemittelt über die zehn vermessenen  $\text{SnV}^-$ -Zentren für die verschiedenen Behandlungen zur Änderung der Terminierung. Die Bedeutung der Schritte ist dem Haupttext zu entnehmen.

serfilm zu desorbieren (adsorbieren). Auch hier werden die SnV<sup>-</sup>-Zentren direkt nach dem Abschalten des Peltier-Elements (Nach Kühlen - Nach 0 h) und nach drei weiteren Stunden (Nach Kühlen - Nach 3 h) vermessen. Die gemessenen Sättigungsverläufe zeigen jedoch kein kohärentes Verhalten mehr, sondern deutlich unterschiedliche Einflüsse für die verschiedenen SnV<sup>-</sup>-Zentren. Abbildung 5.21 zeigt dies exemplarisch für zwei SnV<sup>-</sup>-Zentren (Emitter A und Emitter AB) unter grüner Anregung.



**Abbildung 5.21:** Einfluss des Heizens und Kühlens der Diamantprobe auf die Zählraten bei  $P = 20\text{mW}$  zweier exemplarischer SnV<sup>-</sup>-Zentren. Es ist insgesamt kein kohärentes Verhalten mehr zu erkennen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Werte für  $I_{20}$  durch das Heizen und Kühlen signifikant beeinflusst werden, jedoch für beide gezeigten SnV<sup>-</sup>-Zentren entgegengesetzt. Damit ist ein externer Einfluss, etwa die Dejustage des Versuchsaufbaus zwischen den Messungen, ausgeschlossen. Sowohl *Sangtawesin et al.* als auch *Stacey et al.* verwenden für die thermische Oxidation einen Ofen der unter reinem Sauerstoff betrieben wird. Denkbar ist, dass die Terminierung durch die thermische Oxidation im Luftofen mit nur etwa 20% Sauerstoffgehalt nicht vollständig ist und das Zusammenspiel aus Wasserfilm und lokaler Terminierung für diese stark unterschiedlichen Auswirkungen verantwortlich ist, wie es in ähnlicher Form bereits für NV-Zentren beobachtet worden ist [352]. Wenngleich eine H-Terminierung auszuschließen ist, so wird auch für Hydroxygruppen in DFT-Simulationen eine leicht negative Elektronenaffinität  $\chi_e$  gefunden [331, 332], die den Ladungszustand der SnV-Zentren in Kombination mit einem Wasserfilm lokal beeinflussen kann.

Letztlich zeigen diese Experimente jedoch, dass bei Messungen an Luft konstante Umgebungsbedingungen wichtig sind, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. So ist denkbar, dass auch eine alleinige

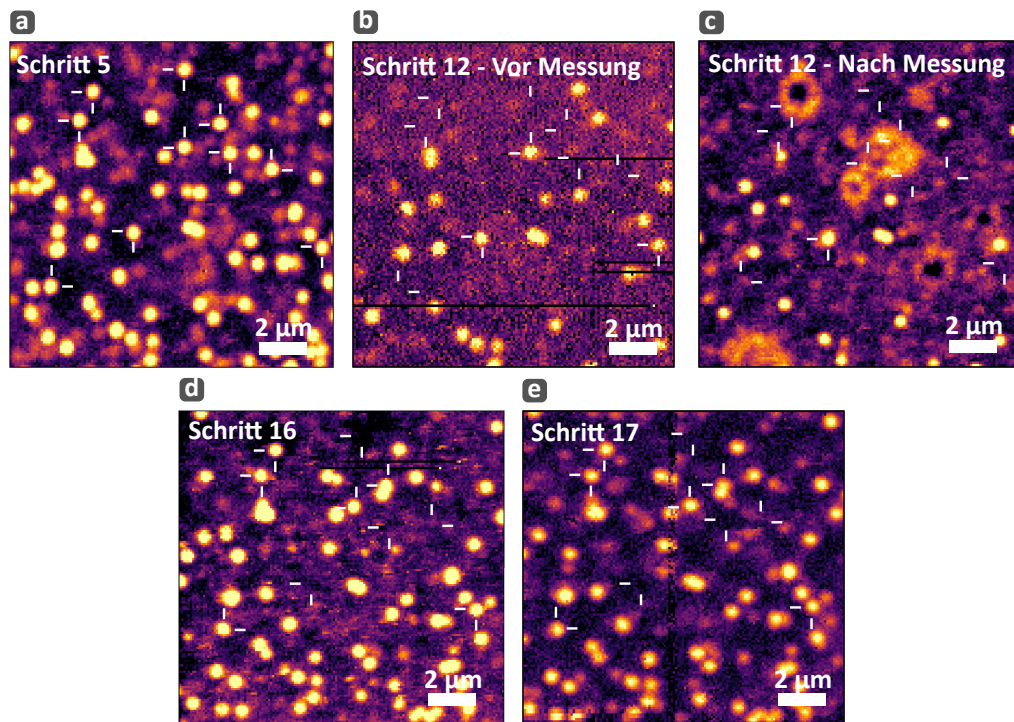
Änderung von Temperatur und Luftfeuchtigkeit im Labor Auswirkungen auf den adsorbierten Wasserfilm und damit die SnV<sup>-</sup>-Zentren hat, da die Proben während den Messungen offen an Luft platziert sind. Auch die Zeit an Luft ist offensichtlich ein wichtiger Faktor: Nach der Oxidation im Luftofen beispielsweise ist davon auszugehen, dass zunächst kein Wasserfilm vorhanden ist. Sobald die Probe jedoch erneut Kontakt zu feuchter Luft hat, wird eine Anlagerung von Wasser aus der Luft stattfinden. Dies führt dann mutmaßlich dazu, dass sich die Fluoreszenzeigenschaften oberflächennaher Farbzentren ändern, in Abhängigkeit des zeitlichen Abstands zwischen Prozessierung und Spektroskopie. So berichten *Cui et al.* in einer Studie zum Einfluss verschiedener Terminierungen auf oberflächennahe NV<sup>-</sup>-Zentren ebenfalls von einer Verringerung der Fluoreszenz über die Zeit nach einer O-Terminierung und argumentieren dabei mit dem möglichen

Einfluss eines sich über mehrere Stunden und Tage aufbauenden Wasserfilms [352]. Gleichzeitig können sie jedoch zeigen, dass eine solche Degradierung mit einer Fluorterminierung (F-Terminierung) nicht auftritt. Messungen an F-terminierten Diamantoberflächen ergeben mit  $\chi_e = 2,56\text{eV}$  einen höheren Wert als etwa für eine durch thermische Oxidation eingeführte O-Terminierung [353]. Damit stellt eine F-Terminierung sinnbildlich eine noch stärkere Potentialbarriere gegen den Abfluss von Elektronen aus dem Diamanten in einen adsorbierten Wasserfilm dar.

Motiviert durch diese Studien führen wir ein letztes Experiment mit dem Ziel einer F-Terminierung durch ein  $\text{CF}_4$ -Plasma durch. Auch ein  $\text{SF}_6$ -Plasma erzeugt nachweislich eine Terminierung mit fluorhaltigen Gruppen, jedoch zeigt in der Studie von *Cui et al.* nur ein  $\text{CF}_4$ -Plasma die gewünschte Wirkung einer von der Zeit zwischen Terminierung und Messung unabhängigen Fluoreszenz der untersuchten  $\text{NV}^-$ -Zentren. Das Plasma muss möglichst ohne Vorspannung gezündet werden, um den durch physikalisches Ätzen eingetragenen Schaden an der Diamantoberfläche zu vermeiden. Mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ionenätzanlage war es jedoch nicht möglich, ein stabiles  $\text{CF}_4$ -Plasma ohne Vorspannung zu zünden. Wir verwenden daher ein Plasma mit konstant geregelter Vorspannung von 50 V, woraus sich eine RF-Leistung von etwa 12 W ergibt. Die ICP-Leistung wird auf 150 W geregelt und ein Fluss von 25 sccm  $\text{CF}_4$  eingestellt. Dieses Plasma wird für 5 min gezündet, während sich die Probe Mai19-C in der Reaktor-kammer befindet.

Abbildung 5.22 (a) zeigt als Referenz die schon in Abbildung 5.6 (a) gezeigte Fluoreszenzkarte, da wir erneut dieselben zehn Emitter charakterisieren wollen. Abbildung 5.6 (b) zeigt denselben Ausschnitt direkt nach der Behandlung der Probe im  $\text{CF}_4$ -Plasma. Es zeigt sich, dass nur noch drei der zehn  $\text{SnV}^-$ -Zentren optisch-aktiv sind. Während der Vermessung dieser verbliebenen  $\text{SnV}^-$ -Zentren bleichen zwei weitere ebenfalls vollständig und können auch mit dem blauen Laser nicht mehr reaktiviert werden. Es sind weiter deutliche Spuren der Bestrahlung der Probe zu sehen. Für diejenigen  $\text{SnV}^-$ -Zentren, die vermessen werden konnten, ergibt sich jedoch erneut dieselbe Photophysik wie vor der ersten Oxidation im Luftofen (Schritt 1): Sie zeigen bei hohen Leistungen nahezu kein Bunching, dafür konsistent Zählraten in Sättigung weit über 150 kcps. Gleichzeitig ist jedoch erneut eine hohe Hintergrundfluoreszenz messbar. Zur Quantifizierung dieser messen wir erneut die Zählrate der Hintergrundfluoreszenz über einen längeren Zeitraum und berechnen daraus Werte für Median und SA. Aus Abbildung 5.23 ist ersichtlich, dass beide Werte nach dem  $\text{CF}_4$ -Plasma (Schritt 12) im Rahmen des statistischen Fehlers ähnliche Werte erreichen wie zu Beginn der gesamten Versuchsreihe (Schritt 1). Es ist anhand dieser Beobachtungen jedoch nicht nachvollziehbar, ob diese Veränderungen durch die Schäden der physikalischen Komponente des Plasmas oder tatsächlich durch eine Terminierung mit Fluor zustande gekommen sind. Die Behandlung im  $\text{CF}_4$ -Plasma mit der hier unvermeidbaren Vorspannung führt damit offenbar nicht zu einer wünschenswerten Funktionalisierung der Oberfläche wie von *Cui et al.* demonstriert. Die Experimente sollten in Zukunft mit einem Plasma vollständig ohne Vorspannung wiederholt werden.



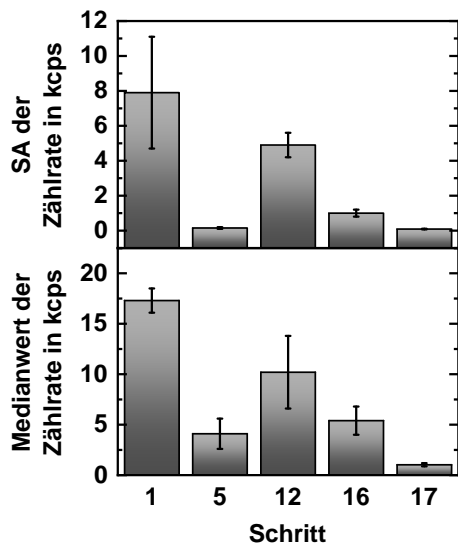


**Abbildung 5.22:** Fluoreszenzкарten in diversen Stadien des Experiments zur Terminierung der Diamantoberfläche mit einem  $\text{CF}_4$ -Plasma. (a) Ausgangslage nach insgesamt 18 h Oxidation (Schritt 5, identisch Abbildung 5.6), (b) direkt nach der Behandlung im  $\text{CF}_4$ -Plasma (Schritt 12) vor den Messungen und (c) nach den Messungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach dem  $\text{CF}_4$ -Plasma die Mehrzahl der untersuchten  $\text{SnV}^-$ -Zentren keine Fluoreszenz mehr zeigt. Erst durch ein erneutes Ausheilen im Vakuumofen und die obligatorische Behandlung in Dreisäuremischung (Schritt 16) (d), gefolgt von einer thermischen Oxidation für 12 h (Schritt 17) (e) kann der ursprüngliche Zustand (Schritt 5) teilweise wiederhergestellt werden, wobei einzelne  $\text{SnV}^-$ -Zentren weiterhin optisch-inaktiv bleiben.

Ein Zurücksetzen der Oberfläche auf den Zustand vor dem  $\text{CF}_4$ -Plasma gestaltet sich schwierig. Eine Behandlung in Lösungsmitteln (je  $2 \times 5$  min in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad bei  $70^\circ\text{C}$ , Schritt 13) bleibt ohne Wirkung, weder die ausgebleichte Hintergrundfluoreszenz noch die gebleichten  $\text{SnV}^-$ -Zentren kehren durch diese Behandlung zurück. Selbiges gilt für eine drauf folgende Behandlung in kaltem Piranha (Schritt 14). Auch eine thermische Oxidation für 12 h (Schritt 15) ist nicht in der Lage, die Fluoreszenz wieder auf den Stand vor dem  $\text{CF}_4$ -Plasma zu bringen, im Widerspruch zu den Ausführungen von *Ciu et al.*. Letzteres zeigt erneut, dass das mit Vorspannung gezündete  $\text{CF}_4$ -Plasma offenbar einen vollständig anderen Effekt auf die Diamantoberfläche hat. Erst ein Ausheilen im Vakuumofen und eine Behandlung in Dreisäuremischung (Schritt 16) vermag die Oberfläche zumindest teilweise wieder zurückzusetzen. Dies ist dadurch erkennbar, dass die charakteristischen Spuren des Ausbleichens verschwinden, vergleiche Abbildung 5.6 (d). Auch die Mehrheit der  $\text{SnV}^-$ -Zentren zeigen nun wieder Fluoreszenz. Obwohl wir annehmen können, dass das Ausheilen im Vakuumofen einem vollständigen Zurücksetzen der Terminierung entspricht und wir daher wieder  $\text{sp}^2$ -Defekte



und daraus folgend eine stark fluktuierende Hintergrundfluoreszenz erhalten müssten, ist sowohl der Median als auch die SA der Zählrate der Hintergrundfluoreszenz jetzt auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau.



**Abbildung 5.23:** Entwicklung von SA und Median der Zählrate nach dem  $\text{CF}_4$ -Plasma (Schritt 12), dem darauffolgenden Ausheilen im Vakuumofen (Schritt 16) und der abschließenden thermischen Oxidation (Schritt 17).

gleichzeitig einen wirksamen Schutz gegen eine mögliche Degradierung der Fluoreszenz der  $\text{SnV}^-$ -Zentren bei der Ausbildung eines Wasserfilms zu bieten. Eine Verbesserung der Emissionseigenschaften im Sinne einer Stabilisierung des negativen Ladungszustands ist damit jedoch nicht zu erwarten.

Dabei muss jedoch beachtet werden, dass durch das mit Vorspannung gezündete  $\text{CF}_4$ -Plasma zum einen ein geringfügiger Abtrag der Diamantoberfläche erfolgt ist, der damit auch einen Teil der Oberflächenvakanzan entfernt haben kann. Zum anderen führt das erneute Ausheilen im Vakuumofen auch erneut zur Graphitisierung der Diamantoberfläche und damit zusammen mit der Behandlung in Dreisäurenmischung ebenfalls zu einem geringfügigen Abtrag, der denselben Effekt hat.

Letztlich können die Werte für die Hintergrundfluoreszenz nach Schritt 5 jedoch nur durch eine abschließende thermische Oxidation wiederhergestellt werden (Schritt 17). Bezüglich der F-Terminierung können die hier gefundenen Ergebnisse aufgrund der verwendeten Vorspannung beim Zünden des  $\text{CF}_4$ -Plasmas nicht mit denen von *Ciu et al.* verglichen werden. Die F-Terminierung könnte jedoch ein wirksames Mittel sein, um die Ausbildung von  $\text{sp}^2$ -Defekten zu vermeiden und

## 5.6 Fazit und Diskussion der Ergebnisse

Dieses Kapitel hat mit der spektroskopischen Untersuchung derjenigen Proben begonnen, die wir durch das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren hergestellt haben. Neben dem erfolgreichen Nachweis einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren können wir bei allen vermessenen Proben eine starke Hintergrundfluoreszenz nachweisen, die eine bleichende, eine persistente und eine fluktuierende Komponente besitzt. Motiviert durch mehrere Studien können wir zeigen, dass die thermische Oxidation im Luftofen bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ein vergleichsweise einfaches und reproduzierbares Mittel ist, um die in den implantierten Bereichen nach dem Ausheilen im Vakuumofen und der obligatorischen Behandlung in Dreisäurenmischung auftretende Hintergrundfluoreszenz nahezu vollständig zu entfernen. Dadurch verbessert sich die Reinheit der Einzelphotonenemission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren für nicht-resonante Anregung bei Raumtemperatur auf bisher nicht erreichte Werte.

Basierend auf den Studien von *Stacey et al.* und *Sangtawesin et al.* haben wir die Hypothe-

se aufgestellt, dass eine unzureichende Terminierung vor der thermischen Oxidation dazu führt, dass sich an Oberflächenvakanzen  $sp^2$ -Defekte ausbilden, deren Existenz eine plausible Erklärung sowohl der fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz als auch der hohen Stabilität des negativen Ladungszustands der SnV-Zentren bei grüner Anregung ist, verbunden mit vergleichsweise hohen Zählraten vor der thermischen Oxidation. Die freien Zustände der  $sp^2$ -Defekte können durch die Einstrahlung des grünen Lasers aufgrund ihrer vermuteten Lage in der Bandlücke effizient besetzt werden, wodurch ein Loch im Valenzband entsteht, das den einfach negativen Ladungszustand des SnV-Zentrums gegenüber des zweifach negativen Ladungszustands stabilisiert, in völliger Analogie zum in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Ladungszyklus. Letztlich führt die ebenfalls mögliche Rekombination an den  $sp^2$ -Defekten zur stark fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz im relevanten Spektralbereich.

Die thermische Oxidation führt eine geordnete O-Terminierung ein, wodurch die Ausbildung von  $sp^2$ -Defekten verhindert wird. Dadurch versiegt einerseits die Quelle der fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz, andererseits muss die Stabilisierung des negativen Ladungszustands jetzt über die Anregung der Doppelvakanzen erfolgen, was einen Stabilisierungslaser höherer Energie voraussetzt. Ohne Einstrahlung des blauen Lasers messen wir daher nach der Oxidation nur noch etwa ein Drittel der Zählrate davor. Durch eine detaillierte Analyse der Photophysik können wir zeigen, dass die Änderungen der Zählrate vor und nach der Oxidation durch eine veränderte Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands gemäß des in Kapitel 3.3.3 aufgestellten Modells beschrieben werden können. Mit anderen Worten ist das SnV-Zentrum nach der Oxidation häufiger im Lagerzustand, also im zweifach negativen Ladungszustand. Dabei zeigt sich jedoch auch, dass die Einstrahlung des blauen Lasers auch bei hohen Leistungen nicht für jeden Emittor zu einer Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands nahe 1 führt. Da der von Görlitz *et al.* beschriebene Ladungszyklus auf Doppelvakanzen beruht, wäre eine Steigerung der Dichte dieser Defekte eine vergleichsweise einfache Möglichkeit, um die Effizienz der Ladungsstabilisierung der SnV-Zentren zu erhöhen. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, haben Lühmann *et al.* simuliert, dass die Konzentration der bei der Ionenimplantation erzeugten Fehlstellen für schwere Elemente höher ist. Zur Steigerung der Dichte an Doppelvakanzen sollte daher die zusätzliche Implantation eines schweren Elements wie etwa Cäsium oder sogar Blei in Gegenwart der SnV-Zentren getestet werden [211]. Mit steigender Defektdichte steigt jedoch auch die Verspannung des Diamantgitters. Außerdem ist durch das erneute Einbringen von Fehlstellen und das obligatorische Ausheilen die Gefahr einer Erhöhung der Dichte an NV-Zentren gegeben. Um dem entgegenzuwirken, können die Diamanten länger und/oder bei höheren Temperaturen ausgeheilt werden. Lühmann *et al.* zeigen in derselben Studie, dass das Ausheilen bei 1500 °C im Vergleich zu lediglich 1200 °C zu einer signifikanten Abnahme der Konzentration an NV-Zentren führt [211]. Für Doppelvakanzen wird hingegen eine Stabilität auch bei diesen Temperaturen erwartet [190]. Wenn die Dichte der NV-Zentren trotz des Ausheilens bei erhöhten Temperaturen weiter steigt, kann eine Passivierung der NV-Zentren durch Wasserstoff die Motivation einer weiteren Versuchsreihe sein: In einer entsprechenden Studie wird berichtet, dass das Behandeln eines Diamanten

in einem Wasserstoffplasma dazu führt, dass die Fluoreszenz von NV-Zentren nachhaltig verschwindet [354]. Dies sei nicht ausschließlich auf eine H-Terminierung der Oberfläche zurückzuführen [211], sondern auf die Diffusion von Wasserstoff in den Diamanten und die dabei erfolgende Umwandlung von NV-Zentren in NVH-Defekte. Dabei lagern sich die Wasserstoffatome im Diamantgitter an die NV-Zentren, wodurch der Defekt effektiv kein NV-Zentrum mehr darstellt und somit auch keine Fluoreszenz im relevanten Spektralbereich erzeugt. Allerdings ist bisher unklar, wie sich eine derart erhöhte Wasserstoffkonzentration auf die  $\text{SnV}^-$ -Zentren auswirkt.

Letztlich basiert die in diesem Kapitel aufgestellte Hypothese lediglich auf Indizien, da eine umfangreiche Analyse der Diamantoberfläche vor und nach der Oxidation mit ähnlichen Methoden wie in den Studien von *Stacey et al.* und *Sangtawesin et al.* weit über die Möglichkeiten dieser Arbeit hinaus geht. Zur endgültigen Verifikation sollte eine solche Analyse jedoch mittelfristig ebenfalls priorisiert werden.

In den Folgeexperimente zur Untersuchung des Einflusses der Säurebäder auf die Terminierung der Diamantoberfläche haben wir keine signifikanten Auswirkungen auf die Emission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren festgestellt. Wir können jedoch beobachten, dass die erreichbaren Zählraten für dieselben  $\text{SnV}^-$ -Zentren generell Schwankungen unterliegen, die möglicherweise mit der Präsenz eines adsorbierten Wasserfilms auf der Diamantoberfläche in Verbindung gebracht werden können. Da eine geordnete O-Terminierung, wie sie die thermische Oxidation im Luftofen einführt, einen wirksamen Schutz gegen den Einfluss eines solchen Wasserfilms bieten sollte, kann einerseits die Vermutung aufgestellt werden, dass die thermische Oxidation im Luftofen nicht vollständig ist. Ein Indiz für diese Annahme ist, dass bei der zuerst untersuchten Probe Nov19-E eine in fünf Schritte aufgeteilte thermische Oxidation von insgesamt 12 h bei 450 °C zu besseren Ergebnissen geführt hat als eine einmalige Oxidation für 12 h bei der Probe Mai19-C. Eine mögliche Erklärung ist die für Probe Nov19-E zwangsläufig geschehene Belüftung des Ofens zwischen den einzelnen kurzen Oxidationsschritten. Daher sollten diese Experimente erneut entweder in einem aktiv belüfteten Luftofen oder gar in einer reinen Sauerstoffatmosphäre wiederholt werden.

Andererseits ist vorstellbar, dass auch eine perfekte O-Terminierung keinen wirksamen Langzeitschutz gegen den Einfluss eines adsorbierten Wasserfilms bietet. Dafür sprechen sowohl die Experimente von *Cui et al.* als auch die in diesem Kapitel gemachten Beobachtungen. Basierend auf Studien von *Cui et al.* haben wir daher einen Versuch zur Herstellung einer F-Terminierung unternommen. Die dazu durchgeführte Behandlung der Probe Mai19-C in einem  $\text{CF}_4$ -Plasma liefert jedoch keine vorteilhafte Funktionalisierung der Oberfläche. Dies ist höchstwahrscheinlich ebenfalls auf das notwendige Anlegen einer Vorspannung zurückzuführen, die die Ergebnisse nicht mit denen der Studie von *Cui et al.* vergleichbar macht. Das Zurücksetzen der Oberfläche nach der versuchten F-Terminierung gelingt teilweise durch ein erneutes Ausheilen im Vakuumofen, gefolgt von einer Behandlung in Dreisäuremischung. Allerdings kann die Hintergrundfluoreszenz damit nicht erneut auf das Niveau vor den Experimenten zur thermischen Oxidation gebracht werden, was zunächst gegen die Hypothese der  $\text{sp}^2$ -Defekte spricht. Der zusätzliche Abtrag der Diamantoberfläche sowohl im  $\text{CF}_4$ -Plasma als auch durch die Graphiti-

sierung im Vakuumofen kann jedoch einen Teil der Oberflächenvakanzen entfernen, was die verringerte, aber nicht vollständig verschwundene fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz zu diesem Zeitpunkt erklärt.

Letztlich ist es jedoch für viele Anwendungen ohnehin notwendig, Experimente bei kryogenen Temperaturen und damit in Vakuum oder in Heliumatmosphäre zu betreiben, so dass beispielsweise ein adsorbierter Wasserfilm keine Rolle mehr spielen sollte. Jedoch bleibt auch in diesem Fall die Frage nach der idealen Terminierung und der Wechselwirkung mit möglichen Oberflächendefekten offen. Wie auch bei NV<sup>-</sup>-Zentren kann eine fluktuierende Ladungsumgebung sowohl die Kohärenzzeiten limitierten als auch durch spektrale Diffusion die Ununterscheidbarkeit von emittierten Photonen empfindlich verringern. Umgekehrt können systematische Messungen dieser Limitierungen für verschiedene Oberflächenbehandlungen ein wichtiger Schritt sein, um die hier aufgestellten Hypothesen zu überprüfen und letztlich die ideale Oberflächenbehandlung zur langfristigen Stabilisierung der Emission der SnV<sup>-</sup>-Zentren auch an Luft zu finden.

Abschließend sei an dieser Stelle angemerkt, dass die in diesem Kapitel durchgeführten Experimente eindeutig zeigen, dass die verschiedenen chemischen und thermischen Behandlungen der Diamanten, die routinemäßig im Rahmen der Probenpräparation durchgeführt werden, einen erheblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der SnV<sup>-</sup>-Zentren haben können, bis hin zu ihrer vollständigen optischen Inaktivierung, etwa nach dem CF<sub>4</sub>-Plasma. Insbesondere Letzteres ist ein häufig zu beobachtendes Phänomen bei Experimenten mit oberflächennahen Farbzentren. Selbiges gilt für die Degradierung der Emissionseigenschaften von Farbzentren in ein und derselben Probe über einen längeren Zeitraum der Lagerung an Luft. Der Zustand der Diamantoberfläche im Sinne einer präzisen Angabe zumindest der letzten, vor den Experimenten erfolgten Oberflächenbehandlung ist daher eine Information, die nur selten in Publikationen oder auch in internen Forschungsergebnissen angegeben wird. Um ein vollumfängliches Bild der experimentellen Situation zu bekommen, ist dieses Wissen jedoch essentiell und sollte daher immer mit protokolliert und ggf. auch publiziert werden.

## 6 | Implementierung einer optischen Antenne für SnV-Zentren in Diamant

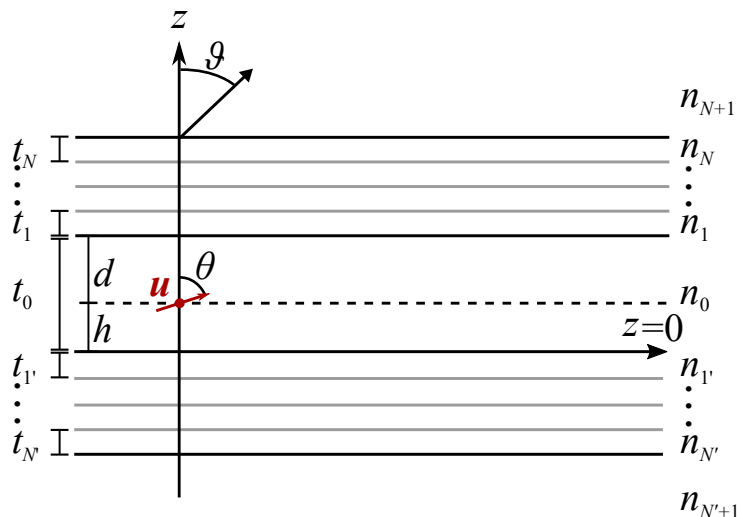
Eines der wichtigsten Ergebnisse des letzten Kapitels ist bisher noch nicht näher diskutiert worden: Der gefundene und durchaus plausible Wert für das Produkt aus Sammeleffizienz und Detektionseffizienz  $\langle \eta \cdot \chi \rangle \approx 2\%$  bestätigt zusammen mit dem unabhängig abgeschätzten Wert für  $\chi$ , dass die Sammeleffizienz für SnV<sup>-</sup>-Zentren in diesem Fall nur etwa 2 % bis 3 % beträgt. Die in Kapitel 1 skizzierte Laborsituation einer plan-polierten Diamantoberfläche stellt damit nachweislich keine effiziente Schnittstelle dar, womit die Kernmotivation dieser Arbeit experimentell demonstriert worden ist. In Kapitel 1 haben wir bereits einige Möglichkeiten zur Erhöhung der Sammeleffizienz für Farbzentren in Diamant diskutiert. Viele dieser Ansätze setzen jedoch die Fabrikation vergleichsweise aufwändiger nanophotonischer Strukturen voraus, oftmals gar einer separaten Struktur pro Emitter. Alternativ haben wir daher das Design einer optischen Antenne vorgestellt, die aufgrund ihres planaren Aufbaus für eine Vielzahl von Emittlern in derselben Probe eine verbesserte Auskopplung der Photonen zusammen mit einer Erhöhung der spontanen Emissionsrate bewirken kann. Um die Kopplung eines Farbzentrums an eine planare optische Antenne modellieren zu können, werden wir im folgenden Abschnitt zunächst ein theoretisches Modell zur Berechnung der räumlichen und zeitlichen Emissionscharakteristik eines elektrischen Dipols in einem beliebigen Schichtsystem skizzieren. Damit berechnen wir die theoretischen Werte für die Sammeleffizienz  $\eta$ , den Sammelfaktor  $\xi$  und den Purcell-Faktor  $1 + F$  für die in Kapitel 1 skizzierte Laborsituation des Aufsammelns aus einem unstrukturierten Diamanten. Darauf aufbauend erklären wir die Funktionsweise der optischen Antenne im Detail, wodurch wir diejenigen Parameter identifiziert können, die die Leistungsfähigkeit des Designs entscheidend beeinflussen. Nach einer umfangreichen Diskussion möglicher Optimierungen und Erweiterungsmöglichkeiten folgt der experimentelle Teil des Kapitels, zu Beginn dessen zunächst die Fabrikation und Charakterisierung der benötigten Dünnschichten erläutert wird. Es folgen mehrere Versuche zur experimentellen Implementierung der optischen Antenne. Dabei werden wir erneut feststellen, wie wichtig die Terminierung der Diamantoberfläche ist. Abgeschlossen wird das Kapitel durch ein umfangreiches Fazit und einen Ausblick auf mögliche Folgeexperimente.

## 6.1 Theoretische Implementierung

Die gesamte Herleitung des in diesem Abschnitt vorgestellten Modells ist in der Masterarbeit „Theoretische und praktische Implementierung nanophotonischer Strukturen in Diamant“ enthalten, die 2016 der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II der Universität des Saarlandes vorgelegt wurde [145]. Der entsprechende Quellcode, der das theoretische Modell zur Berechnung der Dipolstrahlung in einem beliebigen Schichtsystem in Python implementiert, ist öffentlich verfügbar [355]. Die in den Abschnitten 6.1.3 und 6.1.4 geschilderte Beschreibung der Funktionsweise und Optimierung des Designs der optischen Antenne ist teilweise bereits publiziert worden [106].

### 6.1.1 Modellierung der Dipolemission in einem Schichtsystem

In Kapitel 2 haben wir die Auswirkungen einer inhomogenen dielektrischen Umgebung auf die zeitliche Emissionscharakteristik eines elektrischen Dipolübergangs besprochen. Dabei haben wir ausgehend von einer quantenmechanischen Betrachtung mit Gleichung (2.8) eine Brücke hin zur klassischen Elektrodynamik schlagen können, sodass  $\xi$ ,  $\eta$  und  $1 + F$  als Verhältnisse klassischer Leistungen berechnet werden können. Auch die räumliche Emissionscharakteristik lässt sich vollständig unter Verwendung klassischer Elektrodynamik berechnen. Während für geometrisch komplexe dielektrische Umgebungen oftmals keine geschlossenen Lösungen mehr gefunden werden können, lassen sich für die emittierte Leistung eines Dipols in einem planaren Schichtsystem geschlossene analytische Ausdrücke herleiten.



**Abbildung 6.1:** Allgemeine Skizze des implementierten planaren Schichtsystems, das im weiteren Verlauf betrachtet wird: Der elektrische Dipol mit Orientierung  $\mathbf{u}$  ist im Wirtsmedium mit Brechungsindex  $n_0$  und Dicke  $t_0$  in einer Höhe  $h$  über einem unteren Schichtsystem aus  $N'$  Schichten platziert. Oberhalb des Wirtsmediums schließt sich ebenfalls ein Schichtsystem mit  $N$  Schichten an. Das gesamte System wird finalisiert mit zwei unendlich weit in positive und negative  $z$ -Richtung ausgedehnten Halbräumen, wobei die Sammeloptik im Folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit im oberen Halbraum platziert wird.

Abbildung 6.1 skizziert das für diese Herleitung angenommene System in seiner allgemeinsten Form: Der Dipol mit Orientierung  $\mathbf{u}$  sitzt im Wirtsmedium mit Brechungsindex  $n_0$  und Dicke  $t_0$  im Abstand  $h$  auf einem Stapel mit  $N'$  Schichten. Jeder Schicht dieses Stapels wird ein Brechungsindex  $n_{i'}$  und eine Schichtdicke  $t_{i'}$  mit  $i' \in \{1', \dots, N'\}$  zugeordnet. Am Ende dieses Stapels schließt sich ein unendlich ausgedehnter Halbraum mit Brechungsindex  $n_{N'+1}$  an. Analog dazu ist der Stapel oberhalb des Wirtsmediums definiert, mit Brechungsindizes  $n_i$ , Schichtdicken  $t_i$  mit  $i \in \{1, \dots, N\}$  und unendlich ausgedehntem oberem Halbraum mit Brechungsindex  $n_{N+1}$ . Für die Brechungsindizes der Stapel gilt  $n_i, n_{i'} \in \mathbb{C}$ . Dabei gilt die positive Vorzeichenkonvention mit  $n = \text{Re}(n) + i \cdot \text{Im}(n)$ , Absorption wird folglich durch  $\text{Im}(n) > 0$  beschrieben. Für das Wirtsmaterial und die Halbräume gilt  $n_0, n_{N+1}, n_{N'+1} \in \mathbb{R}$ . Im Kontext einer Implantationstiefe der Farbzentren definieren wir zusätzlich die Tiefe des Dipols im Wirtsmedium als  $d = t_0 - h$ .

Wir wählen das Koordinatensystem so, dass die  $z$ -Achse senkrecht auf den Schichten steht und damit wie in Kapitel 3.3 definiert auch senkrecht auf der Diamantoberfläche. Obwohl das Schichtsystem rotationssymmetrisch um die  $z$ -Achse ist, ist das Modell vollständig dreidimensional aufgestellt, da der Dipol die Rotationssymmetrie bricht. Die Orientierung des Dipols ist über den Polarwinkel  $\theta$  und prinzipiell auch den Azimutalwinkel  $\phi$  definiert, wobei letzterer jedoch ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf  $\phi = 0^\circ$  festgelegt wird. Wir möchten nun einen geschlossenen Ausdruck für den Anteil der abgestrahlten Leistung des Dipols herleiten, der die beiden Halbräume erreicht, in Abhängigkeit des polaren und azimutalen Emissionswinkels  $\vartheta$  und  $\varphi$ . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit definieren wir den oberen Halbraum als denjenigen, in dem die Sammeloptik mit einer definierten NA platziert wird. Damit definiert der Brechungsindex des oberen Halbraums  $n_{N+1}$  auch das betrachtete Immersionsmedium. Wie bereits zu Beginn des Kapitels angemerkt wurde, ist die vollständige Herleitung in [145] zu finden, sodass wir selbige an dieser Stelle nur in Kürze skizzieren möchten.

Zur effizienten Berechnung des Systems in Abbildung 6.1 wird die Strahlung des Dipols in ebene Wellen zerlegt (engl. *plane wave expansion*). Mathematisch entspricht diese sog. Raumfrequenzdarstellung (engl. *angular spectrum representation*) einer Fourier-Transformation der Dipolstrahlung. Diese Zerlegung benötigt eine Raumachse, bezüglich derer die Richtung der Propagation der ebenen Wellen definiert wird. Aufgrund der Definition des Systems wählen wir dazu die  $z$ -Achse. Das elektrische Feld des Dipols lässt sich dann als eine Superposition ebener Wellen darstellen, die sich in positive und negative  $z$ -Richtung ausbreiten.

$$\begin{aligned}
 E(x, y, z) = & \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}_+(k_x, k_y) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} dk_x dk_y \\
 & + \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}_-(k_x, k_y) e^{i(k_x x + k_y y - k_z z)} dk_x dk_y
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Die  $z$ -Komponente  $k_z$  definiert die Richtung der ebenen Wellen durch Verwendung der Beziehung  $k_z^2 = k^2 - k_{\parallel}^2$  mit  $k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Über die Fresnel-Gleichungen können die Koeffizienten für die Transmission und Reflexion an einem Übergang zwischen zwei Medien für

jede einzelne ebene Welle der Zerlegung bestimmt werden. Für mehrere Schichten lassen sich über die Transfermatrixmethode sogenannte generalisierte Fresnel-Koeffizienten berechnen. Damit kann für jede ebene Welle der Dipolstrahlung die jeweilige Transmission und Reflexion an den beiden Schichtsystemen ober- und unterhalb des Wirtsmediums berechnet werden. Aus den transmittierten Feldern, die den oberen Halbraum erreichen, können wir in einem weiteren Schritt das Fernfeld in asymptotischer Näherung berechnen. Die numerische Integration des Fernfelds ermöglicht letztlich die Berechnung der in den oberen Halbraum abgestrahlten Leistung des Dipols pro Raumwinkel:

$$\frac{dP_{s,FF}}{d\Omega} =: P_{s,FF} \cdot D(\vartheta, \varphi) \quad (6.2)$$

Hierin ist  $P_{s,FF}$  die abgestrahlte Leistung des Dipols, die das Fernfeld des oberen Halbraums erreicht. Aufgrund der üblicherweise gegebenen Rotationssymmetrie der Sammeloptik ist es sinnvoll, die Integration über  $\varphi$  direkt durchzuführen:

$$\frac{dP_{s,FF}}{d\vartheta} = P_{s,FF} \cdot \underbrace{\oint D(\vartheta, \varphi) d\varphi}_{=: F(\vartheta)} \quad (6.3)$$

Die weitere Integration über  $\vartheta$  bis zum über  $NA = n_{N+1} \cdot \sin(\vartheta_{NA})$  definierten Grenzwinkel  $\vartheta_{NA}$  ermöglicht uns die Berechnung von  $P_{NA}$ , also der Leistung, die von der Sammeloptik aufgesammelt werden kann. Damit können wir bereits den Sammelfaktor  $\xi$  berechnen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitel bezeichnen wir  $D(\vartheta, \varphi)$  und  $F(\vartheta)$  gleichbedeutend als Richtfaktoren oder Fernfelder.

Gleichzeitig können wir aus den reflektierten Feldern die Streufelder am Ort des Dipols entsprechend Gleichung (2.7) bestimmen, wodurch die insgesamt abgestrahlte Leistung  $P_s$  berechnet werden kann. Über den gefundenen Zusammenhang zwischen Raten und Leistungen (2.8) können wir damit letztlich den Purcell-Faktor  $1 + F$  und die Sammeleffizienz  $\eta$  als Verhältnis der entsprechenden Leistungen berechnen.

Eine wichtige Folgeerkenntnis der Zerlegung nach ebenen Wellen ist, dass  $k_z$  auch komplexe Werte annehmen kann. Für  $k_{||} > k = k_0 \cdot n_0$  erhalten wir keine in  $z$ -Richtung propagierenden ebenen Wellen mehr, sondern evaneszente Felder, die wir als das Nahfeld des Dipols identifizieren können.

$$k_z = \begin{cases} \sqrt{k^2 - k_{||}^2} & k^2 \geq k_{||}^2 \\ i\sqrt{k_{||}^2 - k^2} & k^2 < k_{||}^2 \end{cases} \quad (6.4)$$

Durch Nahfeldkopplung, beispielsweise der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Fluoreszenzlöschung an Metallen, können diese evaneszenten Anteile der Raumfrequenzdarstellung einen wesentlichen Beitrag zu  $P_s$  und damit  $1 + F$  liefern, ohne jedoch zu  $P_{NA}$  beizutragen. Mit diesen Vorüberlegungen können wir abschließend die Integration der Felder (6.1) ausführen, die zur Berechnung von  $P_s$  gemäß Gleichung (2.7) benötigt wird. Durch eine Koordinatentransformation kann die Integration über  $k_x$  und  $k_y$  in eine einzige Integra-



tion über  $k_{||}$  vereinfacht werden. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 P_s &= P_s^0 + \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_{\text{st}}(\mathbf{r}_0)\} \\
 &= P_s^0 + \int_0^\infty p(k_{||}) dk_{||} \\
 &= P_s^0 + \underbrace{\int_0^{k_0 n_0} p(k_{||}) dk_{||}}_{\text{(I)}} + \underbrace{\int_{k_0 n_0}^\infty p(k_{||}) dk_{||}}_{\text{(II)}}
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Die Separation erlaubt die graphische Darstellung des Integrand  $p(k_{||})$ , den wir als Raumfrequenzspektrum der Dipolstrahlung bezeichnen. Aus diesem Spektrum kann die Stärke der Kopplung des Dipols an einzelne Raumfrequenzen  $k_{||}$  in der jeweiligen dielektrischen Umgebung abgelesen werden. Der erste Summand  $P_s^0$  in Gleichung (6.5) beschreibt die emittierte Leistung des Dipols in einer homogenen dielektrischen Umgebung. In einer inhomogenen Umgebung liefern zusätzlich die beiden Terme (I) und (II) einen Beitrag zu  $P_s$ : Ersterer beschreibt die Änderung der LDOS für diejenigen Anteile der Raumfrequenzdarstellung mit reellem  $k_z$ , entsprechend der in z-Richtung propagierenden ebenen Wellen der Dipolstrahlung. Term (II) beschreibt hingegen die Anteile mit imaginärem  $k_z$ , die in z-Richtung evaneszent sind und die wir daher mit dem Nahfeld des Dipols identifizieren.

Anstelle von  $k_{||}$  als Parameter verwenden wir im weiteren Verlauf den in der Wellenleitoptik geläufigen effektiven Index  $n_{\text{eff}} = k_{||}/k_0$ , sodass wir  $p(n_{\text{eff}})$  statt  $p(k_{||})$  betrachten. Zusätzlich wird in der konkreten Implementierung  $p(n_{\text{eff}})$  weiter aufgeteilt in s- und p-polarisierte Anteile der Dipolstrahlung bezüglich der Einfallsebene, die vom Flächennormalvektor der Schichtsysteme (hier  $\mathbf{e}_z$ ) und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  aufgespannt wird, da nur so die Transfermatrixmethode, deren Fundament die polarisationsabhängigen Fresnel-Gleichungen sind, angewandt werden kann.

Auf dem hier kurz skizzierten Modell basieren alle in diesem Kapitel gezeigten theoretischen Ergebnisse. Bevor wir damit das Design der optischen Antenne diskutieren und optimieren, möchten wir im nächsten Abschnitt zunächst auf die eigentliche Ausgangslage eingehen, was auf die in den vorherigen Kapiteln bereits häufig angesprochene Berechnung von  $\xi$ ,  $\eta$  und  $1+F$  für ein  $\text{SnV}^-$ -Zentrum unterhalb einer plan-polierten Diamantoberfläche hinausläuft.

## 6.1.2 Ausgangslage

### Emissionscharakteristik aus dicken Diamantschichten

Mit der aus Kapitel 3.3 bekannten Orientierung des Emissionsdipols der G4V-Zentren können wir  $\xi$ ,  $\eta$  und  $1+F$  für jedes planare System berechnen, das wie im vorherigen Abschnitt definiert beschrieben werden kann. Wir beginnen mit der denkbar einfachsten Situation eines  $\text{SnV}^-$ -Zentrums unterhalb einer plan-polierten Diamantoberfläche. Die Berechnung erfolgt über das soeben eingeführte Modell, das auf der Zerlegung der Dipolstrahlung in ebene Wellen beruht.

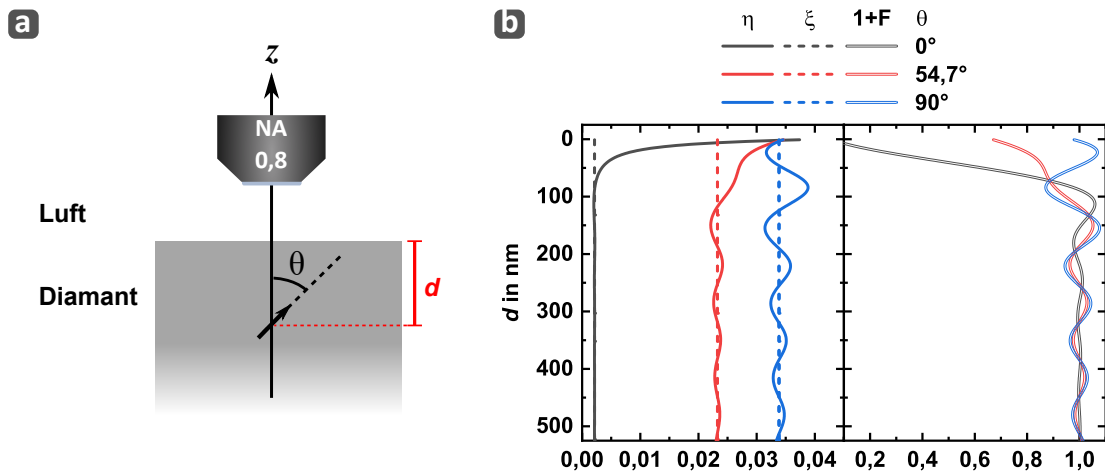
Bereits die einmalige Reflexion einer ebenen Welle am Übergang zwischen zwei Medien kann zu stationären Streufeldern am Ort des Dipols führen, bis hin zu stehenden Wellen in einem Resonator. Ein planparallel polierter Diamant kann daher bereits als Fabry-Pérot-Resonator mit sehr geringer Finesse verstanden werden. Im Modell nehmen wir implizit eine perfekte zeitliche Kohärenz der ebenen Wellen an, was auch in einem Diamanten beliebiger Dicke zu zeitlich unbegrenzt stabilen Interferenzen führen würde, die ähnlich zu einem Resonator die LDOS erhöhen oder erniedrigen können. Diese Annahme ist jedoch für die Emission von Farbzentren bei Raumtemperatur haltlos. In erster Näherung können wir die zeitliche Kohärenzlänge eines Lichtfeldes mit einer spektralen Linienformfunktion entsprechend einer Lorentz-Funktion und spektraler Breite  $\Delta\lambda$  bei der Zentralwellenlänge  $\lambda$  über

$$l_{\text{coh}} = \frac{\lambda^2}{n\pi\Delta\lambda}$$

abgeschätzt [356]. Für G4V-Zentren mit einer Linienbreite von etwa 6 nm und einer ZPL im sichtbaren Spektralbereich ergeben sich Kohärenzlängen in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$ . Diamanten mit einer Dicke von mehreren 100  $\mu\text{m}$  müssen somit als einseitig unendlich dick modelliert werden. Bei dünnen Diamantplättchen oder gar den in Kapitel 4 beschriebenen Membranen mit einer Dicke unterhalb von typischerweise einigen 10  $\mu\text{m}$  sollte jedoch stets ein vollständiges Modell angenommen werden, sprich eine endlich dicke und an beiden Seiten von Luft umgebene Diamantschicht, da die Kohärenzlänge keine scharfe Grenze darstellt und auch bei Gangunterschieden oberhalb der Kohärenzlänge noch Interferenzeffekte mit endlicher Sichtbarkeit beobachtet werden können. So werden bei spektroskopischen Untersuchungen von Diamantplättchen mit Dicken unterhalb von etwa 30  $\mu\text{m}$  regelmäßig Modulationen der gemessenen Emissionsspektren beobachtet, die sich auf Dünnschichtinterferenz zurückführen lassen, wenngleich mit einer nur geringen Sichtbarkeit von wenigen Prozent.

Im Folgenden nehmen wir daher als einfachsten Fall einen Diamanten an, der den gesamten unteren Halbraum mit  $z < 0$  ausfüllt, wie in Abbildung 6.2 (a) skizziert ist. Experimentell entspricht diese Situation der Spektroskopie an Farbzentren in einem Diamanten mit einer Dicke weit über 10  $\mu\text{m}$ . Den Brechungsindex von Luft nähern wir dafür für das gesamte Kapitel mit  $n_{\text{Luft}} = 1$ , für Diamant verwenden wir die von E6 spezifizierten Sellmeier-Koeffizienten [183]. Die Berechnungen werden für  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  ausgeführt, für den Diamanten gilt daher  $n_0 = 2,415$ . Der das SnV<sup>-</sup>-Zentrum beschreibende Dipol wird in einer entsprechenden Tiefe  $d$  unter der Diamantoberfläche platziert und mit drei verschiedenen Orientierungen entsprechend  $\theta = 0^\circ$ ,  $54,7^\circ$  und  $90^\circ$  berechnet. Formal gilt daher im Bild der Skizze in Abbildung 6.9  $n_1 = 1,0$ ,  $n_1' = n_0$  und  $t_0 > d$ .

Abbildung 6.2 (b) zeigt  $\xi$ ,  $\eta$  und  $1 + F$  in Abhängigkeit von  $d$ . Auffällig ist zunächst, dass  $\xi$  keine und  $\eta$  eine oszillatorische Abhängigkeit von der Tiefe zeigt. Für  $d \gg \lambda_0$  konvergiert  $\eta$  gegen  $\xi$ . Für den parallel zur Grenzfläche orientierten Dipol ( $\theta = 90^\circ$ ) ergibt sich einerseits der höchste Wert für  $\xi$ , andererseits auch die stärkste Sichtbarkeit der Oszillationen von  $\eta$ . Ersteres lässt sich damit erklären, dass ein elektrischer Dipol den Großteil seiner Leistung senkrecht zur Dipolachse abstrahlt. Der Anteil der Dipolstrahlung, der die Diamant-Luft-Grenzfläche in einem Winkel kleiner dem kritischen Winkel trifft



**Abbildung 6.2:** (a) Skizze der untersuchten Situation, die typisch für die spektroskopische Untersuchung von Farbzentren in Diamant ist. Das als elektrischer Dipol beschriebene Farbzentrum mit Emissionswellenlänge  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  sitzt in einer definierten Tiefe  $d$  unterhalb der Oberfläche des als unendlich dick angenommenen Diamanten. (b) Darstellung der Abhängigkeit von Purcell-Faktor  $1 + F$ , Sammeleffizienz  $\eta$  und Sammelfaktor  $\xi$  von der Tiefe  $d$  des Dipols unterhalb der Grenzfläche zu Luft. Weitere Erläuterungen im Haupttext.

und dann zumindest anteilig transmittiert und aufgesammelt werden kann, ist daher für  $\theta = 90^\circ$  am größten und für  $\theta = 0^\circ$  am geringsten.

Die Oszillationen in  $\eta$  lassen sich mit Blick auf  $1 + F$  erklären: Hier ist klar zu erkennen, dass beide sich gegenläufig verhalten. Wenn  $1 + F$  erniedrigt ist, ist  $\eta$  erhöht. Eine genauere Betrachtung dieser Situation zeigt, dass die direkt vom Dipol in Richtung des oberen Halbraums emittierte Strahlungsleistung unabhängig von der Tiefe ist, was damit auch für  $P_{\text{NA}}$  und  $\xi$  gilt. Die Oszillationen für  $1 + F$  kommen allein dadurch zustande, dass die direkt vom Dipol in Richtung des unteren Halbraums emittierte Strahlung mit derjenigen interferiert, die der Dipol in Richtung des oberen Halbraums emittiert und die dann an der Diamant-Luft-Grenzfläche reflektiert wird. Für feste Abstände des Dipols zur Grenzfläche stellt sich am Ort des Dipols daher ein Knoten oder ein Bauch in der elektrischen Feldstärke ein, was die LDOS und damit  $1 + F$  erhöht oder erniedrigt. Die LDOS wird jedoch nur für diejenigen Zerfallskanäle beeinflusst, die der Kopplung an räumliche Moden entsprechen, die in Richtung des unteren Halbraums propagieren. Die Oszillation von  $1 + F$  bewirkt daher einzig eine tiefenabhängige Variation der in den unteren Halbraum und damit in Richtung des Diamanten abgestrahlten Leistung. Wird die Tiefe nun so gewählt, dass die in Richtung des unteren Halbraums abgestrahlte Leistung verringert ist, bedeutet das im Bild der Einzelphotonenemission, dass die Emissionswahrscheinlichkeit in Richtung des unteren Halbraums vermindert ist. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Photon in Richtung des oberen Halbraums emittiert wird, was sich in einer Erhöhung von  $\eta$  widerspiegelt.

Als zweite Besonderheit fällt auf, dass der senkrecht zur Grenzfläche orientierte Dipol ( $\theta = 0^\circ$ ) eine starke Verminderung von  $1 + F$  für  $d < 100\text{nm}$  erfährt, was für den parallelen Dipol ( $\theta = 90^\circ$ ) nicht der Fall ist. Zur Interpretation dieses Einbruchs betrachten

wir die in Richtung des oberen Halbraums abgestrahlten Anteile der Dipolstrahlung: Für einen Dipol tief im Diamanten sind alle ebenen Wellen mit  $n_{\text{eff}} \leq n_0$  propagationsfähig, da dies näherungsweise einer homogenen Umgebung entspricht. Für den hypothetischen Fall eines Dipols exakt auf der Diamant-Luft-Grenzfläche bedeutet eine Abstrahlung in Richtung des oberen Halbraums eine Abstrahlung in ein Medium mit  $n = 1,0$ . Moden mit  $n_{\text{eff}} \leq 1,0$  gehören damit weiterhin zu den Anteilen der Raumfrequenzdarstellung mit reellem  $k_z$  und sind damit weiter propagationsfähig. Moden mit  $n_{\text{eff}} > 1,0$  sind mit imaginärem  $k_z$  jedoch im oberen Halbraum evaneszent und leisten daher keinen Beitrag zur abgestrahlten Leistung des Dipols. Dies reduziert effektiv die LDOS des Dipols bezüglich der in Richtung des oberen Halbraums abgestrahlten Leistung. Insbesondere für den senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol ist dieser Effekt am stärksten zu beobachten, da hier aufgrund der Dipolcharakteristik das Maximum der Abstrahlung in Moden mit  $n_{\text{eff}} > 1,0$  erfolgen würde, deren LDOS jedoch in Folge der Nähe zum optisch dünneren Medium stark reduziert ist. Da jedoch in allen Fällen nur diejenigen Anteile der Raumfrequenzdarstellung betroffen sind, für die  $n_{\text{eff}} > 1,0$  gilt, wird  $P_{\text{NA}}$  und damit  $\xi$  davon nicht beeinflusst, da ohnehin nur die Anteile mit  $n_{\text{eff}} < 1,0$  den oberen Halbraum erreichen können und dies unabhängig von der Tiefe des Dipols unter der Grenzfläche auch geschieht. Eine alternative Beschreibung ist, dass der im optisch dichteren Medium platzierte Dipol mit steigender Nähe zum optisch dünneren Medium einen geringeren effektiven Index erfährt, was gemäß Gleichung (2.6) zu einer Verringerung seiner Zerfallsrate bzw. abgestrahlten Leistung führt. Diese wesentlich kompaktere Argumentation wird für die längere Lebensdauer von Farbzentren in Nanodiamanten angeführt [357]. Das Kernergebnis dieses Beispiels ist jedoch, dass unabhängig von der Tiefe des Dipols dieselbe absolute Leistung in den oberen Halbraum abgestrahlt wird.

Letztlich quantifizieren diese Berechnungen die Kernmotivation dieser Arbeit auch theoretisch: Es ist offensichtlich, dass die überwältigende Mehrheit der emittierten Photonen in diesem Beispiel nicht mit einem Luftobjektiv aufgesammelt werden kann. Mit  $\xi = 0,023$  für den realistischen Fall einer (001)-Politur des Diamanten und dementsprechend  $\theta = 54,7^\circ$  bedeutet dies konkret, dass bei einer gemessenen Zählrate von beispielsweise 200 kcps ganze 8500 kcps allein dadurch verloren gehen, dass sie den oberen Halbraum nicht erreichen können. Diese geringen Werte kommen einerseits durch den Einschluss eines Großteils der Dipolstrahlung im Diamanten aufgrund der totalen internen Reflexion zustande. Andererseits wird bereits die Hälfte der Dipolstrahlung in negative z-Richtung emittiert, sodass von vornherein keine Chance besteht, diesen Anteil mit einer Sammeloptik im oberen Halbraum aufzusammeln. Obwohl  $\xi$  für ein Objektiv mit  $\text{NA} = 0,8$  berechnet wurde, könnte man daher auch mit einem hypothetischen Luftobjektiv mit  $\text{NA} = 1,0$  nur  $\xi = 0,035$  erreichen. Zwar lässt sich mit Ölimmersion in etwa eine Verdreifachung dieser Werte erreichen, allerdings schließt sie die Verwendung von Kryostaten aus.

Die Verwendung von Diamanten mit einer Dicke von mehreren 100  $\mu\text{m}$  stellt eine typische Laborsituation dar, die damit nachweislich sehr ineffizient ist, da ein Großteil der Photonen durch die Totalreflexion im Diamanten gefangen bleibt und letztlich seitlich austritt oder dissipiert. Auf dem Weg zur Entwicklung einer optischen Antenne setzen

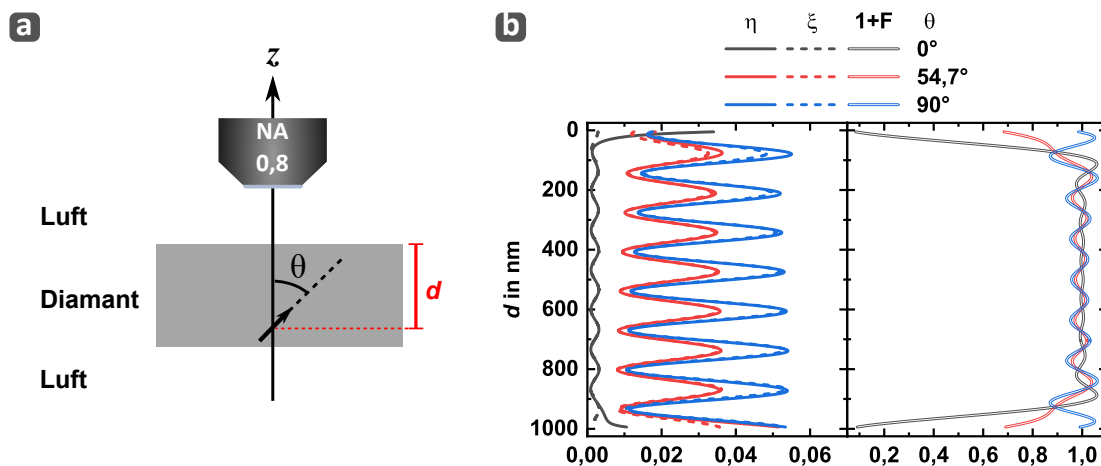
wir jedoch dünne Diamantmembranen ein, die wie zu Anfang beschrieben als schwache Resonatoren wirken können. Den Einfluss dieser dielektrischen Umgebung auf die Emission von Farbzentren diskutierten wir daher im folgenden Abschnitt.

### Emissionscharakteristik aus dünnen Diamantmembranen

Abbildung 6.3 (a) skizziert die Situation: Erneut befindet sich der Dipol in einer definierten Tiefe unterhalb einer Diamant-Luft-Grenzfläche. Gleichzeitig besitzt der Diamant in diesem Beispiel eine endliche Dicke  $t_0 = 1 \mu\text{m}$  und schließt mit einer zweiten Diamant-Luft-Grenzfläche ab, sodass  $n_1 = n_{1'} = 1,0$  mit  $n_0 = 2,415$  gilt.

Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel eines unendlich dicken Diamanten mit einer einzigen Grenzfläche zu Luft ergibt sich in diesem Fall auch eine Variation von  $\xi$  mit der Tiefe  $d$  des Dipols in der Diamantschicht, wie Abbildung 6.3 (b) zeigt. Allgemein bildet ein optisch dichtes Medium zwischen zwei optisch dünneren Medien einen Schichtwellenleiter. Aufgrund der an beiden Grenzflächen auftretenden Totalreflexion können die Anteile der Emission, die in einem Winkel größer dem kritischen Winkel emittiert werden, den Diamanten nicht verlassen. Die Oszillationen in  $\xi$  spiegeln daher die Wirkung eines solchen Systems als Fabry-Pérot-Resonator wider, da  $R_{\text{NA}}$  und damit  $\xi$  nicht durch die Kopplung an die geführten Moden beeinflusst werden.  $\xi$  ist daher für  $\theta = 0^\circ$  unabhängig von der Tiefe am geringsten, da der Dipol in diesem Fall einen Großteil seiner Emission in Winkel größer dem kritischen Winkel abstrahlt. Die starke Verringerung von  $1+F$  für den senkrecht zu den Grenzflächen orientierten und oberflächennahen Dipol geschieht analog zum vorherigen Beispiel. Es ist ferner zu beachten, dass zur Berechnung der Dipolstrahlung in einem solchen idealen Schichtwellenleiter ein künstlicher Verlust in Form eines Absorptionskoeffizienten eingeführt werden muss, da es sonst wegen  $R = 1$  bei Totalreflexion unendlich viele Mehrfachreflexionen zu berechnen gäbe, was mathematisch einer nicht konvergierenden geometrischen Reihe entspricht. Dieser Koeffizient ist für dieses Beispiel auf  $\text{Im}(n_0) = 5 \cdot 10^{-4}$  festgelegt. Letztlich wird erkennbar, dass sich auch in diesem Fall einer dünnen Diamantmembran keine signifikante Änderung der erreichbaren Werte für  $\xi$  oder  $\eta$  im Vergleich zum unendlich dicken Diamanten ergibt. Zwar steigt  $\xi$  im Idealfall gegenüber dem vorherigen Beispiel um maximal etwa 30 %, damit verbleibt jedoch weiterhin die große Mehrheit der Dipolstrahlung in der Diamantschicht. Wichtig ist jedoch, dass in diesem Beispiel  $\xi$  nicht mehr unabhängig von der Tiefe ist. Für dünne Membranen muss der Sammelfaktor daher abhängig von der Dicke der Membran und der Tiefe des Dipols individuell berechnet werden. Es bleibt aber unabhängig von der konkreten Dicke der Membran dabei, dass der Großteil der Emission eines Farbzentrens nicht mit Hilfe eines über der Diamantoberfläche platzierten Luftobjektivs aufgesammelt werden kann.

An dieser Stelle sollte zumindest darauf hingewiesen werden, dass auch ein Schichtwellenleiter zumindest bereits eine gewisse Richtwirkung erzielt, da das Licht bezüglich der z-Achse eingeschlossen beziehungsweise in diskrete räumliche Moden kanalisiert wird. Diese Eigenschaft haben sich beispielsweise *Le Sage et al.* zunutze gemacht, um eine Sammeleffizienz von etwa 50 % für die Fluoreszenz von  $\text{NV}^-$ -Zentren zu erreichen.



**Abbildung 6.3:** (a) Skizze der untersuchten Situation eines Farbzentrums in einer Diamantmembran, die wegen ihrer Dicke von  $t_0 = 1 \mu\text{m}$  nicht mehr als unendlich dick angenommen werden kann. (b) Darstellung der Abhängigkeit von Purcell-Faktor  $1 + F$ , Sammeffizienz  $\eta$  und Sammelfaktor  $\xi$  von der Tiefe  $d$  des Dipols innerhalb der Diamantmembran. Weitere Erläuterungen im Haupttext.

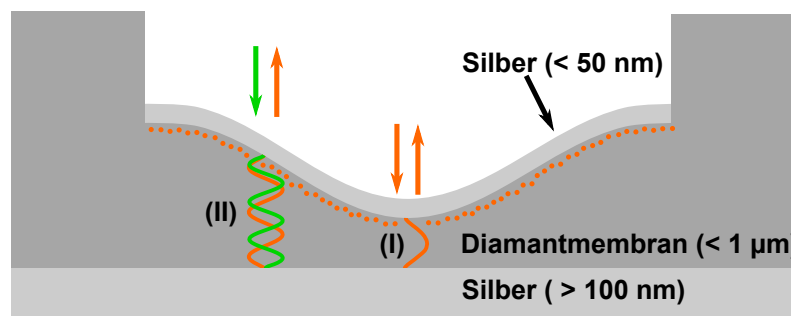
Dies gelang durch die Platzierung von vier Detektoren an den vier Seitenfacetten eines quaderförmigen geschnittenen und polierten Diamantplättchens [358]. Für einzelne Farbzentren ist eine Umsetzung jedoch schwierig, da mangels räumlicher Filterung keine gezielte Adressierung mit hohem Kontrast möglich wird. Andererseits profitieren auch viele Nanostrukturen von diesem perfekten Einschluss des Lichts, etwa Nanosäulen oder photonische Kristalle.

Der Übergang zu dünnen Diamantmembranen ändert somit nichts an der schlechten Effizienz der Auskopplung des Lichts der SnV<sup>-</sup>-Zentren. Die prinzipielle Verfügbarkeit dünner Diamantmembranen, an der in Kapitel 4 und 5 gearbeitet worden ist, ist jedoch der Ausgangspunkt zur Implementierung der in diesem Kapitel angestrebten planaren optischen Antenne, mit der sowohl  $\xi$  als auch  $\eta$  um ein Vielfaches erhöht werden können.

### 6.1.3 Design der planaren optischen Antenne

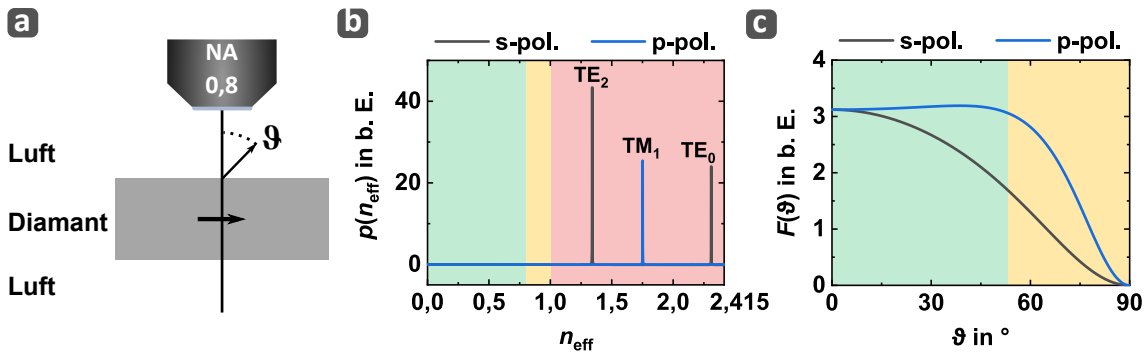
Abbildung 6.4 skizziert das grundlegende Design der in diesem Kapitel angestrebten optischen Antenne. Die nach dem in Kapitel 4 vorgestellten Verfahren hergestellten Proben besitzen Diamantmembranen mit einer minimalen Dicke von wenigen 100 nm und einem moderaten Gradienten. Wie wir in den vorherigen Abschnitten gesehen haben, fungiert eine dünne Diamantmembran einerseits als Schichtwellenleiter, wodurch ein Großteil der Dipolstrahlung durch die Kopplung an geführte Moden in der Diamantmembran verbleibt. Für diejenigen Anteile, welche die Diamant-Luft-Grenzflächen in einem Winkel kleiner dem kritischen Winkel treffen, induziert der hohe Brechungsindexkontrast eine vergleichsweise hohe Reflektivität, sodass das System für diese Anteile bereits als Fabry-Pérot-Resonator wirkt. Durch die beidseitige Beschichtung mit einem hochreflektierenden Metall, vorzugsweise Silber, wird die Totalreflexion durch eine vom

Einfallswinkel unabhängig hohe Reflektivität ersetzt. Der dadurch entstehende Fabry-Pérot-Resonator wirkt als optische Antenne, sofern er eine Resonanz sowohl für den Anregungslaser als auch für die Emission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren in der Diamantmembran besitzt. In Abbildung 6.4 existiert exemplarisch an der dünnsten Stelle der Membran die Resonanz niedrigster Ordnung für die ZPL der  $\text{SnV}^-$ -Zentren, sodass diese an die Resonatormode koppeln (Fall (I)). Dadurch, dass der obere Silberspiegel dünner ist, stellt er den primären Verlustkanal der Resonatormode dar, wodurch die Emission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren effizient in Richtung des oberen Halbraums kanalisiert wird. Für diese Dicke ist jedoch einzig eine resonante Anregung effizient möglich, wodurch der Resonator hier per Definition als optische Antenne für die  $\text{SnV}^-$ -Zentren unter resonanter Anregung fungiert. Für nicht-resonante Anregung, etwa mit dem grünen Laser, muss hingegen eine Diamantschichtdicke gefunden werden, bei der sowohl eine Resonanz für die Laserwellenlänge als auch für die ZPL der  $\text{SnV}^-$ -Zentren gegeben ist (Fall (II)). Für diese Dicke fungiert der Resonator dann als optische Antenne unter nicht-resonanter Anregung. Diese hier kurz vorgestellte Funktionsweise wollen wir in diesem Abschnitt im Detail erläutern.



**Abbildung 6.4:** Skizze des grundlegenden Designs der planaren optischen Antenne. Die  $\text{SnV}^-$ -Zentren sind als orange Punkte dargestellt. Aufgrund der Wannenförmigkeit der hergestellten Diamantmembran ist das System nur lokal planar und stellt effektiv eine sich mit der Position auf der Membran variierende Diamantschichtdicke zur Verfügung. Durch die Beschichtung mit Silber entsteht ein Fabry-Pérot-Resonator, der bei geeigneter Diamantschichtdicke Resonanzen für die ZPL der  $\text{SnV}^-$ -Zentren zeigt. Weitere Erläuterungen im Haupttext.

Wir nehmen dazu im ersten Beispiel erneut einen Dipol in der Mitte einer  $t_0 = 350\text{ nm}$  dicken Diamantmembran an. Die Membran sei wie im vorherigen Abschnitt von Luft umgeben, es gilt daher  $n_1 = n_1' = 1,0$ . Sofern nicht anders angegeben gehen wir weiter von  $\lambda_0 = 620\text{ nm}$  und einer Dipolorientierung entsprechend  $\theta = 90^\circ$  aus. Abbildung 6.5 (a) skizziert die Situation. Abbildung 6.5 (b) zeigt das sich aus dieser Situation ergebende Raumfrequenzspektrum  $p(n_{\text{eff}})$  des Dipols entsprechend Gleichung (6.5), wobei wir in diesem Beispiel nur die in  $z$ -Richtung propagierenden ebenen Wellen mit reellem  $k_z$  betrachten.  $n_{\text{eff}}$  kann daher alle Werte zwischen 0 und  $n_0$  annehmen. Diesbezüglich entspricht  $n_{\text{eff}} = 0$  der ebenen Welle, die in  $z$ -Richtung propagiert und für die somit  $k_{\parallel} = 0$  gilt. Das genau Gegenteil gilt für  $n_{\text{eff}} = n_0$ , entsprechend einer ebenen Welle die exakt senkrecht zur  $z$ -Achse propagiert, in Abbildung 6.5 (a) also mit Wellenvektor parallel zu den Diamant-Luft-Grenzflächen und damit  $k_{\parallel} = k_0 n_0$ .



**Abbildung 6.5:** (a) Skizze des im ersten Beispiel betrachteten Systems. Die Diamantschicht ist 350 nm dick, der Dipol ist mittig darin platziert und parallel zu den Grenzschichten orientiert. Die NA gibt den maximalen Emissionswinkel  $\vartheta_{\text{NA}}$  im oberen Halbraum vor, der von der gegebenen Sammeloptik noch aufgesammelt werden kann. (b) Das sich so ergebende Raumfrequenzspektrum  $p(n_{\text{eff}})$  der Dipolstrahlung zeigt die Kopplung an einige der geführten Moden des Schichtwellenleiters an. Alle Raumfrequenzen mit  $0 \leq n_{\text{eff}} \leq 1$  können den Schichtwellenleiter unter Brechung verlassen, solche mit  $0 \leq n_{\text{eff}} \leq 0,8$  können von der angenommenen Sammeloptik aufgenommen werden (grün hinterlegt). Da für die geführten Moden  $n_{\text{eff}} > 1$  gilt, sind sie im oberen Halbraum evaneszent und tragen nicht zum Fernfeld bei (rot hinterlegt). (c) Das Fernfeld zeigt keinerlei Richtwirkung, der vom hier angenommenen Objektiv abgedeckte Bereich ist grün hinterlegt, eine höhere NA kann den orangen hinterlegten Bereich potentiell erschließen.

Eine Kopplung des Dipols an die geführten Moden erfolgt für diejenigen Raumfrequenzen, deren effektive Indizes mit denen der geführten Mode übereinstimmen. Genau an diesen Stellen finden wir Peaks in Abbildung 6.5 (b), deren Höhe ein Maß für die Stärke der Kopplung ist: Bei orthogonaler Polarisation von geführter Mode und Dipolstrahlung oder bei verschwindendem Feld der geführten Mode am Ort des Dipols findet keine Kopplung statt. Daher ergibt sich in diesem Beispiel nicht für alle existierenden geführten Moden eine gleich starke Kopplung des Dipols daran.

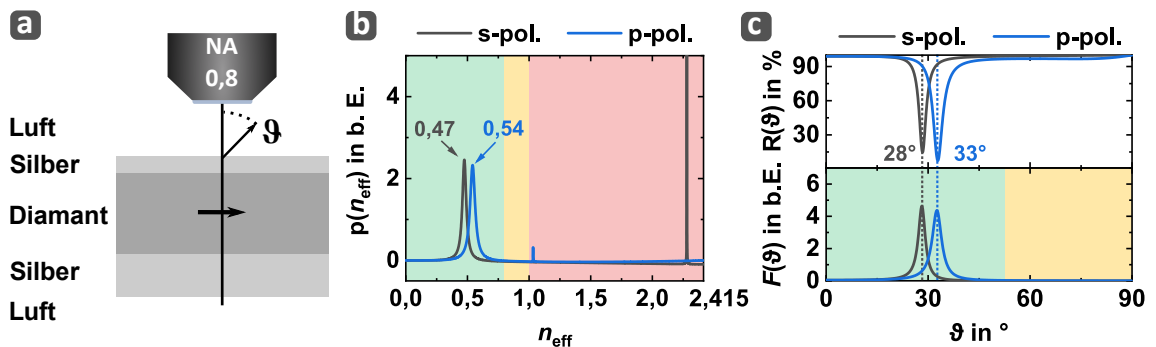
Die Angabe der Raumfrequenzen über  $n_{\text{eff}}$  statt  $k_{\parallel}$  ist spätestens an dieser Stelle vorteilhaft, da so direkt abgelesen werden kann, ob eine entsprechende ebene Welle beim Übergang von der Diamantmembran in das verwendete Immersionsmedium eine propagierende ebene Welle bleibt oder in z-Richtung evaneszent abklingt. Wir beschränken uns dazu auf den oberen Halbraum, in dem wie in Abbildung 6.5 (a) skizziert das Mikroskopobjektiv platziert ist. Da wir Luft mit  $n_1 = 1$  als Immersionsmedium annehmen ist klar, dass alle Beiträge mit  $n_{\text{eff}} > n_1 = 1$  in diesem Halbraum in z-Richtung evaneszent sind, da hier  $k_{\parallel} > k_0 \cdot n_1$  ist, vergleiche Gleichung (6.4). Der Dipol koppelt also an einige der wohldefinierten geführten Moden des Schichtwellenleiters, diese besitzen jedoch allesamt  $n_{\text{eff}} > 1$  und können daher den Wellenleiter nicht verlassen und somit nicht zu  $R_{\text{NA}}$  beitragen. Entsprechend ist dieser Bereich in Abbildung 6.5 (b) rot eingefärbt. Der Bereich  $n_{\text{eff}} < 1$  entspricht hingegen dem Kontinuum der Strahlungsmoden. Alle Raumfrequenzen mit  $n_{\text{eff}} < 1$  können den Wellenleiter verlassen, da für diese Moden in Luft  $k_{\parallel} \leq k_0 \cdot n_1$  ist und  $k_z$  damit reell bleibt. Lediglich die verwendete NA entscheidet darüber, ob die entsprechenden Anteile aufgesammelt werden können und zu  $R_{\text{NA}}$  beitragen. Für  $\text{NA} = 0,8$  kann der in Abbildung 6.5 (b) grün hinterlegte Bereich  $0 \leq n_{\text{eff}} \leq 0,8$



aufgesammelt werden. Der Rest mit  $0,8 < n_{\text{eff}} \leq 1$  erreicht zwar den oberen Halbraum, kann jedoch in diesem Beispiel nicht aufgesammelt werden und ist daher farblich orange hinterlegt. Abbildung 6.5 (c) zeigt exemplarisch das sich ergebende Fernfeld in Form des Richtfaktors  $F(\vartheta)$ . Es ist deutlich zu sehen, dass keine besondere Richtwirkung der Emission vorliegt. Daher ergibt sich in diesem Beispiel lediglich  $\eta = 0,021$ ,  $1 + F = 1,069$  und  $\xi = 0,022$ . Die sich über  $n_{\text{eff}} = 1$  manifestierende Grenze entspricht über das Brechungsgesetz genau dem bekannten kritischen Winkel der totalen internen Reflexion. Der entscheidende Aspekt bei der Beschichtung beider Seiten der Diamantschicht mit einem hochreflektierenden Metall ist daher die Tatsache, dass metallische Reflexion im Gegensatz zu totaler interner Reflexion unabhängig vom Einfallswinkel ist.

Im zweiten Beispiel dieser Herleitung soll daher eine Diamantmembran betrachtet werden, die beidseitig mit Silber beschichtet ist. Die Wahl von Silber ist durch die hohe Reflektivität im relevanten Spektralbereich motiviert, die verwendeten Werte für die Brechungsindizes stammen aus der Publikation von *McPeak et al.* [359].

Damit keine Emission in Richtung des unteren Halbraums erfolgt, wo keine Sammeloptik vorhanden ist, wird die untere Seite der Diamantmembran mit einer dicken und daher nahezu ideal reflektierenden Silberschicht beschichtet angenommen, in diesem Beispiel mit  $t_1 = 300$  nm. Im Gegensatz dazu muss die Schicht an der Oberseite einerseits dick genug sein, um eine signifikante Reflexion zu ermöglichen, andererseits muss eine endliche Transmission in Richtung des oberen Halbraums bestehen. Es ist daher offensichtlich, dass die genaue Dicke  $t_1$  dieser oberen Silberschicht entscheidend für die Funktionsweise des Designs ist.



**Abbildung 6.6:** (a) Skizze des im zweiten Beispiel betrachteten Systems. Die Dicke der Diamantschicht sowie die Position und Orientierung des Dipols darin sind identisch zum ersten Beispiel. Zusätzlich ist die Diamantschicht beidseitig mit Silber beschichtet, wobei die untere Schicht mit 300 nm Dicke vollständig intransparent ist. Die obere Silberschicht hingegen weist in diesem Beispiel mit nur 50 nm Dicke eine endliche Transmission auf. (b) Das Raumfrequenzspektrum  $p(n_{\text{eff}})$  der Dipolstrahlung zeigt nun zwei deutliche Peaks für  $n_{\text{eff}} < 0,8$ , also im grün hinterlegten Bereich, der die Raumfrequenzen kennzeichnet, die im oberen Halbraum in  $z$ -Richtung propagierenden ebenen Wellen entsprechen und mit dem Objektiv mit  $NA = 0,8$  aufgesammelt werden können. (c) Das Fernfeld zeigt daher eine deutliche Richtwirkung. Eine Berechnung der Reflektivität  $R$  des Schichtsystems in Abhängigkeit von  $\vartheta$  offenbart Einbrüche exakt bei den Winkeln, unter welchen die Strahlung das Schichtsystem verlässt. Diese Reziprozität ist kennzeichnend für eine optische Antenne.

Für dieses Beispiel wählen wir  $t_1 = 50 \text{ nm}$ . Das resultierende System ist in Abbildung 6.6 (a) skizziert. Die Dicke der Diamantmembran und die Position und Orientierung des Dipols sind dabei unverändert geblieben zum vorherigen Beispiel. Die Einführung der Silberschichten führt auf das in Abbildung 6.6 (b) gezeigte Raumfrequenzspektrum. Da die metallische Reflexion für alle Einfallswinkel ähnlich hoch ist, führt auch diese Konfiguration zu diskreten Moden in der Diamantschicht, die ähnlich wie die geführten Moden eines dielektrischen Schichtwellenleiters unabhängig von der Dipolstrahlung berechnet werden können [360]. Diese Moden treten nun jedoch auch im grün hinterlegten Bereich mit  $n_{\text{eff}} < 1$  auf. Da die obere Silberschicht eine endliche Transmission aufweist, erreichen sie auch den oberen Halbraum. Wegen  $n_{\text{eff}} < 1$  sind sie hier nicht evaneszent, entsprechend einem rein imaginären  $k_z$ , sondern bilden weiterhin ebene Wellen, die unter wohldefinierten Polarwinkeln  $\vartheta$  aus dem Schichtsystem austreten. Da die ebenen Wellen dieser diskreten Peaks in  $p(n_{\text{eff}})$  also wortwörtlich aus dem Schichtsystem heraus lecken, bezeichnet man sie auch als Leckmoden (engl. *leaky modes*). Über das Brechungsgesetz können wir den Propagationswinkel  $\vartheta$  dieser Leckmoden im oberen Halbraum bestimmen:

$$\sin(\vartheta) = \frac{n_{\text{eff}}}{n_1} \quad (6.6)$$

Für die s-polarisierte (p-polarisierte) Leckmode resultiert daraus  $\vartheta = 28^\circ(33^\circ)$ , entsprechend  $n_{\text{eff}} = 0,47(0,54)$ . Eben diese Winkel ergeben sich auch als Emissionswinkel aus dem Richtfaktor  $F(\vartheta)$ , der in Abbildung 6.6 (c) gezeigt ist. Dabei ist anzumerken, dass  $p(n_{\text{eff}})$  und  $F(\vartheta)$  auf zwei verschiedene Arten berechnet werden: Während für  $p(n_{\text{eff}})$  die Streufelder am Ort des Dipols berechnet werden, wird  $F(\vartheta)$  über die Methode der stationären Phase aus den mittels der Transfermatrixmethode in den oberen Halbraum propagierten Feldern berechnet. Damit gibt  $n_{\text{eff}}$  direkt die Richtung der Abstrahlung im oberen Halbraum vor.

Umgekehrt kann man über die Transfermatrixmethode berechnen, wie sich eine ebene Welle verhält, die unter einem Winkel  $\vartheta$  aus dem oberen Halbraum kommend auf das Schichtsystem trifft. In Abbildung 6.6 (c) ist die sich dann ergebende Reflektivität  $R(\vartheta)$  für das hier definierte Schichtsystem gezeigt. Es wird deutlich, dass  $R(\vartheta)$  gerade für diejenigen  $\vartheta$  einbricht, die den Emissionswinkeln der Leckmoden entsprechen. Damit können wir das hier konstruierte Schichtsystem eindeutig als plan-parallelen Fabry-Pérot-Resonator identifizieren. Je nach Dicke der Diamantmembran ergeben sich andere Resonatorlängen und damit andere Resonanzen. Sofern diese Resonanzen Raumfrequenzen mit  $n_{\text{eff}} < 1$  entsprechen, können sie als Leckmoden einen Beitrag zu  $P_{\text{NA}}$  leisten. Der Einbruch von  $R$  für diese Winkel zeigt weiter an, dass umgekehrt eine ebene Welle, die mit einem entsprechenden Einfallswinkel auf den Resonator eingestrahlt wird, vom Schichtsystem sehr gut absorbiert wird, da  $T + R + A = 1$  mit  $T = 0$  und  $R \ll 1$  gilt. Aufgrund des hier geschilderten Vergleichs ist davon auszugehen, dass diese ebenen Wellen über die Leckmoden effizient an den Dipol in der Diamantmembran koppeln. Diese Reziprozität zwischen Emission und Absorption des Fabry-Pérot-Resonators erfüllt hervorragend die Definition einer optischen Antenne, wie wir sie in Kapitel 1 getroffen haben. Zusätzlich zu einer klassischen Antenne verändert der Resonator die dielektrische Umgebung

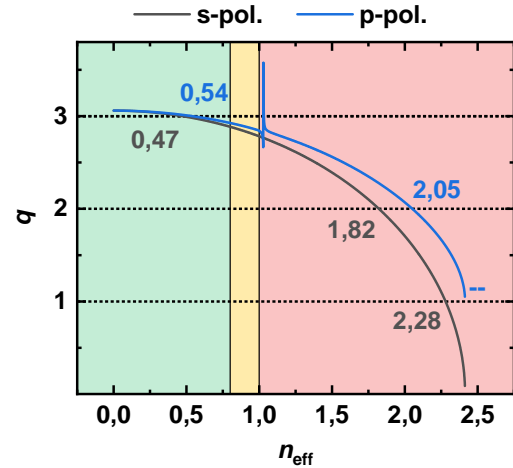
und dadurch die LDOS, wodurch wir eine Erhöhung der spontanen Emissionsrate erreichen können. In diesem konkreten Beispiel ergibt sich bereits ohne eine Optimierung der Schichtdicken  $\eta = 0,22$ ,  $1+F = 1,56$  und  $\xi = 0,35$ , also eine Erhöhung von  $\xi$  um einen Faktor 16 gegenüber dem vorherigen Beispiel ohne Silberschichten.

Die Dicke der Diamantschicht  $t_0$  ist daher zusammen mit der Dicke der oberen Silberschicht  $t_1$  ein wichtiger Parameter dieses Designs. Abschließend zu dieser Beschreibung des Designs möchten wir daher noch den konkreten Einfluss von  $t_0$  diskutieren. Da wir das System als Fabry-Pérot-Resonator identifiziert haben, können wir eine Resonanzbedingung aufstellen, ähnlich der Resonanzbedingung zur Herleitung geführter Moden eines auf Totalreflexion basierenden Schichtwellenleiters [361]:

$$q \cdot \lambda_0/2 = t_0 \cdot \sqrt{n_0^2 - n_{\text{eff}}^2} + \delta(n_{\text{eff}}) \quad (6.7)$$

$$q = 1, 2, 3 \dots$$

In Gleichung (6.7) ist  $\delta(n_{\text{eff}})$  die Summe der Eindringtiefen in die Schichten ober- und unterhalb der Diamantschicht, die mit Hilfe der Ausführungen von *Ma et al.* berechnet werden können [362]. Die Eindringtiefe ist wiederum von  $n_{\text{eff}}$  abhängig. Die Ordnung  $q$  einer Resonanz beschreibt die Zahl der Bäuche des elektrischen Feldes der Resonanz zwischen den Metallschichten. Für eine gegebene Dicke  $t_0$  und Resonanz  $q$  kann Gleichung (6.7) numerisch oder grafisch gelöst werden. Abbildung 6.7 zeigt exemplarisch die grafische Lösung für die in Abbildung 6.6 (a) skizzierte Situation. Die ganzzahligen Werte der y-Achse entsprechen  $q$ , sodass die Schnittpunkte der horizontalen Linien mit den eingezeichneten Kurven den diskreten Lösungen von Gleichung (6.7) entsprechen. Sind die Schnittpunkte im grün oder orange hinterlegten Bereich, bilden sich Leckmoden aus. Schnittpunkte im rot hinterlegten Bereich entsprechen hingegen Resonanzen, die nicht in den oberen Halbraum abstrahlen. Für s-polarisierte (p-polarisierte) Raumfrequenzen erhalten wir beispielhaft für  $q = 3$  ebenfalls  $n_{\text{eff}} = 0,47$  (0,54), im Einklang mit dem Raumfrequenzspektrum in Abbildung 6.6 (b). Ferner zeigen die Schnittpunkte für  $q = 1$  und  $q = 2$ , dass die Resonanzen niedrigerer Ordnung nicht mehr im Bereich der Leckmoden mit  $n_{\text{eff}} < 1$  lokalisiert sind. Eine Kopplung des Dipols an diese Moden findet weiterhin statt, jedoch trägt diese Kopplung nur noch zu  $1+F$  bei, nicht mehr zur  $P_{\text{NA}}$ . Genauer findet in diesem Beispiel nur eine Kopplung an die Resonanz mit Ordnung  $q = 1$  statt, da das elektrische Feld der Resonanz mit Ordnung  $q = 2$  einen Knoten am Ort des Dipols besitzt. Diese unerwünschten Zerfallskanäle sind die größte Limitierung des Designs für dickere Diamantmembranen, die höhere Resonanzen erlauben als nur die Leckmode niedrigster Ordnung mit  $q = 1$ .



**Abbildung 6.7:** Grafische Lösung von Gleichung (6.7) für das in Abbildung 6.6 (a) definierte System. Die Schnittpunkte der zwei Kurven mit den horizontalen Linien entsprechen möglichen Lösungen. Ist der Schnittpunkt im grün oder orange hinterlegten Bereich, ist eine Leckmode gegeben.

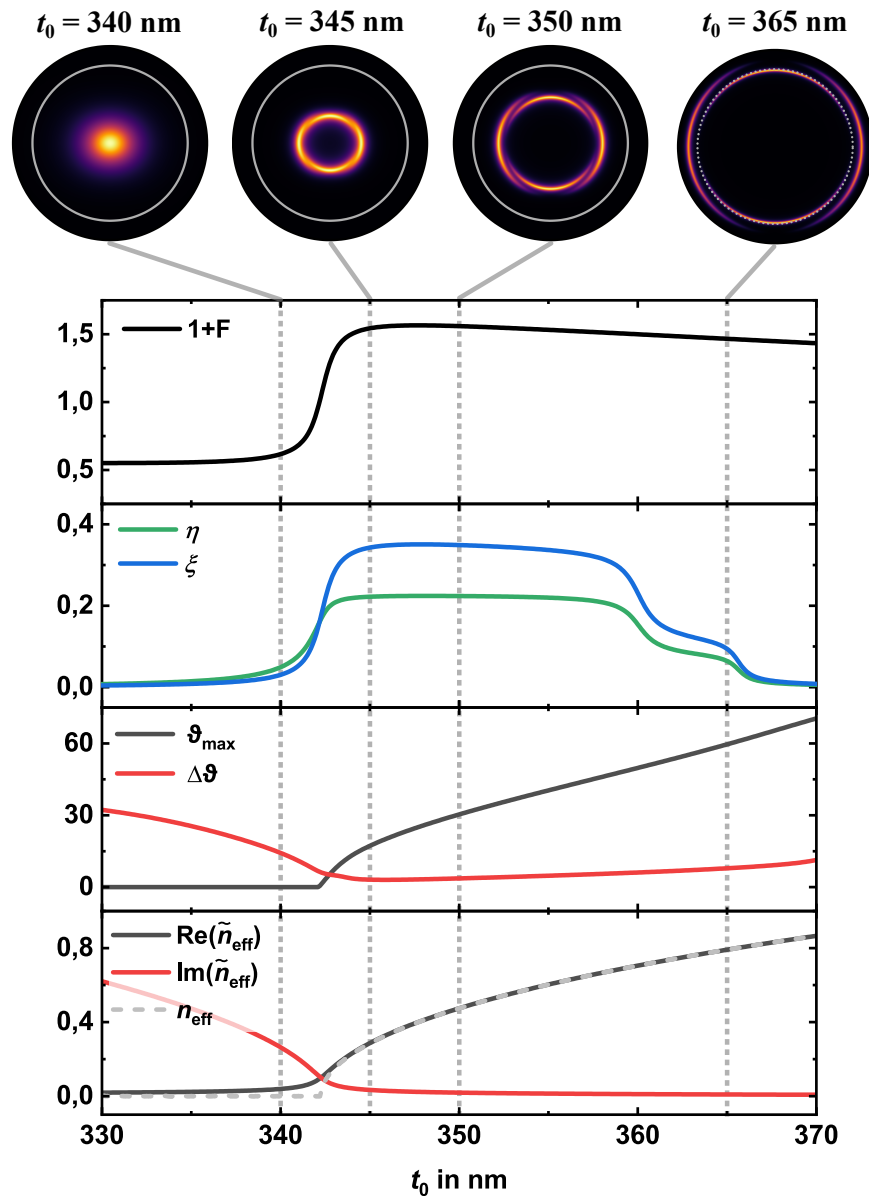
Mit diesen Beispielen haben wir nun die theoretische Grundlage für die Beschreibung des Systems als Fabry-Pérot-Resonator geschaffen. Die bisherigen Ausführungen reichen aus, um das Design vollständig beschreiben und experimentelle Ergebnisse damit modellieren zu können: Die Diamantschicht bleibt prinzipiell auch mit metallischer Beschichtung ein Schichtwellenleiter. Moden dieses Schichtwellenleiters mit  $n_{\text{eff}} > 1$  können in Analogie zum dielektrischen Schichtwellenleiter als geführte Moden interpretiert werden, da sie im oberen Halbraum in z-Richtung evaneszent sind und die Diamantschicht daher nicht verlassen können. Aufgrund der metallischen Reflektivität mit  $R < 1$  sind sie jedoch in ihrer Ausbreitung im Wellenleiter gedämpft. Moden mit  $n_{\text{eff}} < 1$  können die Diamantschicht hingegen verlassen und werden daher als Leckmoden bezeichnet. Für die Leckmoden selbst lässt sich das System letztlich als Fabry-Pérot-Resonator beschreiben.

Tatsächlich beschreibt Gleichung (6.7) die Resonanzen jedoch nur näherungsweise richtig und versagt im Grenzfall  $n_{\text{eff}} \rightarrow 0$ . Insbesondere im Lichte bereits publizierter experimenteller Implementierungen des Designs ist häufiger zu lesen, dass die Beschreibung als Fabry-Pérot-Resonator nicht ausreicht, um alle auftretenden Effekte korrekt modellieren zu können, allen voran das sog. Beaming (engl. *beaming effect*, etwa Strahlungseffekt, Bündelungswirkung, Richtwirkung) [105, 363]. Bevor wir daher mit einer Optimierung des Designs zur Maximierung von  $\xi$  und  $\eta$  fortfahren, erörtern wir im folgenden Abschnitt den vollständigen theoretischen Hintergrund des Designs. Letztlich demonstrieren wir damit, dass die Beschreibung als Fabry-Pérot-Resonator allen beobachteten Effekten gerecht wird.

### Beaming und vollständiger theoretischer Hintergrund

Da die Schnittpunkte in Abbildung 6.7 für eine gegebenen Wellenlänge  $\lambda_0$  durch die rechte Seite von Gleichung (6.7) vorgegeben werden, definiert die Schichtdicke  $t_0$  folglich  $n_{\text{eff}}$  für die verschiedenen Resonanzen mit Ordnung  $q$ . Genauer führen dünnere Diamantmembranen für eine Resonanz gegebener Ordnung  $q$  zu kleineren Werten für  $n_{\text{eff}}$ . Für  $n_{\text{eff}} < 1$  liegt eine Leckmode vor und eine Kopplung des Dipols daran führt zu einer Erhöhung von  $P_{\text{NA}}$ . Wie weiter oben beschrieben definiert  $n_{\text{eff}}$  dann die Richtung der Abstrahlung der Leckmode in Form des Polarwinkels  $\vartheta$ . In Abbildung 6.6 (c) erfolgt die Abstrahlung zwar in schmale Winkelbereiche, jedoch liegt das Maximum der Abstrahlung bei  $\vartheta_{\text{max}} = 28^\circ$  bzw.  $32^\circ$ , wodurch das entsprechende Fernfeld  $D(\vartheta, \varphi)$  ringförmig ist. Mit kleiner werdendem  $n_{\text{eff}}$  zieht sich dieser Ring folglich um die z-Achse herum zusammen. Demnach sorgt eine Verringerung von  $t_0$  bezüglich einer gegebenen Resonanz  $q$  für eine konzentrierte Abstrahlung um die z-Achse herum mit  $\vartheta_{\text{max}} \rightarrow 0^\circ$ , wohingegen größere Werte für  $t_0$  zu  $\vartheta_{\text{max}} \rightarrow 90^\circ$  führen. Abbildung 6.8 zeigt dies anhand der Berechnung von  $D(\vartheta, \varphi)$  für  $t_0 = 340 \text{ nm}$ ,  $345 \text{ nm}$ ,  $350 \text{ nm}$  und  $365 \text{ nm}$ . Gleichzeitig ist der Purcell-Faktor  $1 + F$  dargestellt, der erst bei  $t_0 \approx 342 \text{ nm}$  einen sprunghaften Anstieg erfährt, der sich auch in den ebenfalls gezeigten Werten für  $\xi$  und  $\eta$  zeigt.

Dieser sprunghafte Anstieg lässt zunächst darauf schließen, dass in diesem Bereich die minimale Diamantschichtdicke  $t_0$  für die Existenz der Resonanz mit  $q = 3$  gemäß Glei-



**Abbildung 6.8:** Berechnung aller relevanten Größen für das in Abbildung 6.6 (a) definierte Beispiel in Abhängigkeit von  $t_0$ . Mit dem Erreichen von  $t_0 = 342$  nm wird die Resonanz mit Ordnung  $q = 3$  gemäß Gleichung (6.7) ermöglicht, sodass der Purcell-Faktor  $1 + F$  rasch ansteigt. Eine Berechnung des eigentlich komplexwertigen effektiven Index  $\tilde{n}_{\text{eff}}$  zeigt, dass dessen Imaginärteil an dieser Stelle gering genug wird, dass die Berechnung von  $n_{\text{eff}}$  über Gleichung (6.7) eine gute Näherung darstellt. Für weiter steigendes  $t_0$  erhöht sich  $n_{\text{eff}}$ , was größeren Emissionswinkeln  $\vartheta$  im oberen Halbraum entspricht. Dies wird aus den exemplarisch gezeigten Fernfeldern und den daraus berechneten Werten für das Maximum des Fernfeldes  $\vartheta_{\text{max}}$  klar erkennbar. Weitere Erläuterungen im Haupttext.

chung (6.7) erreicht wird. Interessanterweise wird genau in diesem Bereich mit  $t_0 < 342\text{ nm}$ , also vor dem sprunghaften Anstieg von  $1 + F$ , das Fernfeld sehr gerichtet. Dies ist einerseits sowohl an den vier exemplarisch gezeigten Fernfeldern zu sehen, von denen nur dasjenige für  $t_0 = 340\text{ nm}$  eine nicht-ringförmige Charakteristik mit  $\vartheta_{\max} = 0^\circ$  zeigt. Zusätzlich ist für jede Dicke  $t_0$  die Position des Maximums  $\vartheta_{\max}$  und die Breite  $\Delta\vartheta$  (Standardabweichung) des über  $\varphi$  integrierten Richtfaktors  $F(\vartheta)$  gezeigt, die wir aus einer Anpassung von  $F(\vartheta)$  mit einer Gauß-Funktion erhalten. Für  $t_0 \leq 342\text{ nm}$  ergibt sich ein Fernfeld mit maximaler Abstrahlung entlang der z-Achse, entsprechend  $\vartheta_{\max} = 0$ , aber geringem Purcell-Faktor  $1 + F$ . Für  $t_0 > 342\text{ nm}$  steigt  $1 + F$  sprunghaft an, gleichzeitig wird das Fernfeld mit  $\vartheta_{\max} > 0$  jedoch ringförmig. Für  $t_0 > 360\text{ nm}$  ergibt sich schließlich  $\vartheta_{\max} > \vartheta_{\text{NA}}$ , sodass die Strahlung nicht mehr aufgesammelt werden kann. Dadurch fallen  $\xi$  und  $\eta$  hier wieder ab,  $1 + F$  bleibt weiterhin hoch.

Die gerichtete Abstrahlung in Form einer Gaußschen Grundmode kurz vor dem scheinbaren Erreichen einer Schichtdicke, welche eine Resonanz für die nächsthöhere Ordnung  $q$  gemäß Gleichung (6.7) ermöglicht (in diesem Beispiel  $q = 3$  für  $t_0 \leq 342\text{ nm}$ ), wird in der Literatur als *beaming effect* und im weiteren Verlauf kurz als *Beaming* bezeichnet [105]. Daher wird unter anderem von *Toninelli et al.* explizit beschrieben, dass ihre Implementierung des Designs, die hinsichtlich dieser gerichteten Abstrahlung optimiert wird, nicht als Fabry-Pérot-Resonator beschrieben werden kann [105]. Dies wird prinzipiell auch von dem ebenfalls in Abbildung 6.8 gezeigten Verlauf von  $n_{\text{eff}}$  bestätigt, da die Resonanz mit Ordnung  $q = 3$  gemäß Gleichung (6.7) erst für  $t_0 > 342\text{ nm}$  existiert. Allerdings ist Gleichung (6.7) nur eine Näherung, welche die Situation für kleine  $n_{\text{eff}}$  nicht mehr korrekt beschreibt.

Die hier vorgestellte Herleitung basiert zwar vollständig auf klassischer Elektrodynamik, bietet aber dennoch physikalisch-mathematische Fallstricke, die hier zugunsten der Verständlichkeit bisher nicht zur Sprache gekommen sind: Die effektiven Indizes der Leckmoden  $n_{\text{eff}}$  sind im Allgemeinen nicht reell, sondern komplex. Der Realteil kennzeichnet den eigentlichen effektiven Index der Moden und bestimmt damit die Position des Peaks im Raumfrequenzspektrum  $p(n_{\text{eff}})$ , der Imaginärteil beschreibt die Verluste der Mode auf Grund ihrer Abstrahlung in den oberen Halbraum und ist ein Maß für die Breite der Peaks in den Raumfrequenzspektren. Die Resonanzbedingung wird dadurch komplizierter, die Lösungen können jedoch weiterhin numerisch bestimmt werden, etwa durch das von *Chen et al.* vorgestellte Verfahren [177]. Für das hier vorliegende Beispiel sind diese Lösungen als komplexe effektive Indizes  $\tilde{n}_{\text{eff}}$  ebenfalls in Abbildung 6.8 eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Limit kleiner Imaginärteile von  $\tilde{n}_{\text{eff}}$  die durch Gleichung (6.7) näherungsweise bestimmten Werte von  $n_{\text{eff}}$  (graue, gestrichelte Linie) dem Realteil von  $\tilde{n}_{\text{eff}}$  (schwarze, durchgezogene Linie) entsprechen. Gleichung (6.7) berücksichtigt daher zwar nicht die komplexwertige Natur der effektiven Indizes, beschreibt die Leckmoden und die damit einhergehenden Resonanzen jedoch weiterhin in guter Näherung, sofern  $\text{Im}(\tilde{n}_{\text{eff}}) < \text{Re}(\tilde{n}_{\text{eff}})$  gilt. Denn tatsächlich verschwindet die Resonanz mit Ordnung  $q = 3$  nicht für  $t_0 < 342\text{ nm}$ , sondern der Gültigkeitsbereich von Gleichung (6.7) wird an dieser Stelle verlassen, da die Verluste in Form von  $\text{Im}(\tilde{n}_{\text{eff}})$  dieser Resonanz hier zu hoch sind. Mit dem von *Chen et al.* vorgestellten Verfahren als auch nu-

merischen Simulationen lässt sich zeigen, dass die Resonanz mit  $q = 3$  für  $t_0 < 342 \text{ nm}$  weiterhin existiert. Die Kopplung des Dipols daran wird jedoch mit steigendem  $\text{Im}(\tilde{n}_{\text{eff}})$  immer schwächer, weshalb der Beitrag dieser Leckmode zu  $P_{\text{NA}}$  und damit  $\xi$  oder  $\eta$  für  $t_0 < 342 \text{ nm}$  trotz stark gerichteter Abstrahlung schnell geringer wird.

Die von *Checucci et al.* und weiteren Autoren wie *Galal et al.* getragene Ansicht [144], dass es sich nicht um ein als Fabry-Pérot-Resonator beschreibbares System handele, ist daher fraglich. Die oftmals angeführte alternative Beschreibung als verkleinerte Yagi-Uda-Antenne bietet zumindest keinen Vorteil für die Beschreibung des Systems. Stattdessen kann es in jeder Situation korrekt als Fabry-Pérot-Resonator beschrieben werden, äquivalent zu einem Schichtwellenleiter mit metallischen Reflexionen statt totaler interner Reflexion. Fakt ist jedoch, wie von obigen Autoren korrekt beschrieben, dass sich Konfigurationen, in denen Beaming auftritt, und solche mit einer maximalen Erhöhung der Emissionsrate durch den Purcell-Effekt gegenseitig ausschließen. Daher wird eine Konfiguration, bei der Beaming auftritt, auf keinen Fall  $1 + F$  und damit  $\xi$  so weit maximieren, wie es das Design an sich erlauben würde.

Aus den komplexwertigen effektiven Indizes folgt weiterhin, dass die strikte Unterscheidung von  $k_z$  gemäß Gleichung (6.4) aufgeweicht wird. So hat eine Leckmode mit  $\tilde{n}_{\text{eff}} = \text{Re}(\tilde{n}_{\text{eff}}) + i \cdot \text{Im}(\tilde{n}_{\text{eff}})$  ein komplexwertiges  $k_z$ . In den allgemeinen Ausdruck für die in positive  $z$ -Richtung propagierenden ebenen Wellen aus Gleichung (6.1) eingesetzt entspricht dies formal einer ebenen Welle, deren Amplitude in positive  $z$ -Richtung exponentiell ansteigt. Dieses auf den ersten Blick unphysikalische Ergebnis ist charakteristisch für Leckmoden [364–366] und wird in einer ausführlichen theoretischen Studie von *Hu* und *Menyuk* physikalisch und mathematisch beleuchtet und im Rahmen der klassischen Elektrodynamik aufgeklärt [367]. Sie zeigen, dass der exponentielle Anstieg in  $z$ -Richtung mathematisch aus der Flusserhaltung folgt, da das Feld der Leckmode bei der Ausbreitung innerhalb der Diamantschicht durch die gleichzeitige Abstrahlung in  $z$ -Richtung exponentiell gedämpft wird. Physikalisch argumentieren sie, dass die Leckmode als solche zwar den exponentiellen Anstieg in  $z$ -Richtung zeigt, die Abstrahlung des Dipols jedoch nie ausschließlich über die Leckmoden erfolgt. Das gesamte abgestrahlte Feld des Dipols ist immer eine Überlagerung aus Leckmode und dem Kontinuum der Strahlungsmoden und zeigt insgesamt keinen exponentiellen Anstieg in  $z$ -Richtung. Die entsprechende Herleitung und Diskussion führt jedoch über das Ziel dieser Arbeit hinaus, insbesondere da darüber hinaus noch fundamentalere Modelle der spontanen Emission eines Quantenemitters in einem verlustbehafteten Fabry-Pérot-Resonator aus Basis der Quantenelektrodynamik existieren [368, 369]. Da diese Modelle jedoch für diese Arbeit keinen Mehrwert bringen und das hier vorliegende Modell in seiner jetzigen Abstraktionsstufe die Berechnung von  $\xi$  und  $\eta$  in Einklang mit Simulationsergebnissen ermöglicht [145], verzichten wir an dieser Stelle darauf.

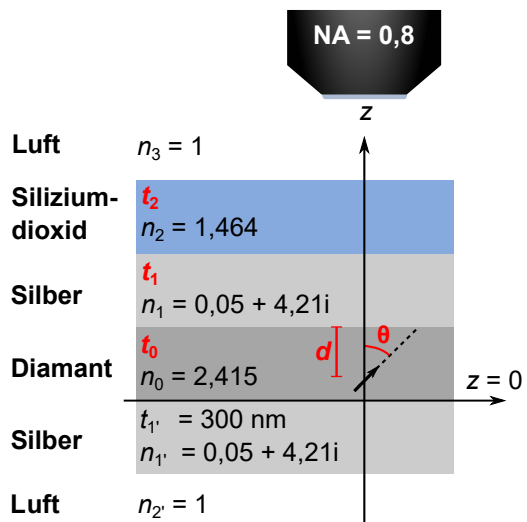
### 6.1.4 Optimierung des Designs

#### Maximierung des Sammelfaktors

Nachdem wir nun die grundlegende Funktionsweise des Designs besprochen haben, müssen die freien Parameter  $t_0$  und  $t_1$  optimiert werden. Bei der Optimierung des Designs ist wie im vorherigen Abschnitt erörtert die genaue Zielvorgabe entscheidend. Der für diese Arbeit interessanteste Fall ist eine Optimierung hin zu einer möglichst hohen absoluten Zählrate unter kontinuierlicher Anregung. Die Größe, nach der das System in diesem ersten Teil optimiert wird, ist daher der Sammelfaktor  $\xi$ . Um den Effekt der resultierenden Struktur auf  $\xi$  zu quantifizieren, nehmen wir als Vergleichswert  $\xi_0$  den Fall eines Dipols mit  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  in  $d = 27,5\text{nm}$  Tiefe unterhalb einer Diamant-Luft-Grenzfläche. Für  $\text{NA} = 0,8$  und  $\theta = 90^\circ$  ergibt sich  $\xi_0 = 0,034$ , mit  $\theta = 54,7^\circ$  finden wir  $\xi_0 = 0,023$ .

Für die Silberschichten verwenden wir weiterhin zunächst Literaturwerte [359]. Da Silber an Luft mit der Zeit korrodiert, planen wir eine zusätzliche Schutzschicht aus Siliziumdioxid auf der oberen Silberschicht ein [370]. Abbildung 6.9 zeigt eine Skizze des Designs der optischen Antenne, die offenen Parameter der Optimierung sind darin rot gefärbt: Die Dicke der Diamantmembran  $t_0$ , die Tiefe des Dipols  $d$  darin, sowie die Dicken der oberen Silber- und Siliziumdioxidschicht  $t_1$  und  $t_2$ . Die untere Silberschicht wird weiterhin fest mit  $t_1' = 300\text{nm}$  angenommen. Auch die Orientierung des Dipols bezüglich  $\theta$  lassen wir zunächst als freien Parameter der Optimierung offen. Technisch wird die Optimierung in *Python* implementiert [355]. Dazu wird  $\xi$  mit einer PSO wie in Kapitel 5.3.3 unter Anpassung der genannten freien Parameter maximiert. Zusätzlich kommt das BFGS-Verfahren zum Einsatz, um die Ergebnisse der PSO zu verifizieren.

Für den bestmöglichen Fall, dass alle möglichen Werte der freien Parameter auch technisch realisiert werden könnten, ergeben sich die in Tabelle 6.1 in Zeile (Ia) gelisteten Werte für die Parameter. Die Optimierung führt auf  $\theta = 90^\circ$  als ideale Orientierung, der damit erreichbare Sammelfaktor von  $\xi = 2,01$  entspricht einer Steigerung der Zählrate gegenüber dem Vergleichsfall von  $\xi/\xi_0 = 59$ . Diese Steigerung ist die höchstmögliche, die das in Abbildung 6.9 skizzierte Design unter Verwendung der angenommenen optischen Eigenschaften zulässt. Die Optimierung minimiert dazu die Dicke der Diamantmembran auf  $t_0 = 86,5\text{nm}$ . Mit einer Tiefe von  $d = 42,9\text{nm} \approx t_0/2$  unter der dünnen Silberschicht liegt der Dipol mittig in der Dia-

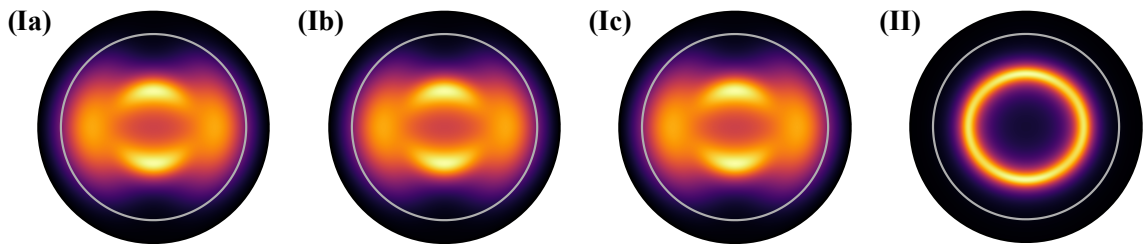


**Abbildung 6.9:** Skizze des Antennendesigns: Die Diamantmembran mit Dicke  $t_0$  ist von zwei Silberschichten umgeben. Auf der oberen Silberschicht mit Dicke  $t_1$  wird zum Schutz vor Korrosion eine Siliziumdioxidschicht mit Dicke  $t_2$  platziert. Parameter der Optimierung sind  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $\theta$  und  $d$ .



**Tabelle 6.1:** Optimierungsergebnisse für einen hohen Sammelfaktor der einzelnen im Text gelisteten Fälle. Unterstrichene Werte sind im entsprechenden Fall fixiert, alle anderen Werte ergeben sich als Bestwerte der Optimierung. Die Werte für  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  und  $d$  sind in Nanometern angegeben.

|      | $\theta$                       | $t_0$ | $d$         | $t_1$ | $t_2$ | $\xi$ | $\xi/\xi_0$ | $\eta$ | $1 + F$ |
|------|--------------------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------------|--------|---------|
| (Ia) | $90^\circ$                     | 86,5  | 42,9        | 42,4  | 107,6 | 2,01  | 59          | 0,44   | 4,58    |
| (Ib) | <u><math>54,7^\circ</math></u> | 86,5  | 42,9        | 42,4  | 107,6 | 1,34  | 58          | 0,32   | 4,18    |
| (Ic) | <u><math>54,7^\circ</math></u> | 86,5  | <u>27,5</u> | 42,1  | 107,6 | 1,17  | 51          | 0,28   | 4,18    |
| (II) | <u><math>54,7^\circ</math></u> | 609,2 | <u>27,5</u> | 24,9  | 107,7 | 0,28  | 12          | 0,09   | 3,08    |



**Abbildung 6.10:** Auf ihr jeweiliges Maximum normierte Fernfelder  $D(\vartheta, \phi)$  für die in Tabelle 6.1 berechneten Fälle. Aufgrund des identischen Aufbaus der Schichtsysteme für die Fälle (Ia), (Ib) und (Ic) unterscheiden sich deren Fernfelder nicht, da die Dicke  $t_0$  der Diamantmembran die Form des Fernfeldes über  $n_{\text{eff}}$  vorgibt. Für Fall (II) wiederum ergibt sich ein gänzlich anderes, ringförmiges Fernfeld.

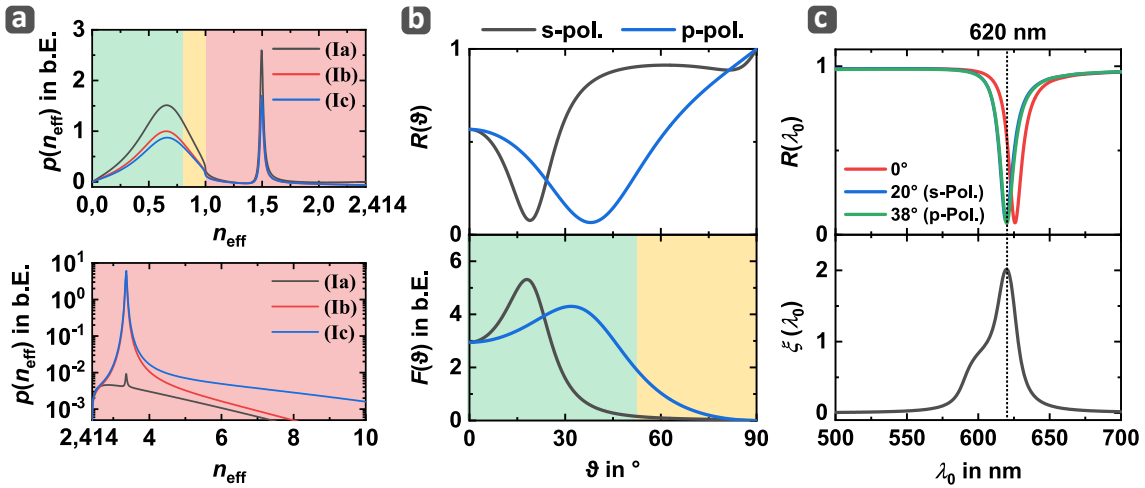
mantmembran. Der gefundene Werte für  $t_0$  entspricht der kleinstmöglichen Resonatorlänge, entsprechend  $q = 1$  in Gleichung (6.7): Exemplarisch ergibt sich für Fall (Ia)  $n_{\text{eff}} = 0,33$  für die s-polarisierte Leckmode. Die Eindringtiefen ergeben sich insgesamt zu  $\delta = 102,9 \text{ nm}$ . Damit summiert sich die rechte Seite von Gleichung (6.7) zu  $309,8 \text{ nm}$ , was sehr gut mit dem erwarteten Wert  $1 \cdot \lambda_0/2 = 310 \text{ nm}$  übereinstimmt. Die Dicke der Siliziumdioxidschicht

$$t_2 = 107,6 \text{ nm} \approx \frac{\lambda_0}{4 \cdot n_2}$$

stimmt mit der erwarteten Dicke einer einfachen Antireflexschicht überein. Diese Schicht wirkt somit nicht nur technisch als Schutzschicht, sondern verbessert überdies die Leistung des Designs um etwa 10%, da die Optimierung ohne Siliziumdioxid für Fall (Ia) nur auf  $\xi = 1,84$  führt.

Fall (Ib) in Tabelle 6.1 repräsentiert das technische mögliche Optimum für Diamanten mit (001)-Oberfläche und entsprechend  $\theta = 54,7^\circ$ . Die sich durch diese Einschränkung ergebende Reduktion auf  $\xi = 1,34$  entspricht immer noch einer 58-fachen Steigerung gegenüber dem entsprechenden Vergleichsfall.

Abschließend ist mit Fall (Ic) sowohl dieser festen Dipolorientierung als auch der in dieser Arbeit limitierten Implantationstiefe Rechnung getragen. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, kann mit der in dieser Arbeit maximal erreichbaren und durchweg verwendeten Implantationsenergie von  $80 \text{ keV}$  statistisch nur eine Tiefe von  $d = 27,5 \text{ nm}$  erreicht werden. Fall (Ic) wiederholt daher die Optimierung mit festen Werten  $\theta = 54,7^\circ$  und  $d = 27,5 \text{ nm}$ .



**Abbildung 6.11:** (a) Raumfrequenzspektren  $p(n_{\text{eff}})$  für die p-polarisierten Anteile der Dipolstrahlung für die Fälle (Ia), (Ib) und (Ic) aus Tabelle 6.1. Die Nahfeldkopplung an Plasmonen an den Diamant-Silber-Grenzflächen ist insbesondere für die Fälle (Ib) und (Ic) dominant, erkennbar am Peak bei  $n_{\text{eff}} \approx 3,4$ . (b) Exemplarische Demonstration der Reziprozität bezüglich Emissions- und Absorptionswinkel. Für Fall (Ia) besitzt das Fernfeld in Form von  $F(\vartheta)$  dort sein Maximum, wo die ebenfalls gezeigte Reflektivität  $R(\vartheta)$  ihr Minimum besitzt. (c) Die Reziprozität gilt auch bezüglich Emissions- und Absorptionswellenlänge, hier exemplarisch ebenfalls für Fall (Ia) gezeigt. Der Sammelfaktor  $\xi$  besitzt sein Maximum wie gewünscht bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$ . Damit kann nur Licht, das unter dem richtigen Winkel und bei eben dieser Wellenlänge auf den Resonator eingestrahlt wird effektiv an den Dipol in der Diamantschicht koppeln.

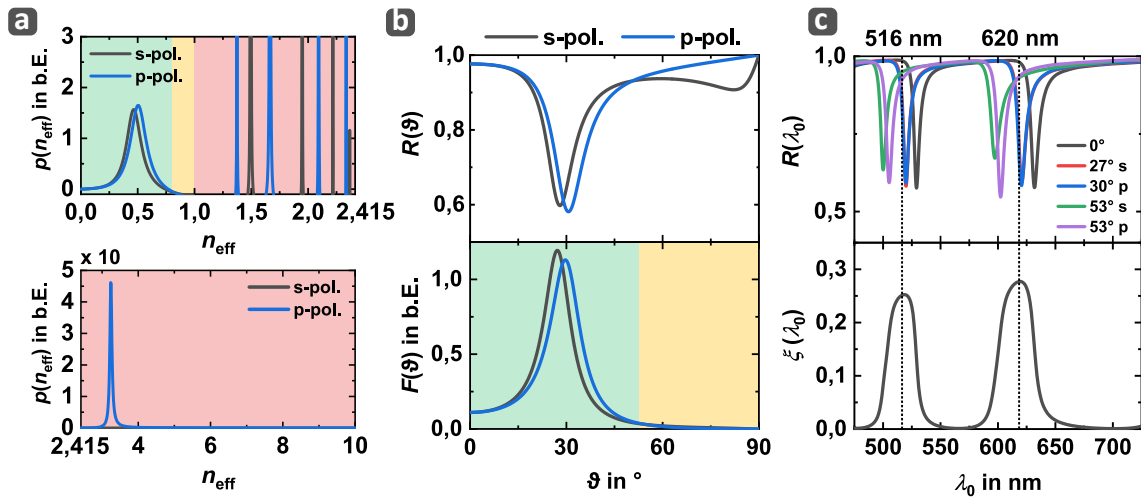
Mit  $\xi = 1,17$  reduziert sich die Verbesserung gegenüber des Vergleichsfalls geringfügig auf einen Faktor 51. Aus Tabelle 6.1 wird für die Fälle (Ia), (Ib) und (Ic) ebenfalls ersichtlich, dass  $\xi = \eta \cdot (1 + F)$  hauptsächlich durch  $1 + F$  erhöht wird, da  $\eta$  auf Werte deutlich unterhalb von 0,5 begrenzt ist. Um ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Limitierung zu erhalten, zeigt Abbildung 6.11 (a) das Raumfrequenzspektrum  $p(n_{\text{eff}})$  des Dipols für die drei Fälle (Ia), (Ib) und (Ic), jeweils exemplarisch für die p-polarisierten Anteile der Dipolstrahlung. Da wir auch in diesem Beispiel ein Luftobjektiv mit  $\text{NA}=0,8$  als Sammeloptik angenommen haben, ist erneut der Bereich  $0 \leq n_{\text{eff}} \leq 0,8$  entscheidend und daher grün hinterlegt. Der Bereich  $0,8 < n_{\text{eff}} \leq 1$ , der technisch zumindest teilweise mit Luftobjektiven höherer NA erschließbar wäre, ist gelb hinterlegt. Emission im Bereich  $1 < n_{\text{eff}} \leq n_0$  kann nicht aufgesammelt werden, weshalb der entsprechende Bereich rot hinterlegt ist. Dies gilt auch für den hier explizit dargestellten Bereich mit  $n_{\text{eff}} > n_0$ , der die evaneszenten Anteile der Raumfrequenzdarstellung beinhaltet und in dem Peaks einer verstärkten Kopplung des Nahfelds entsprechen. Diese Nahfeldkopplung trägt zu  $P_s$ , aber nicht zu  $P_{\text{NA}}$  bei, was  $\eta$  unmittelbar verringert.

Neben der starken Emission über die gewünschten Leckmoden im grün hinterlegten Bereich fällt vor allem der Peak bei  $n_{\text{eff}} \approx 1,49$  auf. Hierbei handelt es sich nicht um eine Mode des Resonators, sondern um einen der Verlustkanäle, welche die Leistung dieses Designs limitiert: Die Kopplung an Oberflächenplasmonen (SPPs, engl. *surface plasmon polariton*), in diesem Fall an das Plasmon an der Silber-Siliziumdioxid-Grenzfläche. Da

dieses Plasmon von den ebenen Wellen der Dipolstrahlung angeregt wird, ist es für das in Abbildung 6.9 definierte Design im Allgemeinen immer präsent und die Kopplung daran je nach genauer Konfiguration und vor allem Dipolorientierung stärker oder schwächer ausgeprägt. In Abbildung 6.11 (a) ist dies dadurch zu erkennen, dass der entsprechende Peak bei  $n_{\text{eff}} \approx 1,49$  für Fall (Ia) am stärksten ist und für die Fälle (Ib) und (Ic) aufgrund der geänderten Dipolorientierung verringert ist. Umgekehrt verhält es sich für das Plasmon, das bei  $n_{\text{eff}} \approx 3,36$  sichtbar ist. Hierbei handelt es sich um das SPP, das an den beiden Diamant-Silber-Grenzflächen auftritt. Es wird vom Nahfeld des Dipols angeregt und ist eine der Ursachen der bereits in Kapitel 2.2 angesprochenen Fluoreszenzlöschung im Experiment von *Drexhage*. Die Kopplungsstärke ist daher insbesondere abhängig vom Abstand zwischen Dipol und Silber, aber ebenfalls auch von der Orientierung des Dipols: So zeigt der Dipol für  $\theta = 54,7^\circ$ , entsprechend den Fällen (Ib) und (Ic) eine stärkere Kopplung, erkennbar an einer deutlichen Steigerung der Höhe des Peaks. Für  $\theta = 90^\circ$ , entsprechend Fall (Ia), ist die Kopplung sehr schwach ausgeprägt und macht nur einen Anteil von weniger als 1 % der vom Dipol abgestrahlten Leistung aus. Für Fall (Ib), der sich von Fall (Ia) nur durch die Dipolorientierung unterscheidet, beträgt dieser Anteil bereits 28 %. In Fall (Ic) ist der Dipol schließlich näher an der Silberschicht, wodurch die Kopplungsstärke weiter ansteigt und in diesem Fall schon 35 % ausmacht. Allein dieser Anteil reduziert  $\eta$  damit bereits deutlich. Obwohl die Kopplung an SPPs keinen Beitrag zur in den oberen Halbraum abgestrahlten Leistung liefert, induziert sie gleichwohl eine Erhöhung von  $1 + F$ : Für den realistischen Fall (Ic) finden wir  $1 + F = 4,18$ , die Sammeleffizienz liegt bei  $\eta = 0,28$ , das Produkt ergibt  $\xi = 1,17$ . Damit kann einerseits eine um etwa 80 % reduzierte Lebensdauer für den angeregten Zustand erreicht werden, was für eine Einzelphotonenquelle aus mehreren Gründen wünschenswert ist, wie wir in Kapitel 2.1 diskutiert haben. Für das  $\text{SnV}^-$ -Zentrum entspräche das im Mittel einer Lebensdauer von nur noch etwa 1,6 ns. Die begrenzte Sammeleffizienz zeigt jedoch andererseits, dass weniger als ein Drittel der strahlenden Zerfälle auch tatsächlich zu einem Photon in der numerischen Apertur des Objektivs führt. Auch mit einem fiktiven Objektiv mit  $\text{NA} = 1,0$  kann maximal  $\eta = 0,33$  erreicht werden, sodass die Mehrheit der emittierten Photonen den oberen Halbraum nicht erreicht, sondern im Schichtsystem dissipiert, sei es durch die Kopplung an Plasmonen oder durch Absorption. Daher ist dieses Design letztlich ein Kompromiss aus  $\eta$  und  $1 + F$ , um  $\xi$  und damit die absolut aufsammelbare Photonenrate unter kontinuierlicher Anregung zu maximieren. Zumindest die geringe Eindringtiefe ist jedoch eine technische Limitierung, die mit einem Ionenbeschleuniger höherer Energie überwunden werden kann. Alternativ kann auch eine dielektrische Pufferschicht zwischen Diamantmembran und den Silberschichten eingeführt werden, um die Nahfeldkopplung an SPPs zu unterdrücken. Dies führt jedoch unweigerlich zur Notwendigkeit einer noch dünneren Diamantschicht, wie wir später zeigen werden. Die Verwendung von (110)-Diamanten, für den ein Teil der G4V-Zentren eine Orientierung des Emissionsdipols parallel zur Oberfläche aufweist, ist ebenfalls denkbar, in der Literatur bisher jedoch nicht technisch umgesetzt.

Wir wir anhand der Fernfelder in Abbildung 6.10 sehen, haben die verschiedenen Fälle (Ia), (Ib), (Ic), allesamt dieselbe räumliche Emissionscharakteristik, da sich der Resonator

und damit die Leckmoden in allen Fällen nicht verändert haben. Die in der Herleitung der Funktionsweise des Designs im vorherigen Abschnitt hervorgehobene Reziprozität, die das System als optische Antenne auszeichnet, ist auch hier gegeben. Abbildung 6.11 (b) zeigt hierzu exemplarisch für Fall (Ia) erneut das Fernfeld in Form von  $F(\vartheta)$ , aufgeschlüsselt für die s- und p-polarisierte Leckmode. Zusätzlich ist die winkelabhängige Reflektivität des Schichtsystems gezeigt. Auch in diesem Fall ist deutlich zu erkennen, dass  $R(\vartheta)$  dort einbricht, wo  $F(\vartheta)$  ein Maximum annimmt. Diese Tatsache hat jedoch vielfältige Implikationen für die konkrete experimentelle Implementierung: Wenn die Emission des Dipols über die Kopplung an Leckmoden und deren Abstrahlung ins Fernfeld unter definierten Winkel beschreibbar ist, dann koppelt im Umkehrschluss nur Licht, das unter diesen Winkel auf den Resonator eingestrahlt wird, effizient an den Dipol. Formal gesprochen muss es im Idealfall eine Anpassung der räumlichen Mode der Anregung an die der Leckmoden geben. Die Notwendigkeit der Modenanpassung (engl. *mode matching*) für eine effiziente Ankopplung ist sowohl für andere Arten optischer Antennen [371] als auch für optische Resonatoren im Speziellen bekannt [372]. Im Experiment wird das Mikroskopobjektiv auch zur Anregung verwendet. Eine homogene Ausleuchtung der rückseitigen Apertur vorausgesetzt, trifft damit Laserlicht in allen Winkeln zwischen  $0^\circ$  und  $\arcsin(0,8) \approx 53^\circ$  auf das Schichtsystem, wodurch immer zumindest ein Teil des Anregungslichts mit der benötigten räumlichen Mode überlappt. Wie wir in den experimentellen Ergebnissen sehen werden, ist daher bereits ohne eine explizite Modenanpassung eine substanzielle Verbesserung der Anregungseffizienz nachweisbar. Die Reziprozität endet jedoch nicht beim Emissions- und Absorptionswinkel, sondern betrifft auch die Wellenlänge. Dies führt uns zu einer weiteren Anforderung an den experimentellen Aufbau, die aus Abbildung 6.11 (c) abgelesen werden kann. Ebenfalls exemplarisch gezeigt ist hier  $\xi$  für Fall (Ia) in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge  $\lambda_0$  des Dipols.  $\xi$  erreicht wie erwartet bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  das Maximum von 2,01. Die asymmetrische Form des Peaks ist sowohl eine Folge der Dispersion der involvierten Materialien als auch des bereits diskutierten Umstands, dass eine Maximierung von  $\xi$  einen Kompromiss darstellt. Aufgrund der angesprochenen Reziprozität ergibt sich für die in Abbildung 6.11 (c) ebenfalls gezeigte Reflektivität  $R(\lambda_0)$  des Schichtsystems bei dieser Wellenlänge ein Einbruch, sofern man den korrekten Einfallswinkel für die ebenen Wellen ansetzt: Für die Leckmode mit s-Polarisation (p-Polarisation) findet man einen Propagationswinkel von etwa  $20^\circ$  ( $38^\circ$ ). Für diese Einfallswinkel  $\vartheta$  ist jeweils  $R(\lambda_0)$  einer entsprechend polarisierten ebenen Welle zu sehen. Während  $R(\lambda_0)$  für eine ebene Welle mit  $\vartheta = 0^\circ$  nicht bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$  einbricht, sondern bei etwa  $\lambda_0 = 625\text{nm}$ , liegt der Einbruch für  $\vartheta = 20^\circ$  und  $\vartheta = 38^\circ$  wie erwartet bei  $\lambda_0 = 620\text{nm}$ . Dieses einfache Beispiel demonstriert erneut den physikalischen Hintergrund des Designs als Fabry-Pérot-Resonator, als auch die Reziprozität und damit die Funktionsweise des Systems als optischen Antenne für die Designwellenlänge. Die Reziprozität gibt damit jedoch auch vor, dass die SnV<sup>-</sup>-Zentren in den Fällen (Ia), (Ib) oder (Ic) nur resonant effizient angeregt werden können, da alle Wellenlängen außerhalb dieses Bereichs nahezu vollständig reflektiert werden. Damit ist auch eine Umsetzung von Fall (Ic) faktisch nur mit resonanter Anregung möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nur mit nicht-resonanter Anregung gearbeitet.



**Abbildung 6.12:** (a) Raumfrequenzspektren  $p(n_{\text{eff}})$  für beide Polarisationen der Dipolstrahlung für Fall (II) aus Tabelle 6.1. Zusätzlich zu Verlusten durch Kopplung an Plasmonen sind die Peaks im Bereich  $1 < n_{\text{eff}} \leq n_0$  Resonanzen niedrigerer Ordnung  $q$ , an die der Dipol weiterhin koppelt, die jedoch nicht in den oberen Halbraum abstrahlen wie die Leckmoden. (b) Auch für diesen Fall (II) gilt die Reziprozität bezüglich Emissions- und Absorptionswinkel, erkennbar am Peak des Fernfeldes  $F(\vartheta)$  bei demselben Winkel  $\vartheta$ , bei dem die Reflektivität  $R(\vartheta)$  einbricht. (c) Auch die Reziprozität bezüglich Emissions- und Absorptionswellenlänge ist weiter erfüllt. Der Sammelfaktor  $\xi$  besitzt wie gewünscht sowohl bei  $\lambda_0 = 516 \text{ nm}$  als auch bei  $\lambda_0 = 620 \text{ nm}$  ein Maximum, entsprechende Minima von  $R$  ergeben sich an denselben Stellen, sofern der richtige Einfallswinkel gewählt wird.

Daher wird im Folgenden eine Resonatorlänge  $t_0$  gesucht, bei der sowohl bei  $620 \text{ nm}$  als auch bei  $516 \text{ nm}$  eine Resonanz auftritt, entsprechend einem Einbruch von  $R$  für beide Wellenlängen. Diese Doppelresonanz ist dann der Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne unter nicht-resonanter Anregung. Durch eine Wiederholung der Optimierung unter dieser Voraussetzung erhalten wir schließlich Fall (II) als ebenjenen Arbeitspunkt mit einer Diamantschichtdicke von  $t_0 = 609,2 \text{ nm}$ , entsprechend  $q = 5$  für die relevante Leckmode bei  $\lambda_0 = 620 \text{ nm}$  und  $q = 6$  für jene bei  $\lambda_0 = 516 \text{ nm}$ . Wir finden mit  $\xi = 0,28$  eine nur noch 12-fache Steigerung des Sammelfaktors gegenüber des Vergleichsfalls, was wiederum nur einem Fünftel derjenigen Steigerung entspricht, die wir mit resonanter Anregung im Fall (Ic) erreichen könnten. Um diesen drastischen Einbruch zu verstehen, zeigt Abbildung 6.12 (a) das Raumfrequenzspektrum  $p(n_{\text{eff}})$  für Fall (II). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Leckmoden nun schmalere Peaks zeigen. Daraus resultiert zum einen ein wesentlich markanteres, ringförmiges Fernfeld, wie in Abbildung 6.10 zu sehen. Zum anderen sorgt die wesentlich dickere Diamantschicht nun dafür, dass die niedrigeren Moden mit  $q = 1, 2, 3, 4$  für  $\lambda_0 = 620 \text{ nm}$  nun allesamt im Bereich  $n_{\text{eff}} > 1$  auftreten. Auch an diese Moden koppelt der Dipol nach wie vor. Da die Kopplung an diese Moden jedoch keinerlei Abstrahlung in den oberen Halbraum bewirkt, reduziert sich  $\eta$  drastisch. Auch die Kopplung an SPPs ist für Fall (II) stark ausgeprägt, was  $\xi$  weiter reduziert. Genauer dominiert die Nahfeldkopplung mit 75 % Anteil an der gesamten abgestrahlten Leistung die Emission des Dipols. Dies führt letztlich auch auf die sehr

geringe Sammeleffizienz von nur noch etwa 10 %.

Auch für Fall (II) ist die Reziprozität bezüglich winkelabhängiger Emission und Absorption erfüllt, wie aus Abbildung 6.12 (b) ersichtlich ist. Aus Abbildung 6.12 (c) kann ferner abgelesen werden, dass die gewünschte Doppelresonanz für Anregungs- und Emissionswellenlänge gegeben ist. Gezeigt ist  $\xi$  für Fall (II) in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge des Dipols, zusammen mit  $R(\lambda_0)$ , exemplarisch berechnet für eine ebene Wellen mit  $\vartheta = 0^\circ$ , eine s-polarisierte (p-polarisierte) ebene Welle mit  $\vartheta = 27^\circ$  ( $\vartheta = 30^\circ$ ) entsprechend den Emissionsrichtungen der Leckmoden, und einer ebenen Welle unter einem Winkel entsprechend  $NA = 0,8$ . Letzteres zeigt, dass eine Anregung mit dem verwendeten Luftobjektiv sicher möglich ist, da die relevanten Winkelbereiche abgedeckt werden. Erneut zeigt sich die Reziprozität für  $\lambda_0 = 620\text{ nm}$ , aber auch für  $\lambda_0 = 516\text{ nm}$ .

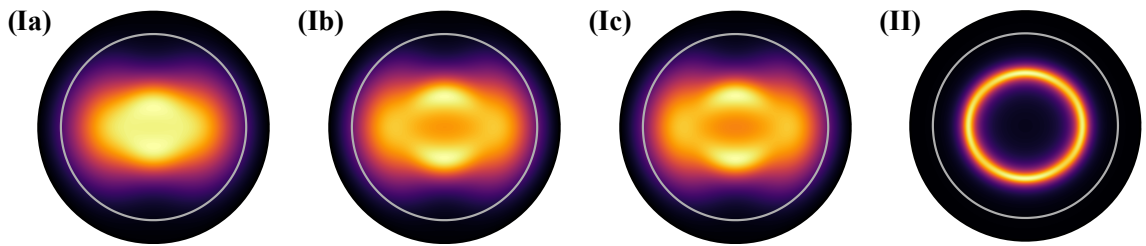
Mit dem Erreichen von Fall (II) kann der prinzipielle Nachweis der Funktionalität des Designs unter nicht-resonanter Anregung erfolgen. Die in dieser Arbeit diskutierte Nanofabrikation ermöglicht ferner bereits die Herstellung von Diamantmembranen mit  $t_0 < 200\text{ nm}$ , sodass in Zukunft auch niedrigere Resonanzen erreicht werden könnten. Dies setzt jedoch zwingend eine (nah)resonante Anregung voraus, ermöglicht es dann jedoch das volle Potential dieses Designs auszuschöpfen. Bevor wir zur experimentellen Implementierung kommen, testen wir zunächst die Leistungsfähigkeit des Designs bezüglich einer hohen Sammeleffizienz  $\eta$ .

### Maximierung der Sammeleffizienz

Wir wiederholen die Optimierungen und verwenden nun die Sammeleffizienz  $\eta$  statt des Sammelfaktors  $\xi$  als Größe, bezüglich der die freien Parameter optimiert werden. Tabelle 6.2 listet erneut die entsprechenden Fälle auf, die jeweils dieselben Situationen kennzeichnen wie zuvor bereits beim Sammelfaktor: Fall (Ia) als Idealfall beliebiger Orientierung und Tiefe des Dipols, Fall (Ib) mit realistischer Orientierung  $\theta = 54,7^\circ$ , Fall (Ic) mit realistischer Orientierung und maximaler in dieser Arbeit realisierbaren Tiefe  $d = 27,5\text{ nm}$  und Fall (II) am Arbeitspunkt für nicht-resonante Anregung. Als Vergleichsfall dient erneut der Fall eines Dipols  $d = 27,5\text{ nm}$  unterhalb einer Diamant-Luft-Grenzfläche, was für  $\theta = 54,7^\circ$  ( $90^\circ$ ) auf  $\eta_0 = 0,028$  ( $0,032$ ) führt. Die maximal mögliche Sammeleffizienz  $\eta = 0,47$  in Fall (Ia) impliziert, dass etwa jedes zweite emittierte Photon aufgesammelt wird. Interessanterweise ist  $\eta$  damit nur geringfügig höher als in Fall (Ia) bei einer Optimierung bezüglich  $\xi$ . Der Purcell-Faktor  $1 + F$  ist jedoch signifikant geringer. Hauptursache dieser Änderung ist die nur 1 nm dünnere Diamantmembran. Durch die dünnere Membran wird  $n_{\text{eff}}$  verringert, wodurch die Emission in kleinere Polarwinkel gelenkt wird, die besser mit der gegebenen NA aufgesammelt werden können. In Abbildung 6.13 sind dazu die Fernfelder in Form von  $D(\vartheta, \phi)$  für alle Fälle gezeigt. Im direkten Vergleich zu den Fernfeldern in Abbildung 6.10 ist bereits zu erkennen, dass das Fernfeld für Fall (Ia) für das hinsichtlich  $\eta$  optimierte Design kompakter ist als für Fall (Ia) in Tabelle 6.1. Der Übergang zu  $\theta = 54,7^\circ$  in Fall (Ib) hat in etwa dieselben Auswirkungen wie bereits für die Optimierung hinsichtlich  $\xi$  diskutiert: Die Nahfeldkopplung erhöht sich signifikant, in Fall (Ic) zusätzlich durch den geringeren Abstand des Dipols zur oberen

**Tabelle 6.2:** Optimierungsergebnisse für eine hohe Sammeleffizienz der einzelnen im Text gelisteten Fälle. Unterstrichene Werte sind im entsprechenden Fall fixiert, alle anderen ergeben sich als Bestwerte der Optimierung. Die Werte für  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  und  $d$  sind in Nanometern angegeben.

|      | $\theta$     | $t_0$ | $d$         | $t_1$ | $t_2$ | $\eta$ | $\eta/\eta_0$ | $\xi$ | $1 + F$ |
|------|--------------|-------|-------------|-------|-------|--------|---------------|-------|---------|
| (Ia) | 90°          | 85,5  | 44,7        | 39,6  | 95,5  | 0,47   | 15            | 1,70  | 3,62    |
| (Ib) | <u>54,7°</u> | 86,1  | 43,6        | 40,6  | 99,2  | 0,33   | 12            | 1,29  | 3,92    |
| (Ic) | <u>54,7°</u> | 86,1  | <u>27,5</u> | 41,4  | 99,0  | 0,29   | 10            | 1,14  | 4,00    |
| (II) | <u>54,7°</u> | 609,7 | <u>27,5</u> | 30,0  | 95,6  | 0,09   | 3             | 0,27  | 2,94    |



**Abbildung 6.13:** Auf ihr jeweiliges Maximum normierte Fernfelder  $D(\vartheta, \phi)$  für die in Tabelle 6.2 berechneten Fälle. Im Vergleich zu den Fernfeldern für die bezüglich  $\xi$  optimierten Fälle sind die hier gezeigten Felder bereits deutlich lokalisierter. Für Fall (II) wiederum ergibt sich erneut ein ringförmiges Fernfeld.

Silberschicht. Zusätzlich ändert sich auch die ideale Diamantschichtdicke um 0,6 nm, was bereits ausreicht, um ein erkennbar anderes Fernfeld zu erzeugen. Insgesamt ist  $\eta$  damit auch im Idealfall auf weniger als 50 % begrenzt. Wie wir später berechnen werden, kann diese Limitierung einzig durch die Einführung von dielektrischen Pufferschichten teilweise behoben werden.

Am Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne für nicht-resonante Anregung, Fall (II), fällt  $\eta$  erneut auf unter 10 %. Die Gründe dafür unterscheiden sich nicht von jenen bei der Optimierung für  $\xi$ . Tatsächlich ist die in allen Fällen erreichte Steigerung von  $\eta$  gegenüber derjenigen, die sich für die Optimierung für  $\xi$  ergeben hat, marginal. Interessant ist einzig die Änderung des Fernfeldes, genauer die Kanalisierung in kleinere Emissionswinkel  $\vartheta$ . Letzteres führt auf die Frage, ob auch eine Optimierung von  $\eta$  oder  $\xi$  bei gleichzeitigem Beaming, also der Abstrahlung über eine Gaußsche Grundmode möglich ist.

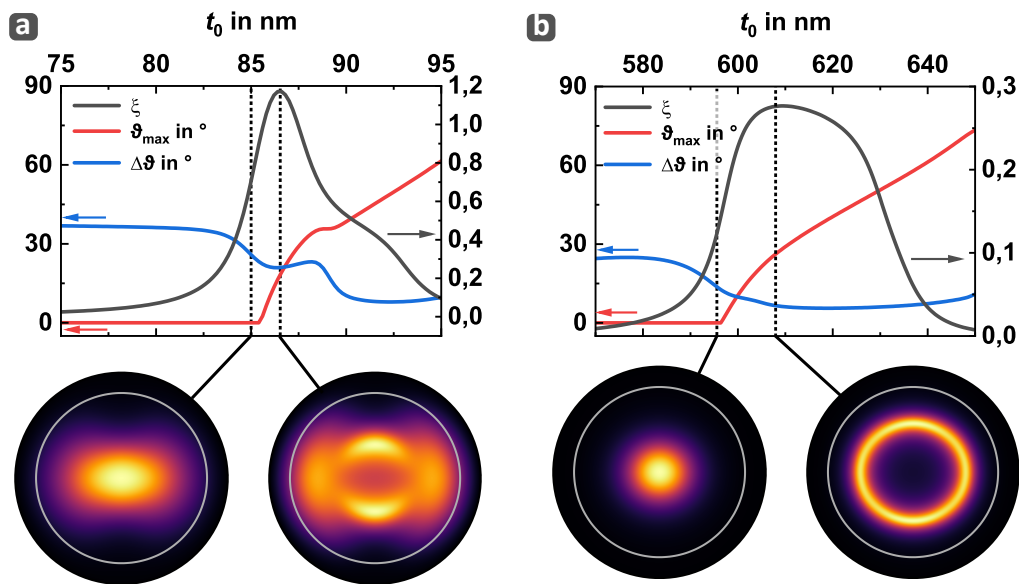
### Berücksichtigung des Beamings

Die bisher diskutierten Ergebnisse sind nur in der angenommenen Kombination mit einer hohen NA erreichbar, da die Leckmoden für die gefundenen Optima in vergleichsweise große Polarwinkel  $\vartheta$  abstrahlen. Das Fernfeld ist daher fernab eines oftmals wünschenswerten Gaußprofils. Letzteres wäre näherungsweise dann gegeben, wenn  $F(\vartheta)$  der Flanke einer Gaußverteilung mit  $\vartheta_{\max} = 0^\circ$  folgt. Wir definieren diese Situation im Folgenden als Beaming. Die Richtwirkung des Beamings ist ferner umso stärker, je geringer



die Breite  $\Delta\vartheta$  des entsprechenden Peaks in  $F(\vartheta)$  ist. Wir wollen daher explizit für die Fälle (Ic) und (II) in Tabelle 6.2 die Möglichkeit eines starken Beamings bei gleichzeitig hohem Sammelfaktor  $\xi$  diskutieren.

Dazu berechnen wir für beide Fälle  $F(\vartheta)$  in Abhängigkeit der Diamantschichtdicke  $t_0$  um den Optimalwert der beiden Fälle herum. Wir passen die sich für jedes  $t_0$  ergebende Kurve von  $F(\vartheta)$  mit einer Gaußkurve an und bestimmen daraus das Maximum  $\vartheta_{\max}$  und die Breite  $\Delta\vartheta$  (Standardabweichung). Die Abbildungen 6.14 (a) und (b) zeigen dies für Fall (Ic) und (II). Es ist deutlich zu erkennen, dass es für beide Fälle eine Grenze in der Diamantschichtdicke gibt, unterhalb derer Beaming entsprechend  $\vartheta_{\max} = 0^\circ$  eintritt. Diese Dicke ist in jedem Fall geringer als der Optimalwert, der eine Maximierung von  $\xi$  bewirkt. Exemplarisch ist für beide Fälle das Fernfeld  $D(\vartheta, \phi)$  für eine Dicke  $t_0$  gezeigt, für die  $\xi$  größtmöglich ist und gleichzeitig  $\vartheta_{\max} = 0^\circ$  gilt, also Beaming auftritt, zusammen mit dem Fernfeld für die optimale Diamantschichtdicke bezüglich  $\xi$ . Das für Fall (Ic) in Abbildung 6.14 (a) dargestellte Fernfeld zeigt ein elliptisches Profil, da die s- und p-polarisierte Leckmode verschiedene Breiten  $\Delta\vartheta$  aufweisen. Für Fall (II), entsprechend Abbildung 6.14 (b) ist dies nicht der Fall: Hier beschreibt das Fernfeld ein Gaußprofil. Dafür fällt  $\xi$  auf in etwa die Hälfte des Wertes ab, der für die ideale Diamantschichtdicke erreichbar wäre. Eine so stark gerichtete Abstrahlung ist daher mit diesem Design möglich und wurde auch bereits von *Checucci et al.* für in organischen Kristallen eingelagerte Moleküle demonstriert [105], die jedoch vollständig in einem *bottom-up*-Verfahren hergestellt werden.



**Abbildung 6.14:** Variation der Dicke  $t_0$  der Diamantschicht für Fall (Ic) (a) und Fall (II) (b) aus Tabelle 6.1. Gezeigt sind die Entwicklung des Sammelfaktors  $\xi$ , der Position des Maximums  $\vartheta_{\max}$  und der Breite  $\Delta\vartheta$  des Peaks im Richtfaktor  $F(\vartheta)$  in Abhängigkeit von  $t_0$ . Deutlich zu erkennen ist, dass  $\vartheta_{\max}$  beim Unterschreiten eines Mindestwertes für  $t_0$  einen Wert von  $0^\circ$  annimmt, entsprechend einer stark gerichteten Abstrahlung (Beaming). An diesen Stellen ist  $\xi$  jedoch bereits deutlich reduziert.

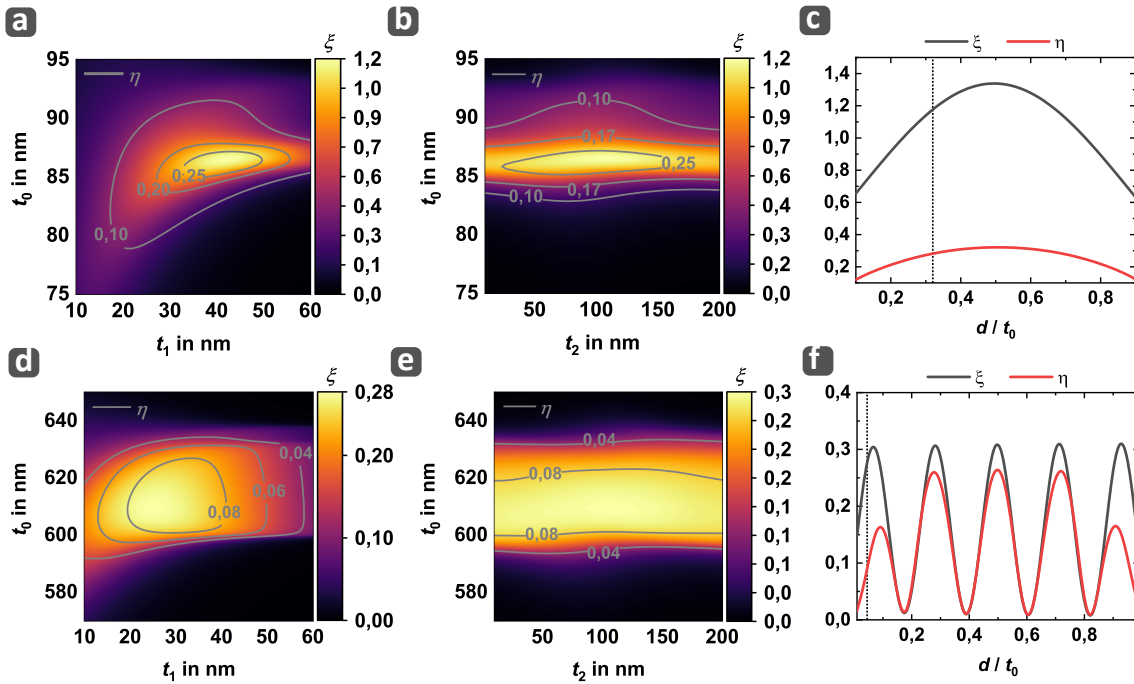


Dadurch kann die Schichtdicke des Wirtsmediums sehr genau eingestellt werden, wodurch eine genaue Abstimmung zwischen Beaming und hohem Sammelfaktor experimentell möglich wird. Spätestens an diesem Punkt, an dem wenige Nanometer darüber entscheiden, ob Beaming auftritt oder das Maximum von  $\xi$  erreicht wird, stellt sich die Frage, inwiefern die in den Tabellen 6.1 und 6.2 berechneten Optimalwerte für die einzelnen Schichtdicken tatsächlich realisiert werden können bzw. müssen, um die Leistungsfähigkeit des Designs ausnutzen zu können. Dies führt auf die Diskussion von Fabrikationstoleranzen, der wir uns im nächsten Abschnitt widmen wollen.

### 6.1.5 Fabrikationstoleranzen

Die in den Tabellen 6.1 und 6.2 auf 0,1 nm genau gelisteten Werte für die einzelnen Schichtdicken sind, wenn überhaupt, nur mit hohem technischem Aufwand erreichbar, da dafür eine hohe Genauigkeit sowohl bei der Beschichtung als auch bei der Messung der erreichten Schichtdicke gegeben sein muss. Wie wir schon in Kapitel 4 diskutiert haben, besitzen auch die in dieser Arbeit hergestellten Diamantmembranen keine einheitliche Dicke, sondern weisen einen signifikanten Gradienten auf, sodass sich die für die Funktionalität des Designs äußerst wichtige Dicke der Diamantschicht  $t_0$  im Experiment durch die Position des Emitters in der Diamantmembran ergibt. Daher stellt sich die Frage, inwiefern die in den letzten beiden Abschnitten gefundenen Designs Abweichungen auch der übrigen Parameter zulassen. Dazu werden exemplarisch für die zwei Fälle (Ic) und (II)  $\xi$  und  $\eta$  in Abhängigkeit der Parameter  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  und  $d$  berechnet. In Abbildung 6.15 (a) sind  $t_0$  und  $t_1$ , in Abbildung 6.15 (b)  $t_0$  und  $t_2$  und in Abbildung 6.15 (c)  $d$  variiert. Alle anderen Parameter sind fest gemäß Fall (Ic) in Tabelle 6.1 eingestellt. In den Abbildungen (d), (e), (f) ist gleiches für Fall (II) in Tabelle 6.1 gezeigt. Aus den Abbildungen ist bei der Variation von  $t_0$  und  $t_1$  deutlich zu sehen, dass eine Genauigkeit von 0,1 nm nicht benötigt wird, um die berechneten Werte für  $\xi$  oder  $\eta$  zu erreichen. Für beide Fälle toleriert das Design Variationen der Silberschichtdicke  $t_1$  von über 10 nm, was im Bereich der erreichbaren Genauigkeit liegt. Die genaue Dicke  $t_2$  der Siliziumdioxidschicht ist noch weniger kritisch. Dafür bietet die Diamantschichtdicke  $t_0$  für Fall (Ic) nur einen Spielraum von wenigen Nanometern. Anders für Fall (II), hier kann  $t_0$  um etwa 30 nm variieren mit nur geringen Einbußen für  $\xi$  oder  $\eta$ . Bezogen auf den Gradienten in  $t_0$ , der je nach Probe bei etwa  $2 \text{ nm } \mu\text{m}^{-1}$  bis  $4 \text{ nm } \mu\text{m}^{-1}$  liegt, ergeben sich laterale Ausdehnungen der Resonanzen von mehreren Mikrometern. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, in eben diesen relevanten Bereichen der Diamantschichtdicke auch viele  $\text{SnV}^-$ -Zentren zu finden, die eine gute Kopplung ihrer ZPL an den Resonator zeigen. Letztlich zeigt die Variation von  $d$ , dass eine tiefere Implantation in beiden Fällen sinnvoll ist und eine vergleichsweise einfache Möglichkeit darstellt, die Leistungsfähigkeit des Designs besser auszunutzen. Die Tatsache, dass  $\xi$  in Abhängigkeit von  $h$  nur die Feldverteilung der Resonanz mit  $q = 1$  bzw.  $q = 5$  abbildet und nicht die der niedrigeren Resonanzen liegt darin begründet, dass nur diese Resonanzen im jeweiligen Fall Leckmoden ausbildet, die zu  $\xi$  beitragen.

Mit diesen abschließenden Rechnungen ist gezeigt, dass das hier vorgeschlagene Design



**Abbildung 6.15:** Variation von  $t_0$  und  $t_1$  um deren Optimalwerte herum für die Fälle (Ic) (a) und (II) (d) aus Tabelle 6.1. Deutlich zu erkennen ist, dass insbesondere für Fall (II) große Fabrikationstoleranzen bezüglich beider Parameter existieren. Noch deutlicher wird dies bei der Variation von  $t_0$  und  $t_2$  um deren Optimalwerte herum für die Fälle (Ic) (b) und (II) (e). In allen vier Abbildungen ist  $\xi$  in Farben kodiert, während von  $\eta$  Isolinien eingezeichnet sind. Die Variation von  $h$  zeigt deutlich, dass eine tiefere Implantation in beiden Fällen zu einer Verbesserung führen würde. Außerdem kann die Feldverteilung im Resonator anhand beider Verläufe abgeleitet werden, für Fall (Ic) in Abbildung (c) mit  $q = 1$  mit einem Knoten in der Mitte und in Fall (II) in Abbildung (f) mit  $q = 5$  mit entsprechend fünf Knoten.

für Fall (II) im Rahmen der in dieser Arbeit erreichbaren Genauigkeit bei der Fabrikation realisierbar sein sollte. Bevor wir auf die Fabrikation der Silber- und Siliziumdioxid-schichten und die experimentellen Ergebnisse eingehen, diskutieren wir im nächsten Abschnitt abschließend Erweiterungsmöglichkeiten des Designs.

### 6.1.6 Erweiterungsmöglichkeiten des Designs

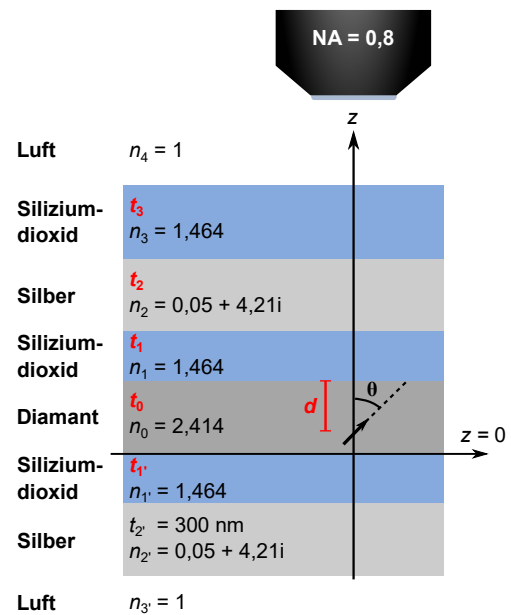
#### Dielektrische Pufferschichten

Wie bereits erwähnt können dielektrische Schichten zwischen Diamantschicht und Silberschicht die Kopplung des Dipols an SPPs reduzieren. Eine detaillierte Studie dazu haben *Galal et al.* veröffentlicht, wobei die Autoren sich darin auf eine Diamantschichtdicke von  $t_0 = 50$  nm beziehen und das System auf eine Maximierung von  $\eta$  bei gleichzeitigem Beaming optimieren [144]. Die Berechnungen beziehen sich auf das SiV<sup>-</sup>-Zentrum und sind somit für  $\lambda_0 = 738$  nm durchgeführt, weshalb wir das Design in diesem Abschnitt bezüglich seiner Leistungsfähigkeit für  $\lambda_0 = 620$  nm untersuchen.

Die Einschränkung  $t_0 \geq 50 \text{ nm}$  behalten wir bei. Außerdem nehmen wir im Gegensatz zu *Galal et al.* eine realistische Dipolorientierung entsprechend  $\theta = 54,7^\circ$  an. Abbildung 6.16 skizziert das so definierte Design. Lässt man für die Optimierung alle verbleibenden Parameter offen, entsprechend dem bisherigen Fall (Ib), schlägt sie bezüglich  $\xi$  fehl. Die Pufferschichten werden mit  $t_1 = t_1' = 0 \text{ nm}$  vollständig entfernt, die somit gefundene Konfiguration entspricht dann exakt den Werten für Fall (Ia) aus Tabelle 6.1. Dies ist damit zu erklären, dass  $\xi$  vor allem durch einen hohen Purcell-Faktor  $1 + F$  erhöht wird und mit Pufferschichten keine höheren Werte für  $1 + F$  erreicht werden können als ohne.

Eine Optimierung bezüglich  $\eta$  zeigt jedoch, dass die Pufferschichten durchaus einen positiven Einfluss haben können: Die Sammeffizienz verdoppelt sich durch die Pufferschichten signifikant auf  $\eta = 0,60$ , sofern wir eine Optimierung mit beliebiger Abstrahlcharakteristik durchführen, vergleiche Fall (IIIa) in Tabelle 6.3. Eine Optimierung unter der Vorgabe von Beaming gelingt ebenfalls nur bezüglich  $\eta$  (Fall (IIIb)), es ergibt sich dann  $\eta = 0,51$ . Dafür zeigt das Fernfeld wie vorgegeben eine gerichtete Abstrahlung mit  $\vartheta_{\max} = 0^\circ$ . Sofern daher eine hohe Sammeffizienz bei gleichzeitiger gerichteter Abstrahlung erreicht werden soll, eignen sich dielektrische Pufferschichten durchaus als vergleichsweise einfach zu implementierende Verbesserungsmöglichkeit, sofern Diamantmembranen mit einer Dicke deutlich unter  $100 \text{ nm}$  hergestellt werden können. Außerdem ist auch zu beachten, dass die Pufferschichten die Resonatorlänge und damit die effektiven Indizes der Leckmoden beeinflussen, sodass die Fabrikationstoleranzen dieser Schichten mit wenigen Nanometern im Bereich derer der Diamantschicht und nicht derer der Silberschichten liegen.

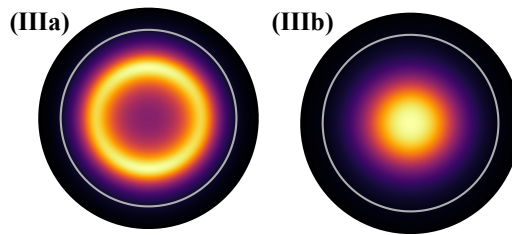
Abschließend ist anzumerken, dass wir das in diesem Abschnitt vorgestellte Design mit Pufferschichten auf die Verwendung von Siliziumdioxid beschränken. *Galal et al.* zeigen jedoch, dass Pufferschichten mit geringerem Brechungsindex das Potential des Designs weiter erhöhen könnten [144]. Mögliche Kandidaten für entsprechende Materialien sind neben konventionellen niedrig-brechenden Dielektrika wie etwa Magnesiumfluorid auch neuartige Ansätze für dünne Schichten aus konventionellen Oxiden, die durch ein besonderes Wachstum effektive Brechungsindizes  $n < 1,1$  zeigen [373, 374].



**Abbildung 6.16:** Skizze des Designs mit zusätzlichen Pufferschichten: Die Diamantmembran mit Dicke  $t_0$  ist nun von zwei Schichten aus Siliziumdioxid umgeben, auf welche die Silberschichten folgen. Die Parameter der Optimierung sind in rot markiert  $t_0, t_1, t_2, t_3, t_1'$  und  $d$ .

**Tabelle 6.3:** Optimierungsergebnisse unter Einbeziehung beidseitiger Pufferschichten aus Siliziumdioxid für eine hohe Sammeleffizienz ohne (Fall (IIIa)) und mit (Fall (IIIb)) Vorgabe von Beaming. Die unterstrichenen Werte sind im entsprechenden Fall fixiert, alle anderen ergeben sich als Bestwerte der Optimierung. Der Minimalwert für  $t_0$  ist auf 50 nm festgelegt. Die Werte für  $t_0, t_1, t_2, t_3, t_{1'}$  und  $d$  sind in Nanometern angegeben.

|        | $\theta$     | $t_0$ | $d$  | $t_1$ | $t_2$ | $t_3$ | $t_{1'}$ | $\eta$ | $\eta/\eta_0$ | $\xi$ | $1 + F$ |
|--------|--------------|-------|------|-------|-------|-------|----------|--------|---------------|-------|---------|
| (IIIa) | <u>54,7°</u> | 50    | 32,6 | 24,1  | 31,9  | 95,8  | 29,9     | 0,60   | 21            | 1,06  | 1,75    |
| (IIIb) | <u>54,7°</u> | 50    | 21,6 | 21,6  | 32,0  | 95,8  | 27,4     | 0,51   | 18            | 0,63  | 1,24    |



**Abbildung 6.17:** Auf ihr jeweiliges Maximum normierte Fernfelder  $D(\vartheta, \phi)$  für die in Tabelle 6.3 berechneten Fälle. Während die Optimierung ohne explizite Forderung von Beaming in Fall (IIIa) ein ringförmiges Fernfeld erzeugt, ist die Abstrahlung für Fall (IIIb) sehr nahe an einer idealen gaußschen Grundmode.

### Ölimmersion

Als letzte Option möchten wir die zusätzliche Verwendung eines alternativen Immersionsmediums testen. Dadurch entfällt physikalisch der Übergang von Siliziumdioxid zu Luft. Ferner prädestiniert die technische Notwendigkeit einer Schicht aus Siliziumdioxid den Austausch dieser Schicht mit einem Deckglas, das auf eine Immersionsflüssigkeit abgestimmt eine verbesserte Auskopplung bewirken kann. Denkbar ist etwa, ein mit der dünnen Silberschicht beschichtetes Deckglas mit der Diamantmembran durch Van-der-Vaals-Bindungen zu verbinden, was in der Literatur als Direktverbindung (engl. *direct bond*) bezeichnet wird. Die generelle Möglichkeit, Diamanten mittels Direktverbindung dauerhaft mit anderen dielektrischen Substraten zu verbinden, ist bereits demonstriert worden [103, 375]. Für metallisierte Oberflächen müssten zumindest weitere Tests erfolgen. Durch Ölimmersion ist üblicherweise eine numerische Apertur von 1,25 bis 1,65 mit handelsüblichen Objektiven erreichbar. Auch diese Option haben *Galal et al.* bereits für SiV<sup>-</sup>-Zentren mit  $\theta = 90^\circ$  betrachtet [144]. Abbildung 6.18 skizziert das Design. Wir gehen von einem einfachen Deckglas mit  $n = 1,5$  aus, in Kombination mit einem passenden Immersionsöl und einem Objektiv mit  $NA=1,45$ . Wie im Fall der Pufferschichten betrachten wir erneut den Fall  $\lambda_0 = 620\text{ nm}$  und  $\theta = 54,7^\circ$ .

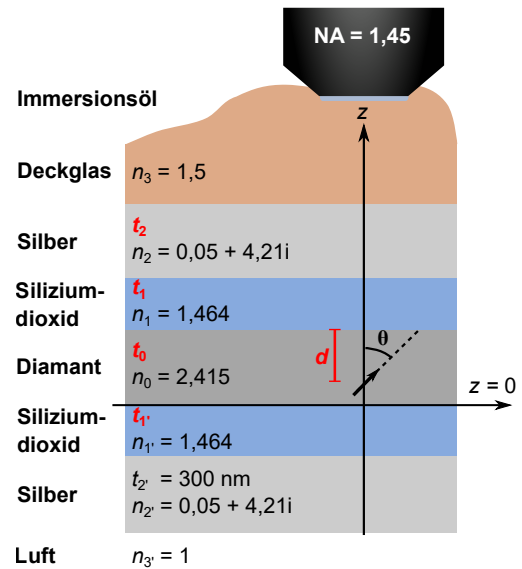
Zunächst diskutieren wir die Möglichkeit eines verbesserten Sammelfaktors. Eine Optimierung führt erneut zu einer Konfiguration ohne Pufferschichten, sodass das Design sich einzig durch die Verwendung von Ölimmersion von dem in Tabelle 6.1 genannten Fall (Ib) unterscheidet. Dieses Mal ergibt sich jedoch mit  $\xi = 1,90$  eine deutliche Steigerung zum entsprechenden Fall ohne Immersion, entsprechend einer 83-fachen Stei-

gerung von  $\xi$  gegenüber dem Vergleichsfall einer unstrukturierten Diamantoberfläche. Die genaue Konfiguration ist in Tabelle 6.4 als Fall (IVa) gekennzeichnet. Der alleinige Austausch der dünnen Siliziumdioxidschicht durch ein Deckglas mit entsprechender Ölimmersion sorgt damit auch für eine realistische Dipolorientierung für ähnlich hohe Werte, wie sie ohne Immersion nur für  $\theta = 90^\circ$  erreicht werden können.

Damit ist dieses Design, das wie beschrieben ohne Pufferschichten auskommt, für einen hohen Sammelfaktor in zukünftigen Experimenten durchaus zu bevorzugen, in dieser Arbeit wird jedoch mangels eines geeigneten Versuchsaufbaus zur Ölimmersion darauf verzichtet. Auch für höhere Resonanzen, wie sie für nicht-resonante Anregung benötigt werden, führt die Verwendung von Immersion zu einer Erhöhung der erreichbaren Werte für  $\xi$ . Allerdings ist abschließend erneut darauf hinzuweisen, dass die Notwendigkeit von Ölimmersion das Design inkompatibel zu Tieftemperaturexperimenten macht, was die Anwendungsmöglichkeiten in allen Bereichen der QIT deutlich einschränkt.

Für eine maximale Sammeleffizienz  $\eta$  wird auch hier eine Konfiguration mit Pufferschichten endlicher Dicke gefunden. Allerdings führt die Optimierung ohne Berücksichtigung von Beaming zu einer Konfiguration mit extremen Emissionswinkeln, die die angenommene NA vollständig ausnutzen. Dabei wird jedoch mit  $\eta = 0,74$  ein Rekordwert aufgestellt, drei von vier strahlenden Zerfällen führen damit zu einem aufgesammelten Photon. Interessanterweise ist die obere Silberschicht dabei nur noch etwa 10 nm dick, der Purcell-Faktor ist nahezu 1, vergleiche Fall (IVb) in Tabelle 6.4. Für eine Optimierung mit Berücksichtigung von Beaming ergibt sich hingegen Fall (IVc) in Tabelle 6.4. Das Fernfeld ist sehr stark verkleinert und es wird mit  $\eta = 0,58$  eine deutliche höhere Sammeleffizienz erreicht. Dabei muss jedoch wie schon zuvor beachtet werden, dass eine Diamantmembran mit  $t_0 \approx 50$  nm eine zusätzliche technische Herausforderung darstellt.

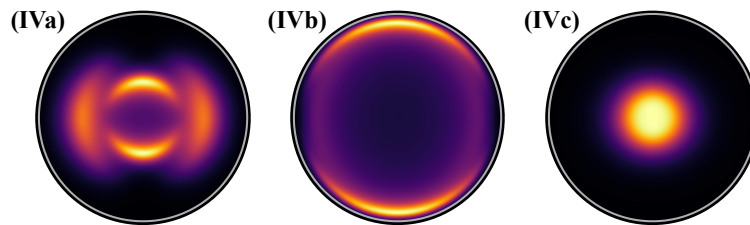
Objektive mit noch höherer NA haben in diesem Fall keinerlei experimentell relevante Vorteile, da Fall (IVb) ohnehin aufgrund der extremen Abstrahlungscharakteristik nicht zu bevorzugen ist und für Fall (IVc) sogar eine niedrigere NA ausreichend wäre. Kernaspekt der Verwendung von Ölimmersion ist daher die Vermeidung des Übergangs von Siliziumdioxid zu Luft.



**Abbildung 6.18:** Skizze des Designs mit zusätzlichen Pufferschichten und unter Verwendung von Ölimmersion, wodurch die oberste Dünnschicht aus Siliziumdioxid durch ein dickes Deckglas ersetzt wird, das mit einem passenden Immersionsöl und Objektiv mit hoher NA ergänzt wird.

**Tabelle 6.4:** Optimierungsergebnisse unter Einbeziehung beidseitiger Pufferschichten und Ölimmersionsmikroskopie für einen hohen Sammelfaktor (Fall (IVa)) und eine hohe Sammeffizienz ohne (Fall (IVb)) und mit (Fall (IVc)) Forderung von Beaming. Die unterstrichenen Werte sind im entsprechenden Fall fixiert, alle anderen ergeben sich als Bestwerte der Optimierung. Der Minimalwert für  $t_0$  ist auf 50 nm festgelegt. Die Werte für  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_1'$  und  $d$  sind in Nanometern angegeben.

|       | $\theta$     | $t_0$ | $d$  | $t_1$ | $t_2$ | $t_1'$ | $\xi$  | $\xi/\xi_0$   | $\eta$ | $1 + F$ |
|-------|--------------|-------|------|-------|-------|--------|--------|---------------|--------|---------|
| (IVa) | <u>54,7°</u> | 87,5  | 43,0 | 0     | 35,3  | 0      | 1,90   | 83            | 0,44   | 4,32    |
|       | $\theta$     | $t_0$ | $d$  | $t_1$ | $t_2$ | $t_1'$ | $\eta$ | $\eta/\eta_0$ | $\xi$  | $1 + F$ |
| (IVb) | <u>54,7°</u> | 50,0  | 45,0 | 34,5  | 9,6   | 55,0   | 0,74   | 26            | 0,75   | 1,01    |
| (IVc) | <u>54,7°</u> | 52,5  | 28,0 | 21,5  | 26,4  | 22,1   | 0,58   | 21            | 0,79   | 1,37    |



**Abbildung 6.19:** Auf ihr jeweiliges Maximum normierte Fernfelder  $D(\vartheta, \phi)$  für die in Tabelle 6.4 berechneten Fälle. Aufgrund der in diesem Fall höheren NA ist der graue Ring, der die durch das Objektiv abgedeckten Winkel kennzeichnet, fast bis zum Rand ausgedehnt, entsprechend einem maximalen Detektionswinkel von  $\vartheta_{NA} = 75,2^\circ$ .

### 6.1.7 Zusammenfassung der Optimierungsergebnisse

Abschließend können wir festhalten, dass das Design in seiner einfachsten Form bereits eine enorme Steigerung des Sammelfaktors  $\xi$  zulässt. Im realistisch umsetzbaren Fall (Ib) in Tabelle 6.1 kann eine fast 60-fache Steigerung von  $\xi$  und damit auch der Sättigungszählrate erreicht werden. Diese Steigerung kommt hauptsächlich durch einen hohen Purcell-Faktor und eine daher stark verkürzte Lebensdauer des angeregten Zustands zustande. Die Kopplung an Plasmonen, die ebenfalls zum hohen Purcell-Faktor beiträgt, reduziert die Sammeffizienz in diesem Fall auf  $\eta = 0,32$ , was jedoch weiterhin deutlich besser ist als die Sammeffizienz aus einem unstrukturierten Diamanten. Durch die Einführung von Pufferschichten kann außerdem mit  $\eta = 0,60$  eine Verdopplung der Sammeffizienz erreicht werden, mit gefordertem Beaming lässt sich noch  $\eta = 0,51$  erreichen. Für einen hohen Sammelfaktor sind die Pufferschichten hingegen hinderlich, da die Erhöhung des Purcell-Faktors dann schwächer ausfällt.

Das durchaus hohe Potential dieses vergleichsweise einfachen Designs lässt sich jedoch nur für nah-resonante oder resonante Anregung erreichen, da die optische Antenne als Fabry-Pérot-Resonator in diesen Fällen keine anderen Resonanzen bei niedrigeren Wellenlängen besitzt, die eine effiziente nicht-resonante Anregung zulassen. Optimiert für nicht-resonante Anregung bei 516 nm ergibt sich ohne Pufferschichten nur noch eine 12-fache Steigerung von  $\xi$ . Mit  $\eta = 0,09$  führt dann nur noch knapp jeder zehnte strah-

lende Zerfall zu einem aufgesammelten Photon. Letzteres kann auch durch eine gezielte Optimierung der Struktur bezüglich  $\eta$  statt  $\xi$  nicht weiter erhöht werden, wie die Ergebnisse in Tabelle 6.2 zeigen. Einzig die Einführung von Pufferschichten oder Ölimmersion könnte auch hier erneut für eine Steigerung von  $\eta$  sorgen. Diese Fälle haben wir jedoch nicht weiter diskutiert, da wir im Rahmen dieser Arbeit primär an einer Erhöhung von  $\xi$  interessiert sind.

Letztlich müssen wir an dieser Stelle anmerken, dass die hier vorgestellte Analyse noch nicht ausreichend ist, um von einer Steigerung von  $\xi$  direkt auf eine Steigerung der Zählrate schließen zu können. Dazu fehlt die Berechnung der Kopplungseffizienz in die als konfokale Blende dienende Monomodenfaser des verwendeten Versuchsaufbaus. Diese Kopplungseffizienz hängt von der räumlichen Emissionscharakteristik  $D(\vartheta, \varphi)$  ab und fließt in die Detektionseffizienz  $\chi$  und damit auch in die Zählrate ein. Für ein Design mit Beaming wird die Detektionseffizienz daher höher sein als etwa für die ringförmigen Fernfelder, die sich etwa bei den Optimierungen gemäß Fall (II) ergeben. Daher ist zu erwarten, dass wir experimentell geringere Steigerungen der Zählrate beobachten werden, als es durch die Steigerung von  $\xi$  durch die optische Antenne allein zu erwarten wäre. In einer künftigen Erweiterung des Modells könnte die Kopplungseffizienz möglicherweise über die Berechnung eines Überlappungsintegrals zwischen  $D(\vartheta, \varphi)$  und des Fernfelds der Monomodenfaser berechnet werden.

## 6.2 Experimentelle Implementierung

*Alle in diesem Kapitel gezeigten Elektronenmikroskopieaufnahmen (REM-Aufnahmen) und zugehörige energiedispersive Röntgenspektroskopieanalysen (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) wurden von Christoph Pauly<sup>1</sup> erstellt.*

Experimentell sind wir primär an einer Implementierung von Fall (II) in Tabelle 6.1 interessiert, das heißt wir streben einen hohen Sammelfaktor unter nicht-resonanter Anregung an. Die konkrete Wahl der Beschichtungen haben wir im Verlauf der Experimente auf Basis der Ergebnisse der jeweils vorangegangenen Experimente angepasst, weshalb auch im Folgenden eine chronologische Beschreibung der Experimente erfolgt.

### 6.2.1 Fabrikation der metallo-dielektrischen Schichten

Zur Fabrikation aller in dieser Arbeit verwendeten Schichten mit Ausnahme der Diamantschicht wird eine Elektronenstrahl-Aufdampfanlage (*Pfeiffer Classic 500 L*) verwendet, die im *Nano Structuring Center* an der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verfügung steht. Ebenfalls dort vorhanden sind ein Rasterkraftmikroskop (RKM, *Park AFM XE-70*) und ein spektroskopisches Ellipsometer (*HORIBA Jobin Yvon UVISEL-NIR*), mit denen eine umfassende Charakterisierung der erzeugten Schichten durchgeführt werden kann.

Die verwendeten Prozessrezepte zur Beschichtung sind im Anhang A.2 gelistet. Bevor die eigentlichen Diamantproben beschichtet werden, sind umfangreiche Tests zur Be-

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe, Universität des Saarlandes.



stimmung der Beschichtungsrate und der optischen Eigenschaften der erzeugten Schichten nötig. Dazu werden zunächst  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  große, beidseitig polierte Siliziumsubstrate im Ultraschallbad in Lösungsmitteln gereinigt und anschließend mit 100nm Chrom beschichtet. Die Chromschicht sorgt einerseits für eine hohe Reflektivität des Substrats, was die späteren Messungen der optischen Eigenschaften insbesondere für die transparenten Siliziumdioxidschichten erleichtert, andererseits ist Chrom ein bekanntermaßen guter Haftvermittler zwischen Siliziumsubstraten mit nativer Oxidschicht und den im weiteren Verlauf darauf abgeschiedenen metallischen und dielektrischen Schichten. Auf den verchromten Substraten werden anschließend mittels konventioneller Fotolithografie Lackstege erzeugt. Die Verwendung eines Negativlacks (*AZ nLOF 2035*) mit kurzer Belichtungszeit erzeugt einen starken Unterschnitt an den Rändern der Stege. Danach sind die Substrate bereit für die Tests der Rezepte zur Beschichtung. Dazu werden je Test mehrere lithographierte Substrate beschichtet, gefolgt vom Abheben der Lackstrukturen in Aceton (engl. *lift-off*). Die so erzeugte Kante kann genutzt werden, um die Dicke der aufgedampften Schicht mit dem RKM zu bestimmen. Damit kann iterativ die Abweichung zwischen der im Prozessrezept eingestellten Schichtdicke und der tatsächlich erhaltenen Schichtdicke reduziert werden, um letztlich Schichten wohldefinierter Dicke herstellen zu können. Auch bei der eigentlichen Beschichtung der Diamanten werden mehrere Kontrollproben im selbem Prozess zusammen mit den Diamantproben beschichtet, an denen dann die optischen Eigenschaften und Schichtdicken gemessen werden. Eine Vermessung dieser Eigenschaften direkt an den beschichteten Diamantproben ist aufgrund der geringen Größe der Proben nicht möglich.

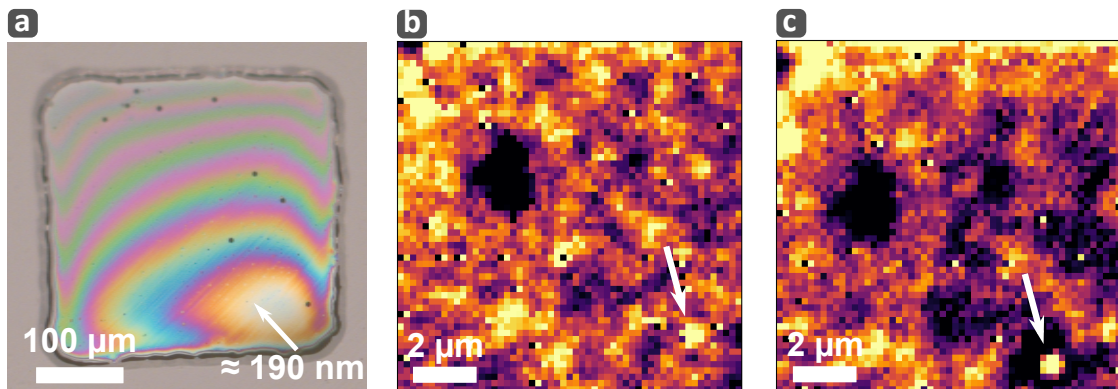
Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften verwenden wir spektroskopische Ellipsometrie. Die vom Hersteller vorgeschlagene Standardeinstellung einer einzigen Stellung von Polarisator und Analysator hat für die Vermessung der Metallschichten zu keinen verwertbaren Rohdaten geführt. Daher werden die beschichteten Substrate in zwei verschiedenen Stellungen von Polarisator und Analysator vermessen, um möglichst detaillierte Messdaten zu erhalten (*Modus standard merge*). Üblicherweise wird an diese Daten ein ellipsometrisches Materialmodell angepasst. Während etwa für Siliziumdioxid ein einfaches Dispersionsmodell ausreicht, ist die Modellierung von Metallen über einen großen Spektralbereich wesentlich aufwändiger. Da die mikroskopischen Materialeigenschaften, die aus einem solchen Modell extrahiert werden können, jedoch nicht von Interesse sind, sondern lediglich der komplexe Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge benötigt wird, findet wann immer möglich eine direkte Invertierung der Messdaten statt. Dies entspricht einer Rückrechnung der gemessenen ellipsometrischen Winkel auf die Brechungsindizes der Schichten für jede einzelne Wellenlänge. Dazu muss die Dicke der involvierten Schichten genau bekannt sein, was durch die unabhängigen RKM-Messungen gewährleistet ist. Außerdem muss das genaue Substrat vorgegeben werden. Hierfür kann eine entsprechende Referenzmessung einer verchromten Kontrollprobe verwendet werden.



### 6.2.2 Versuch 1

Die experimentellen Ergebnisse dieses Abschnitts sind bereits publiziert worden [106].

In diesem ersten Versuch zur Implementierung streben wir die direkte Umsetzung von Fall (II) aus Tabelle 6.1 an. Die dafür verwendete Probe e6-ddk-001 stammt aus einer älteren Charge und ist daher nur teilweise wie in Kapitel 4 beschrieben prozessiert worden: Das membrandefinierende Ätzen dieser Probe hat Thomas Jung durchgeführt [290]. Die Erzeugung der  $\text{SnV}^-$ -Zentren, das rückseitige Ausdünnen und die anschließende Beschichtung beider Seiten führen wir wie in Kapitel 4 bzw. im vorherigen Abschnitt beschrieben durch. Da die Probe zeitlich weit vor den in Kapitel 5 vorgestellten Experimenten zur thermischen Oxidation prozessiert wurde, ist sie zu keiner Zeit im Luftofen behandelt worden. Nach dem rückseitigen Ausdünnen besitzt die dünnste Membran eine minimale Dicke von  $t_0 \approx 190 \text{ nm}$ , vergleiche Abbildung 6.20 (a). Der Gradient beträgt etwa  $1,8 \text{ nm } \mu\text{m}^{-1}$ . Generell ist ein moderater Gradient eine wünschenswerte Eigenschaft, da er einem variablem Wert für  $t_0$  entspricht und es so ermöglicht, die verschiedenen Resonanzen an unterschiedlichen Positionen auf der Membran zu untersuchen. In Abbildung 6.20 (a) sind entsprechende Fabry-Pérot-Resonanzen, ugs. auch als Dünnschichtinterferenzen bezeichnet, bereits ohne Beschichtung aufgrund des vergleichsweise hohen Brechungsindexkontrast der Diamant-Luft-Grenzflächen deutlich zu sehen. Um den Einfluss der optischen Antenne auf die Emissionseigenschaften bestätigen zu können, vermessen wir zunächst einige  $\text{SnV}^-$ -Zentren nach dem rückseitigen Ausdünnen, aber vor der beidseitigen Beschichtung. Damit können wir eine statistische Aussage zu den Sättigungseigenschaften ohne und mit Kopplung an die optische Antenne machen. Wir beziehen ausschließlich  $\text{SnV}^-$ -Zentren mit einer ZPL bei  $620 \text{ nm}$  in die Statistik ein. Es kommt ferner kein blauer Laser sondern ausschließlich der grüne Anregungslaser zum Einsatz.

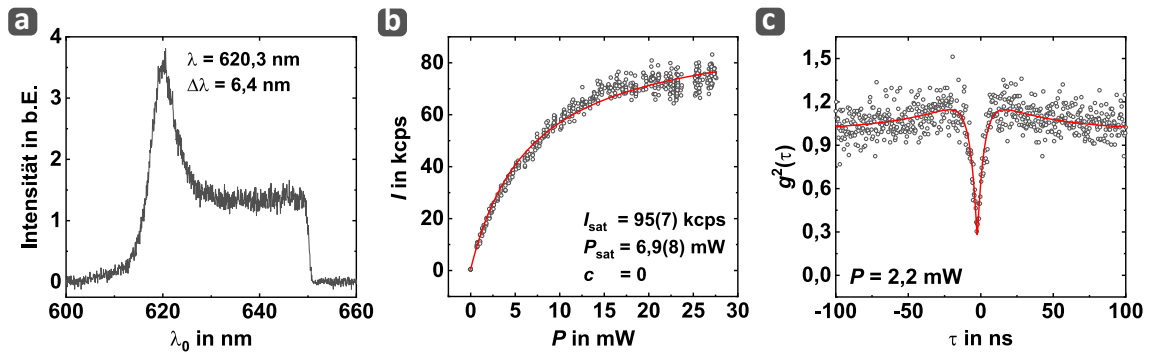


**Abbildung 6.20:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der dünnsten Membran der Probe e6-ddk-001 nach dem rückseitigen Ausdünnen. An der dünnsten Stelle besitzt die Membran eine Dicke von  $t_0 \approx 190 \text{ nm}$ , an der dicksten Stelle in der gegenüberliegenden Ecke sind es etwa  $700 \text{ nm}$ . Anhand der Interferenzmuster ist die Richtung des Gradienten in der Diamantschichtdicke klar erkennbar. (b) Auf einer Fluoreszenzkarte in der Nähe der dünnsten Stelle der Membran sind die einzelnen Emittoren aufgrund des schlechten Kontrasts nur schwer zu erkennen, exemplarisch ist ein vermessenes  $\text{SnV}^-$  Zentrum markiert (weißer Pfeil). (c) Nach den Messungen ist dieses  $\text{SnV}^-$  Zentrum klar erkennbar, da die Hintergrundfluoreszenz in diesem Bereich ausgebleicht ist.

Dazu zeigt Abbildung 6.20 (b) eine exemplarische Fluoreszenzkarte der noch unbeschichteten Membran in der Umgebung der dünnsten Stelle. Trotz des schlechten Kontrasts aufgrund der starken Hintergrundfluoreszenz sind einzelne Emittter zu erkennen. Da wir diese Probe zu keinem Zeitpunkt thermisch oxidiert haben, sind alle drei in Kapitel 5.3.1 diskutierten Komponenten der Hintergrundfluoreszenz vorhanden. Insbesondere das Ausbleichen eines Teils der Hintergrundfluoreszenz ist gut zu beobachten. Dazu zeigt Abbildung 6.20 (c) eine zweite Fluoreszenzkarte desselben Bereichs wie in Abbildung 6.20 (b). Der zwischenzeitlich untersuchte, mit einem Pfeil markierte Emittter ist nun wesentlich besser zu erkennen, da die Hintergrundfluoreszenz in der näheren Umgebung durch die längere Lasereinstrahlung ausgebleicht ist. Zusammen mit der persistenten und fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz, die ebenfalls nachweisbar sind, ergibt sich damit eine deutliche Verschlechterung der Reinheit der Einzelphotonenemission der SnV<sup>-</sup>-Zentren. Um daher sicher nur einzelne Emittter in die Statistik einzubeziehen, muss ein nicht perfekter Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion daher für jedes in Betracht kommende SnV<sup>-</sup>-Zentrum durch die Hintergrundfluoreszenz und den Jitter erklärbar sein. Da jedoch wie bereits in Kapitel 5 diskutiert für die Mehrzahl der Emittter die Stärke der Hintergrundfluoreszenz nicht durch eine Sättigungsmessung gemäß Gleichung (3.11) bestimmt werden kann, wird sie durch den Vergleich der Zählrate am Ort des Emittters und in einem Bereich neben dem Emittter bestimmt. Für die Anpassungen wird erneut  $c = 0$  als untere Schranke der Anpassung fixiert. Dadurch werden die Werte für  $I_{\text{sat}}$  und  $P_{\text{sat}}$  wie schon in Kapitel 5 absolut gesehen potentiell zu hoch eingeschätzt, erlauben aber zumindest einen relativen Vergleich des Sättigungsverhaltens für Emittter in der Diamantmembran und gekoppelt an die optische Antenne.

In Abbildung 6.21 ist das Spektrum (a), eine Sättigungsmessung (b) und eine Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion (c) eines exemplarischen SnV<sup>-</sup>-Zentrums vor der Beschichtung gezeigt. In Sättigung messen wir für dieses Zentrum knapp 100 kcps. Generell ist bei der Einordnung dieser Zahlen jedoch zu beachten, dass das verwendete Objektiv zum Zeitpunkt dieser Messungen eine starke Koma gezeigt hat. Durch diesen Abbildungsfehler hat sich insbesondere die Kopplung in die zur konfokalen Filterung verwendete Monomodenfaser stark verschlechtert, sodass die Detektionseffizienz für die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen etwa einen Faktor 2 bis 4 geringer ist als für die in Kapitel 5 gezeigten Messungen, bei denen das Objektiv bereits wieder repariert gewesen ist.

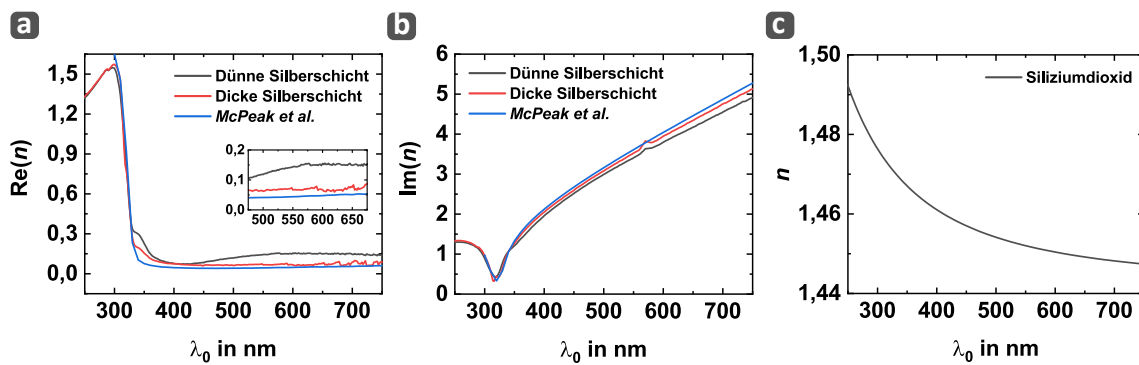
Nach der Vermessung mehrerer einzelner SnV<sup>-</sup>-Zentren erfolgt die beidseitige Beschichtung der Diamantmembran. Trotz sorgfältiger Vorbereitung werden die gewünschten Schichtdicken für Fall (II) in Tabelle 6.1 nicht exakt erreicht. Stattdessen sind sowohl die obere Silberschicht als auch die Siliziumdioxidschicht mit  $t_1 = 30\text{ nm}$  und  $t_2 = 128\text{ nm}$  etwa 10% dicker als benötigt, was auf einen systematischen Fehler hinweist. Eine fehlerhafte RKM-Messung kann ausgeschlossen werden, da eine Vergleichsmessung mit einem Oberflächenprofilometer (*Bruker Dektak XT*) innerhalb der Messgenauigkeit dieselben erhöhten Werte ergibt. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Abweichung trotz einer vorangegangenen Kalibrierung ist eine zwischenzeitige Degradierung des Schwingquarzes, der zur *in situ* Messung der Beschichtungsrate und damit der Schichtdicke verwendet wird: Der Beschichtungsprozess wird automatisch beendet, sobald die gemessene



**Abbildung 6.21:** Exemplarische Messungen des Spektrums (a), Sättigungsverlaufs (b) und der  $g^{(2)}$ -Funktion (c) eines einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentrums im Bereich der dünnsten Stelle der Diamantmembran. Das Spektrum identifiziert den Emitter als  $\text{SnV}^-$ -Zentrum mit einer ZPL bei 620 nm, ebenfalls sichtbar ist die Filterkante bei 650 nm. Die Sättigungsmessung lässt wie im Text beschrieben keine Anpassung eines linearen Hintergrunds zu. Nur die  $g^{(2)}$ -Messung zeigt durch den unvollständigen Einbruch das Vorhandensein von Hintergrundfluoreszenz an.

ne Schichtdicke mit der im Prozessrezept eingestellten Schichtdicke übereinstimmt. Die Messung der Dicke der bereits abgeschiedenen Schicht erfolgt indirekt über die Messung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes, der zusammen mit den Proben in der Kammer platziert ist und ebenfalls beschichtet wird. Dadurch ändert sich die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes kontinuierlich während der Beschichtung. Aus dieser Änderung kann die Beschichtungsrate zu jedem Zeitpunkt des Prozesses bestimmt werden, woraus letztlich die Schichtdicke berechnet wird. Daher muss für jedes Material ein Faktor bestimmt werden, der die Änderung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes materialspezifisch einer Beschichtungsrate zuordnet. Die Bestimmung dieses Faktors ist Aufgabe der vorangehenden Kalibrierung. Dass wir trotz erfolgter Kalibrierung eine Abweichung von 10 % messen, kann damit erklärt werden, dass der Schwingquarz eine endliche Lebensdauer besitzt, die zum Zeitpunkt der Beschichtung bereits nahezu erreicht gewesen ist. Je länger derselbe Schwingquarz eingesetzt wird, desto dicker wird die auf ihm abgeschiedene Schicht und desto ungenauer wird die Messung der Änderung seiner Resonanzfrequenz.

Auch die optischen Eigenschaften der erzeugten Silberschichten weichen teilweise von den Literaturwerten ab, wie aus den Ergebnissen der ellipsometrischen Messungen in Abbildung 6.22 (a) und (b) hervorgeht. Gezeigt sind die Werte für Realteil und den Imaginärteil des Brechungsindex der beiden Silberschichten. Es ist zunächst deutlich zu erkennen, dass die untere, dicke Silberschicht für  $\lambda_0 = 620 \text{ nm}$  mit  $n_{1'} = 0,07 + 4,10i$  nahezu Literaturwerte ( $n_{\text{Ag}} = 0,05 + 4,21$  [359]) zeigt. Für die obere, dünne Silberschicht ist dies nicht der Fall, es ergibt sich  $n_1 = 0,15 + 3,95i$ . Die genaue Ursache dafür ist nicht bekannt. Denkbar ist, dass die dünne Silberschicht aufgrund der kürzeren Zeit der Beschichtung nicht denselben thermischen Leistungseintrag erfahren hat wie die dicke Silberschicht, was zu einer schlechteren Homogenität führen könnte [376, 377]. Dass die von den Literaturwerten abweichenden optischen Eigenschaften insbesondere der dünnen Silberschicht sich tatsächlich negativ auf die Leistungsfähigkeit des Designs auswirken, ist



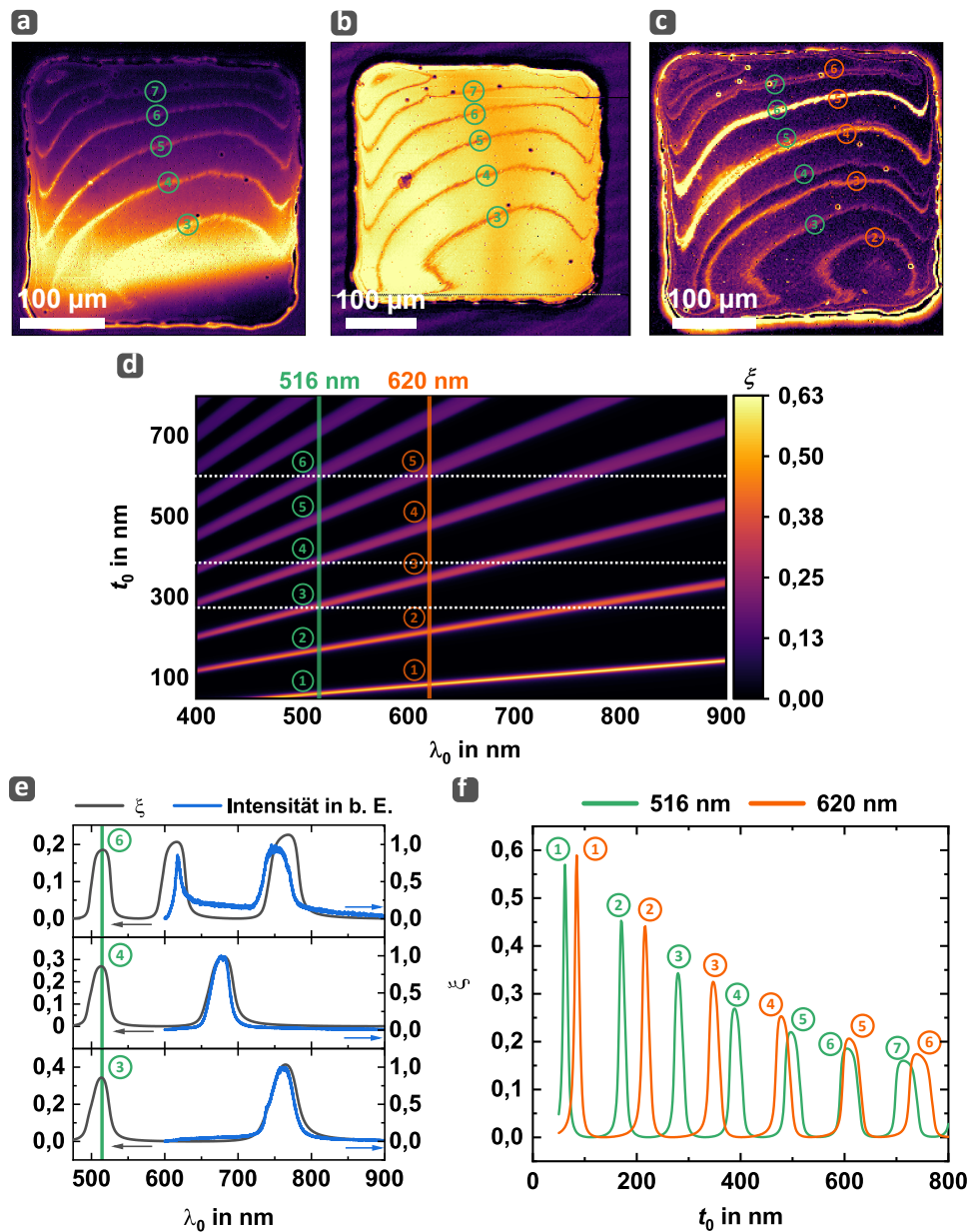
**Abbildung 6.22:** Ergebnisse der Ellipsometrie an den Kontrollproben für die Beschichtung der Probe e6-ddk-001, die Grundlage für die erste Implementierung der optischen Antennen ist (Antenne 1). Gezeigt sind der sich ergebende Realteil (a) und Imaginärteil (b) des Brechungsindex der dünnen und dicken Silberschicht, zusammen mit den bisher verwendeten Literaturwerten. Außerdem ist der reelle Brechungsindex der aufgedampften Siliziumdioxidschicht (c) gezeigt.

nicht direkt am Brechungsindex selbst zu erkennen. Berechnen wir jedoch stattdessen die Reflektivität  $R$ , Transmission  $T$  und Absorption  $A$  unter senkrechtem Einfall, kommend aus einem Medium mit  $n_0 = 2,415$ , auftreffend auf eine 30 nm dicke Silberschicht mit Brechungsindex  $n_1$  bzw.  $n_{Ag}$  gefolgt von Luft, so finden wir:

$$\begin{aligned}
 R = 0,85 \quad T = 0,12 \quad A = 0,03 \quad &\text{für } n_{Ag} = 0,05 + 4,21i \\
 R = 0,77 \quad T = 0,14 \quad A = 0,09 \quad &\text{für } n_1 = 0,15 + 3,95i
 \end{aligned}$$

Für die hier hergestellte dünne Silberschicht ist die Absorption damit drei Mal so hoch wie für eine Silberschicht derselben Dicke mit den Literaturwerten. Die zusätzliche Absorption geht mehrheitlich zulasten der Reflexion, da sich die Transmission nur geringfügig ändert. Um die Leistungsfähigkeit des Designs voll ausnutzen zu können, muss das Prozessrezept zur Abscheidung der Silberschichten daher zukünftig optimiert werden. Die Schutzschicht aus Siliziumdioxid besitzt hingegen mit  $n_2 = 1,45$  einen mit dem Literaturwert [370] vergleichbaren Brechungsindex.

Abbildung 6.23 (a) zeigt die vollständig beschichtete Diamantmembran in Fluoreszenz, wobei die Detektionsbandbreite für diese Messung auf 610 nm bis 750 nm erweitert ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass Streifen erhöhter Fluoreszenz auftreten, deren Verlauf den Interferenzmustern in der Weißlichtabbildung der Membran in Abbildung 6.20 (a) entsprechen. Die Fluoreszenz ist genauer für diejenigen Diamantschichtdicken  $t_0$  erhöht, für die eine Resonanz für die Laserwellenlänge  $\lambda_0 = 516$  nm auftritt. Diese These wird durch die in Abbildung 6.23 (b) gezeigte Messung bestätigt, bei der die Reflexion des grünen Lasers in Abhängigkeit der Position dargestellt ist, entsprechend einer Reflexionskarte statt einer Fluoreszenzkarte. Dafür werden die Fluoreszenzfilter im Detektionsstrahlengang durch Neutralfilter ersetzt, die das von der Probe reflektierte Laserlicht so weit abschwächen, dass es mit den APDs gemessen werden kann. Somit können wir qualitativ das ortsabhängige Reflexionsvermögen des hergestellten Fabry-Pérot-Resonators vermessen. Die Reflexion bricht an ebenjenen Orten auf der Probe ein, an denen die Fluoreszenz in Abbildung 6.23 (a) ein Maximum annimmt. Eine weitere Fluoreszenzkarte, dies-

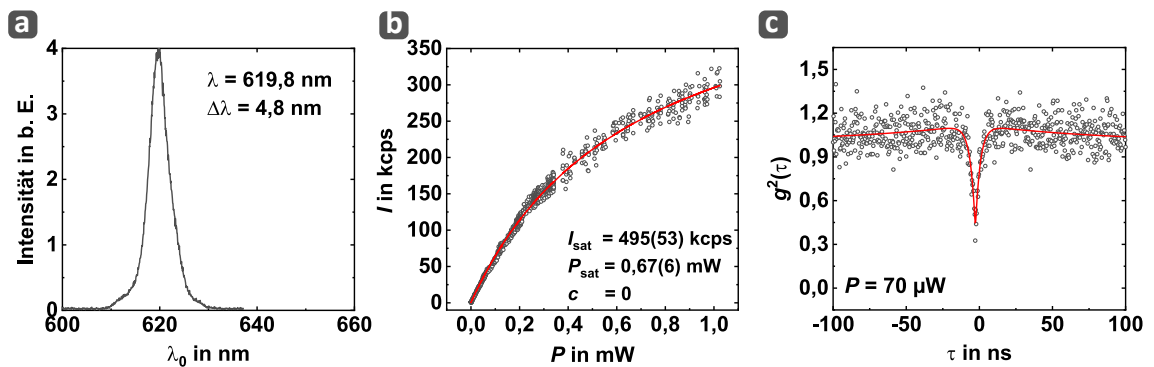


**Abbildung 6.23:** Ein Vergleich zweier Karten der Probe, in Fluoreszenz mit großer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 750 nm (a) und in Reflexion (b), zeigt deutlich, dass die Linien erhöhter Fluoreszenz mit denen verringerter Reflexion übereinstimmen. Damit können sie als Isolinien gleicher Diamantschichtdicke  $t_0$  interpretiert werden, für die eine Resonanz für  $\lambda_0 = 516$  nm besteht. In einer Fluoreszenzkarte mit schmaler Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm (c) werden zusätzliche Streifen sichtbar. Die Interpretation der zusätzlichen Streifen kann theoretisch von einer Berechnung des Sammelfaktors  $\xi$  in Abhängigkeit von  $t_0$  und  $\lambda_0$  (d) abgeleitet werden. Experimentell bestätigen lässt sich dies durch Fluoreszenzspektren (e) gemessen an den Orten, an denen Resonanzen für  $\lambda_0 = 516$  nm auftreten: Die Positionen der Peaks im Spektrum stimmen mit den für diese Schichtdicken berechneten Werten für  $\xi$  in Abhängigkeit von  $\lambda_0$  überein. Der Vergleich der Abhängigkeit von  $\xi$  für  $\lambda_0 = 516$  nm und  $\lambda_0 = 620$  nm von  $t_0$  (f) zeigt, dass bei  $t_0 \approx 610$  nm eine Resonanz für beide Wellenlängen besteht. Dies ist der Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne für eine nicht-resonante Anregung.

mal jedoch mit der wesentlich schmaleren Detektionsbandbreite 610 nm bis 650 nm, ist in Abbildung 6.23 (c) gezeigt. Zusätzlich zu den Fluoreszenzlinien, die einer Resonanz für  $\lambda_0 = 516$  nm entsprechen, tauchen nun weitere Linien auf. Diese zusätzlichen Linien kennzeichnen Stellen auf der Diamantmembran mit einer Dicke  $t_0$ , für die ausschließlich eine Resonanz für die wesentlich schmalere Detektionsbandbreite besteht, vereinfacht gesagt einer Resonanz für  $\lambda_0 \approx 620$  nm, nicht jedoch für  $\lambda_0 = 516$  nm. An diesen Stellen wird der Anregungslaser mehrheitlich reflektiert und koppelt damit nur sehr schlecht an den Resonator. Die im Resonator ankommende Leistung reicht jedoch aus, um eine signifikante Hintergrundfluoreszenz im Bereich  $\lambda_0 \approx 620$  nm zu erzeugen. Um dies auch theoretisch zu bestätigen, zeigt Abbildung 6.23 (d)  $\xi$  in Abhängigkeit von  $t_0$  und  $\lambda_0$  für die gemessenen optischen Eigenschaften und Schichtdicken aller involvierten Schichten und unter der Annahme von  $\theta = 54,7^\circ$  und  $d = 27,5$  nm. Aus dieser Grafik kann abgelesen werden, für welche Diamantschichtdicke  $t_0$  eine Resonanz bezüglich welcher Wellenlänge  $\lambda_0$  besteht. Wie wir in der theoretischen Beschreibung des Designs gesehen haben, koinzidieren die Maxima für  $\xi$  mit den Minima für  $R$ , sodass Maxima für  $\xi$  ebenfalls die Resonanzen des Systems beschreiben. Daher liegt genau dann eine Resonanz vor, wenn für eine Kombination aus  $\lambda_0$  und  $t_0$  ein hoher Wert für  $\xi$  erreicht wird. Dies erlaubt eine weitergehende Verifikation des theoretischen Modells: Zunächst können wir aus der Grafik ablesen, für welche  $t_0$  eine Resonanz für den grünen Anregungslaser mit  $\lambda_0 = 516$  nm besteht. Für die in Abbildung 6.23 (d) eingezeichnete grüne Linie, entsprechend  $\lambda_0 = 516$  nm, ist dies für die Resonanz mit Ordnung  $q = 3$  für  $t_0 \approx 280$  nm der Fall. Aus der Abbildung können wir weiter ablesen, dass für diese Dicke eine weitere Resonanz bei  $\lambda_0 \approx 770$  nm existiert. In dem wir nun Spektren an den Stellen erhöhter Fluoreszenz in Abbildung 6.23 (a) messen, können wir die Positionen der sich ergebenden Peaks in den Spektren mit jenen Werten für  $\lambda_0$  vergleichen, für die sich laut Abbildung 6.23 (d) bei diesem Wert für  $t_0$  ebenfalls eine Resonanz ergeben sollte. Damit lassen sich die Fluoreszenzlinien in Abbildung 6.23 (a) eindeutig den entsprechenden Ordnungen  $q$  der Resonanzen für  $\lambda_0 = 516$  nm zuordnen. Abbildung 6.23 (e) zeigt exemplarisch drei dieser Spektren (blaue Linien), gemessen an den Fluoreszenzlinien entsprechend der Resonanzen des grünen Anregungslasers mit Ordnungen  $q = 3$ ,  $q = 4$  und  $q = 6$ . Zusätzlich ist  $\xi$  in Abhängigkeit von  $\lambda_0$  für die entsprechenden  $t_0$  gezeigt. Die sich ergebene Übereinstimmung zeigt deutlich, dass das Modell den Resonator mit den gegebenen optischen Eigenschaften und Dicken der beteiligten Schichten sehr gut beschreibt. Dabei ist für die Resonanz mit Ordnung  $q = 6$  die Filterkante bei etwa 610 nm zu beachten. Tatsächlich ist genau diese Resonanz für  $\lambda_0 = 516$  nm der Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne für SnV<sup>-</sup>-Zentren unter grüner Anregung, da an dieser Stelle eine zweite Resonanz mit Ordnung  $q = 5$  für  $\lambda_0 \approx 620$  nm existiert. Dies ist einerseits theoretisch in Abbildung 6.20 (f) ablesbar, wo  $\xi$  in Abhängigkeit von  $t_0$  explizit für diese beiden Wellenlängen eingezeichnet ist und sich eine Überlagerung der Resonanzen für  $t_0 \approx 610$  nm ergibt. Andererseits ist dies auch experimentell direkt aus der Fluoreszenzkarte in Abbildung 6.20 (c) erkennbar, da die hellste Fluoreszenzlinie eben jene ist, für die beide Wellenlängen eine Resonanz besitzen. An dieser Stelle koppelt sowohl das Licht des grünen Anregungslasers mit  $\lambda_0 = 516$  nm gut in den Resonator ein als auch die Emission eines



Dipols mit  $\lambda_0 = 620$  nm gut aus dem Resonator aus, was den Arbeitspunkt der optischen Antenne definiert. Entlang dieser hellen Resonanzlinie suchen wir nach  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Dabei müssen wir anmerken, dass die Fluoreszenzlinien primär durch Hintergrundfluoreszenz gespeist werden, die nicht zwangsläufig der Emission eines Dipols mit den gewählten Eigenschaften entspricht. Nichtsdestotrotz ist die Emissionscharakteristik durch den Resonator vorgegeben, die Lage und Position des Dipols darin wirkt sich nur auf die Kopplungseffizienz des Dipols an den Resonator aus. Daher reicht die Berechnung von  $\xi$  für einen beliebigen Dipol in der Diamantschicht aus, um daraus die Resonanzen des Systems ableiten zu können. Einzige Voraussetzung dafür ist, dass der „Probedipol“ so positioniert und orientiert ist, dass die Feldstärke aller möglichen Resonatormoden an seiner Position endlich ist, da sonst keine Kopplung stattfinden würde.



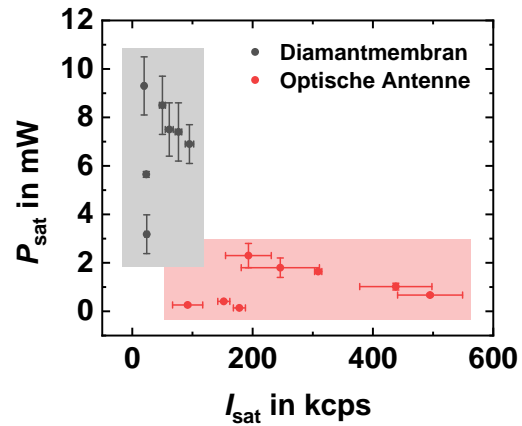
**Abbildung 6.24:** Exemplarische Messungen des Spektrums (a), Sättigungsverlaufs (b) und der  $g^{(2)}$ -Funktion (c) eines einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentrums am Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne für nicht-resonante Anregung. Das Spektrum wurde versehentlich mit einem Filterfenster 615 nm bis 625 nm aufgenommen. Die Sättigungsmessung zeigt nun eine deutliche Verringerung der nötigen Anregungsleistung, zusammen mit einer höheren Zählrate. Die  $g^{(2)}$ -Messung zeigt weiterhin das Vorhandensein von Hintergrundfluoreszenz an, die jedoch relativ zur verwendeten Anregungsleistung ein vergleichbares Niveau aufweist wie in der unbeschichteten Membran.

In Abbildung 6.24 (a), (b) und (c) sind zu Abbildung 6.21 komplementäre Messungen eines exemplarischen  $\text{SnV}^-$ -Zentrums gezeigt, das nahezu optimal am Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne positioniert ist und damit sehr gut an diese koppelt. Anhand des Spektrums ist gut zu erkennen, dass die entsprechende Resonanz sehr gut mit der Position der ZPL bei 620 nm überlappt. Die entsprechende Sättigungsmessung offenbart die Funktionalität des Designs: Sehr geringe Anregungsleistungen  $P$  reichen aus, um eine Zählrate  $I$  von mehreren 100 kcps zu erhalten. Dass es sich dabei nicht nur um Hintergrundfluoreszenz handelt, wird aus der Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion deutlich, die eine ähnliche Hintergrundlimitierung aufweist wie bereits die beispielhaft gezeigte  $g^{(2)}$ -Funktion an einem Emitter in der Diamantmembran vor der Beschichtung, vergleiche Abbildung 6.21 (c). Durch die Messung mehrerer  $\text{SnV}^-$ -Zentren können wir die experimentell beobachtete Änderung von  $I_{\text{sat}}$  mit den Vorhersagen des theoretischen Modells vergleichen. Abbildung 6.25 zeigt dazu eine Statistik der Sättigungswerte für alle vermessenen Emitter, die wir anhand der Messdaten als einzelne  $\text{SnV}^-$ -Zentren mit einer

ZPL bei 620 nm identifiziert können. Zur Beurteilung dieser Daten ist erneut ein Blick auf Abbildung 6.23 (f) nützlich. Hier kann für  $q = 5$  bezüglich  $\lambda_0 = 620$  nm eine Dicke von  $t_0 = 608,6$  nm als idealer Arbeitspunkt extrahiert werden. Dadurch ergibt sich im Idealfall  $\xi = 0,214$ . Die untersuchten SnV<sup>-</sup>-Zentren in der Diamantmembran vor der Beschichtung sind mehrheitlich bei einer Dicke der Diamantmembran von  $t_0 \approx 190$  nm lokalisiert, wofür wir  $\xi = 0,022$  berechnen können.

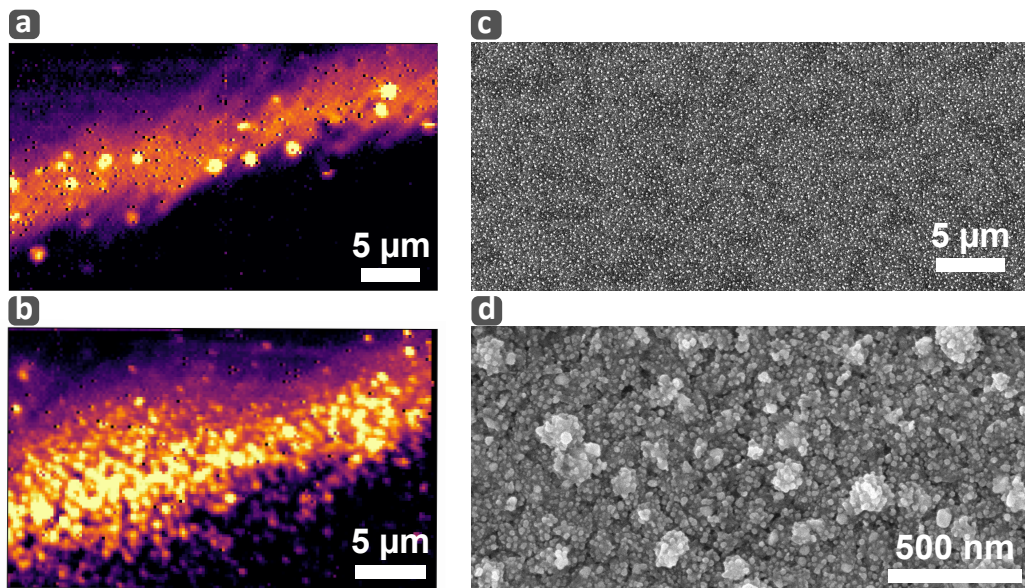
Daraus ergibt sich eine theoretische Steigerung von  $\xi$  und damit der detektierbaren Sättigungszählrate  $I_{\text{sat}}$  um einen Faktor 10. Aus der Statistik in Abbildung 6.25 extrahieren wir als niedrigsten (höchsten) gemessenen Wert für  $I_{\text{sat}}$  in der unbeschichteten Diamantmembran 20 kcps (95 kcps), wohingegen wir für die an die optische Antenne gekoppelten SnV<sup>-</sup>-Zentren 93 kcps (495 kcps) finden. Daraus ergibt sich eine Steigerung der Zählrate in Sättigung von 4,7 (5,2). Die im Durchschnitt über alle Emittter in der unbeschichteten Diamantmembran gemessene Sättigungszählrate beträgt  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (46 \pm 27)$  kcps, wohingegen mit der optischen Antenne  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (271 \pm 183)$  kcps erreicht werden. Daraus ergibt sich wiederum eine mittlere Steigerung von 5,9. Somit ist eine signifikante Steigerung der Sättigungszählrate nachweisbar. Gleichzeitig sinken die Sättigungsleistungen ebenfalls deutlich, was die von der Definition der optischen Antenne geforderte Reziprozität demonstriert.

Da nicht alle Emittter perfekt bei der Dicke  $t_0$  lokalisiert sind, die dem Arbeitspunkt entspricht, ergibt sich im Mittel eine geringere Erhöhung von  $\xi$ , als das Modell für den Idealfall vorhersagt. Außerdem sind die Berechnungen nur für eine Steigerung von  $\xi$  bezüglich  $\lambda_0 = 620$  nm durchgeführt, wodurch die endliche Detektionsbandbreite nicht berücksichtigt wird. Für einen präziseren Vergleich müsste  $\xi$  daher über die Detektionsbandbreite integriert und verglichen werden. Außerdem fehlt wie bereits angesprochen eine exakte Berechnung der Kopplungseffizienz in eine Monomodenfaser, wodurch sich die Detektionseffizienz  $\chi$  für Emittter an verschiedenen Stellen der Diamantmembran und damit bei verschiedenen Dicken  $t_0$  unterscheiden wird. Da die Fehlerbalken in dieser Statistik jedoch ohnehin sehr groß sind, verzichten wir an dieser Stelle auf eine eingehendere Analyse. Auch existieren für diese erste erfolgreiche Implementierung des Designs keine leistungsabhängigen Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion, TCSPC-Messungen oder eine eingehendere Charakterisierung der Hintergrundfluoreszenz. Der Grund für diese insgesamt sehr schlechte Datengrundlage ist, dass nach einer mehrwöchigen Unterbrechung der Messungen zur Sichtung der ersten Daten keine weiteren erfolgreichen Experimente mit dieser Probe durchgeführt werden konnten, da keine einzelnen SnV<sup>-</sup>-Zentren mehr gefunden werden konnten.



**Abbildung 6.25:** Vergleich von Sättigungsleistungen und Sättigungszählraten in der unbeschichteten Diamantmembran (grau) und am Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne (rot).





**Abbildung 6.26:** (a) Fluoreszenzkarte eines Bereichs der Probe, der dem Arbeitspunkt der optischen Antenne entspricht, aus der Zeit wenige Wochen nach der Beschichtung. Die einzelnen Emittoren heben sich deutlich von der Hintergrundfluoreszenz ab. (b) Nach mehreren Wochen zeigen die Fluoreszenzlinien eine wesentlich körnigere Struktur, wobei keiner der einzelnen Punkte als  $\text{SnV}^-$ -Zentrum identifiziert werden kann. (c) Eine REM-Aufnahme der Kontrollprobe für das obere Schichtsystem (Silber + Siliziumdioxid) zeigt deutlich eine inhomogene, körnige Oberfläche, was auf eine Degradierung des Schichtsystems hindeutet. (d) Eine vergrößerte Aufnahme des Bereichs in (c).

Abbildung 6.26 (a) zeigt dazu exemplarisch die dem Arbeitspunkt der optischen Antenne entsprechende Resonanz bei  $t_0 \approx 610 \text{ nm}$  der optischen Antenne im Detail in den ersten Wochen nach der Beschichtung. Die einzelnen hellen Punkte, die sich deutlich von der Hintergrundfluoreszenz abheben, entsprechen mehrheitlich einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Abbildung 6.26 (b) zeigt hingegen eine entsprechende Fluoreszenzkarte nach der mehrwöchigen Unterbrechung der Messungen, während der die Probe an Luft gelagert wurde. Die Struktur der Fluoreszenz ist nun wesentlich körniger und die einzelnen hellen Punkte zeigen weder einen Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion noch ein markantes Spektrum, das sie als  $\text{SnV}^-$ -Zentren identifizieren würde. Entsprechende REM-Aufnahmen der eingelagerten Kontrollproben in Abbildung 6.26 (c) und (d) lassen erkennen, dass das obere Schichtsystem, bestehend aus dünner Silberschicht und Siliziumdioxidschicht, ebenfalls eine körnige Struktur zeigt. Eine weitergehende Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) identifiziert neben Silizium, Sauerstoff und Silber auch eindeutig Schwefel, sowohl an der dicken Silberschicht ohne Schutzschicht als auch an der dünnen, eigentlich durch die Siliziumdioxidschicht geschützten Silberschicht. Das typische Anlaufen von Silber mit der Zeit an Luft entsteht nicht durch eine Reaktion mit Sauerstoff, sondern mit Schwefelwasserstoff aus der Luft. Die Anwesenheit von Schwefel ist daher ein Indiz dafür, dass die abgeschiedene Siliziumdioxidschicht die Silberschicht nicht wirksam vor dieser Reaktion

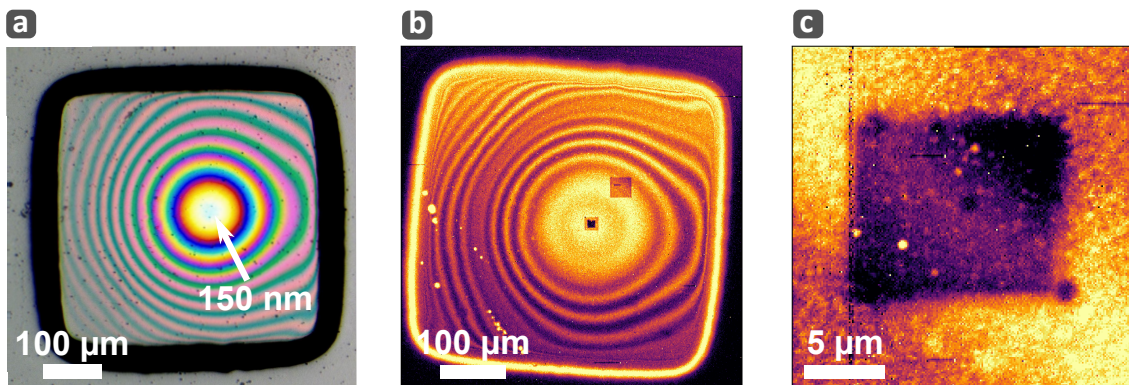
schützen kann. Die einfachste Erklärung dieser Beobachtung ist eine zu hohe Porosität der erzeugten Siliziumdioxidschicht.

Eine weitere mögliche Ursache für die beobachtete Degradierung des oberen Schichtsystems ist die schwache Adhäsion zwischen den einzelnen Schichten: Es ist bekannt, dass die durch eine Bedampfung induzierte Verbindung zwischen Edelmetallen und Oxiden vergleichsweise schwach ist und sich mit der Zeit ganz lösen kann [378]. Insbesondere für dünne Silberschichten wird häufig beobachtet, dass sie aufgrund dieser schwachen Bindung bereits bei Raumtemperatur zur Entnetzung neigen [359]. Zur Haftvermittlung zwischen den Schichten werden häufig dünne Zwischenschichten aus Chrom oder Titan eingesetzt. Allerdings haben beide Metalle unvorteilhafte optische Eigenschaften, sodass bereits eine wenige Nanometer dicke Schicht zur Haftvermittlung die Leistungsfähigkeit des Designs signifikant verringert. Bei der Implementierung des Designs für Quantenpunkte haben *Huang et al.* durch die Verwendung einer nur 2 nm dicken Chromschicht zur Haftvermittlung bereits eine Halbierung der maximal erreichbaren Sammeleffizienz beobachtet, die sie auf Absorption in der Chromschicht zurückführen [107]. Dieselbe Problematik ergibt sich auch für die Metallisierung von Diamantoberflächen, die nur dann nachhaltig gelingt, wenn das verwendete Metall in der Lage ist, Carbide zu bilden [379], was für Silber nicht der Fall ist. Auch für diese Verbindung ist eine Zwischenschicht aus einem Carbid-bildenden Material denkbar, etwa Titan [378,379], was jedoch auf dieselbe Problematik einer hohen Absorption führt. Letztlich können wir daher zu diesem Zeitpunkt nicht genau feststellen, an welcher Stelle das Schichtsystem versagt hat. Denkbar sind sowohl Haftungsprobleme an beiden Grenzflächen (Diamant-Silber oder Silber-Siliziumdioxid), eine poröse Siliziumdioxidschicht, die Entnetzung der Silberschichten oder eine Kombination aus mehreren dieser Möglichkeiten.

Ein abschließender Versuch, die Schichten durch eine nasschemische Behandlung wieder von der Diamantmembran zu entfernen, schlägt fehl. Die Membran ist dabei ausgebrochen, sodass keine weiteren Experimente mit dieser Probe möglich sind. Die erfolgreich durchgeführte Charakterisierung des Fabry-Pérot-Resonators beweist jedoch, dass das hier vorgestellte Design in großer Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell funktioniert. Gleichzeitig zeigt die Kombination aus verringerter Sättigungsleistung und erhöhter Sättigungsintensität am prognostizierten Arbeitspunkt des Resonators dessen Funktionalität als optische Antenne. Wie wir bereits angemerkt haben, ist bei der Bewertung der erreichten Zählraten einerseits die nicht näher quantifizierte Hintergrundfluoreszenz zu beachten, andererseits muss jedoch auch die durch das defekte Objektiv verringerte Detektionseffizienz berücksichtigt werden. Dies motiviert weitere Versuche zur Implementierung des Designs, bei denen jedoch größere Anstrengungen hinsichtlich einer nachhaltigen Beschichtung der Proben unternommen werden müssen.

### 6.2.3 Versuch 2

Für diesen Versuch verwenden wir die Probe Nov19-E, die vollständig wie in Kapitel 4 beschrieben prozessiert worden ist. Mit dieser Probe wurden bereits Teile der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Oxidationsexperimente durchgeführt.



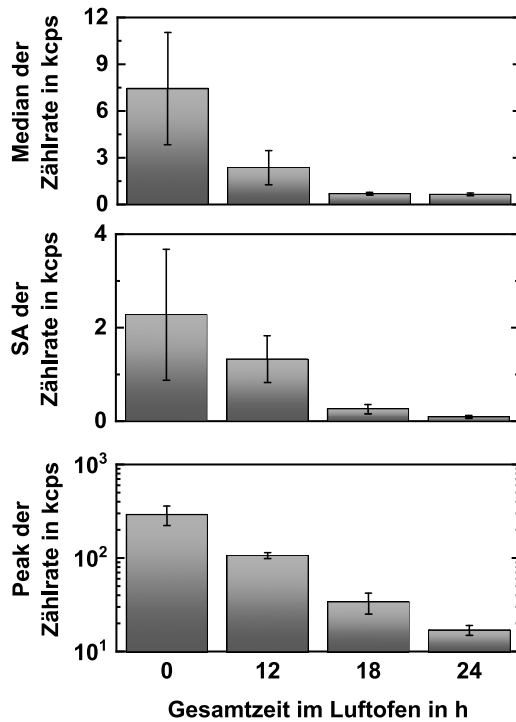
**Abbildung 6.27:** (a) Mikroskopische Aufnahme der dünnsten Membran der Probe Nov19-E nach dem rückseitigen Ausdünnen. Es sind deutliche Spuren von Mikromaskierung erkennbar. (b) Eine Fluoreszenzmappe dieser Membran mit einer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm zeigt bereits vor der Beschichtung deutliche Dünnschichtinterferenzen. Die dunklen Rechtecke sind Stellen, an denen das langsamere Abrastern der Probe durch den Laser zum Ausbleichen der Hintergrundfluoreszenz geführt hat. (c) In einer feineren Fluoreszenzmappe ist deutlich zu sehen, dass nach dem Ausbleichen einzelne helle Punkte erkennbar werden, die sich als  $\text{SnV}^-$ -Zentren identifizieren lassen.

Abbildung 6.27 (a) zeigt eine Mikroskopische Aufnahme der dünnsten Membran der Probe nach dem rückseitigen Ausdünnen. Die Membran misst an ihrer dünnsten Stelle  $t_0 \approx 150$  nm. Es sind ferner Spuren von Mikromaskierung und ein deutlich stärkerer Gradient als bei der Probe e6-ddk-001 sichtbar. Abbildung 6.27 (b) zeigt dieselbe Membran in Fluoreszenz mit einer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm. Anhand der in Abbildung 6.27 (c) gezeigten, feiner aufgelösten Fluoreszenzmappe entlang einer Resonanz wird deutlich, dass nach dem rückseitigen Ausdünnen erneut eine starke Hintergrundfluoreszenz messbar ist, obwohl die Probe nach der Erzeugung der  $\text{SnV}^-$ -Zentren thermisch oxidiert worden ist. Das dunkle Rechteck ist gezielt durch das Abrastern der Probenoberfläche mit hoher Antriebsleistung erzeugt worden. Erst nach diesem gewünschten Ausbleichen der Hintergrundfluoreszenz werden einzelne Emittoren sichtbar, die sich spektral als  $\text{SnV}^-$ -Zentren identifizieren lassen. Da die implantierte Vorderseite bereits während der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Experimente mehrfach thermisch oxidiert worden ist und im Rahmen des rückseitigen Ausdünnens nicht aktiv prozessiert wurde, ist davon auszugehen, dass die jetzt erneut auftretende Hintergrundfluoreszenz von der geätzten Rückseite stammt. Da die Diamantmembran wesentlich dünner ist als die axiale Auflösung des Konfokalmikroskops, wird bei einer Charakterisierung der  $\text{SnV}^-$ -Zentren von der Vorderseite der Membran immer auch die an der rückseitigen Oberfläche angeregte Hintergrundfluoreszenz mit aufgesammelt. Wie wir in Kapitel 5.4 bereits diskutiert haben, erzeugt das reaktive Ionenätzen ebenfalls eine signifikante Hintergrundfluoreszenz mit einer stark bleichenden Komponente. Im selben Kontext haben wir demonstriert, dass das Ausheilen im Vakuumofen mitsamt der Behandlung in Dreisäurenmischung diese Hintergrundfluoreszenz minimieren kann. Insbesondere die nasschemische Reinigung in kochender Säure ist jedoch ein kritischer Prozess für eine

Membran mit einer minimalen Dicke von nur noch 150 nm. Daher wird diese Option im weiteren Verlauf nicht verfolgt. Stattdessen testen wir erneut eine mehrfache thermische Oxidation im Luftofen. Dabei stellen wir sicher, dass die Probe so im Luftofen platziert wird, dass sowohl die geätzte Rückseite als auch die Vorderseite während des Prozesses der Umgebungsluft exponiert sind.

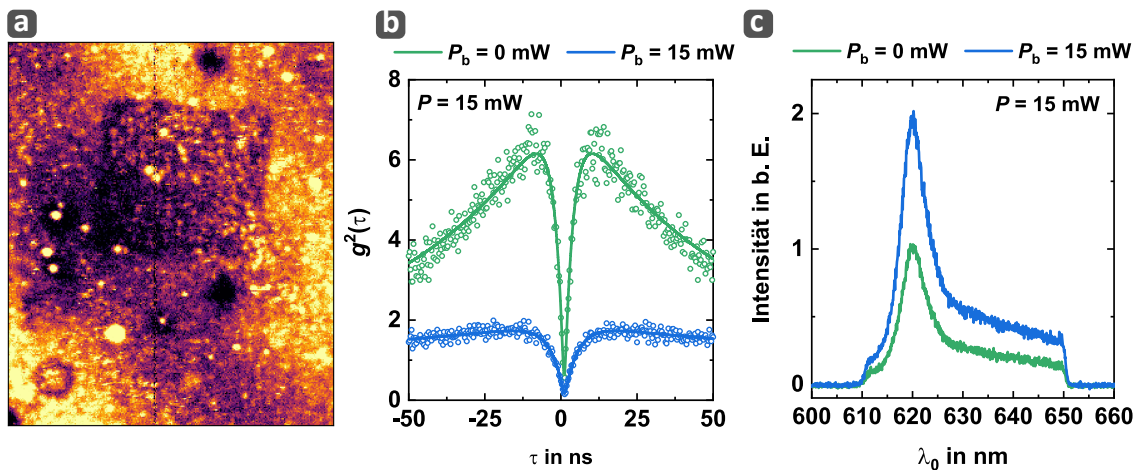
Um die Hintergrundfluoreszenz zu charakterisieren, messen wir wie in Kapitel 5.3.1 im Detail beschrieben die Zählrate an mehreren Stellen auf der Diamantmembran abseits sichtbarer Farbzentren bei hoher Laserleistung über mehrere Stunden. Zusätzlich zur mittleren SA und dem mittleren Medianwert der gemessenen Zählrate berechnen wir als dritte Kenngröße die mittlere Höhe des Peaks der Zählrate zu Beginn der Lasereinstrahlung. Sie ist ein Maß für die bleichende Komponente der Hintergrundfluoreszenz, die wir in Kapitel 5.3.1 nicht weiter diskutiert haben, da sie bereits nach der ersten thermischen Oxidation nicht mehr aufgetreten ist. Abbildung 6.28 zeigt die resultierenden Werte. Vor der Oxidation sind SA und Median zwar auf hohem Niveau, jedoch nur etwa halb so hoch wie nach der Erzeugung der SnV<sup>-</sup>-Zentren in den implantierten Bereichen. Wesentlich auffälliger ist die Höhe des Peaks der Hintergrundfluoreszenz zu Beginn der Lasereinstrahlung, hier messen wir vor der Oxidation Werte deutlich oberhalb von 100 kcps.

Nach diesen ersten Messungen wird die Probe zunächst für 12 h oxidiert, danach zwei weitere Male für je 6 h. Nach insgesamt 24 h bei 450 °C im Luftofen, verteilt auf drei einzelne Behandlungen, sinken die Werte für Median und SA deutlich auf ein sehr geringes Niveau. Der Medianwert sinkt gar unterhalb von 1 kcps und ist damit niedriger als nach den in Kapitel 5.3.1 vorgestellten Oxidationsexperimenten. Dies ist plausibel, da zu vermuten ist, dass die verbleibende persistente Hintergrundfluoreszenz, die durch den Medianwert quantifiziert wird, einer homogenen Autofluoreszenz des Diamanten entspricht. Da die Membran sehr dünn ist, ist die Autofluoreszenz entsprechend geringer. Der Peak der Zählrate als Maß für die bleichende Hintergrundfluoreszenz verringert sich ebenfalls mit jedem Oxidationsschritt, lässt sich jedoch nicht vollständig entfernen. Damit ist die thermische Oxidation im Luftofen auch in diesem Fall in der Lage, die Hintergrundfluoreszenz deutlich zu reduzieren. Einziger die vollständige Entfernung der bleichenden Komponente gelingt nicht. Wir müssen daher annehmen, dass erst das Ausheilen im Vakuumofen auch diese Komponente wirksam beseitigt.



**Abbildung 6.28:** Verlauf der Kenngrößen für die persistente (Median), fluktuierende (SA) und bleichende (Peak) Komponente der Hintergrundfluoreszenz für die einzelnen Schritte der thermischen Oxidation.





**Abbildung 6.29:** (a) Fluoreszenzkarte der Probe Nov19-E nach dem rückseitigen Ausdünnen und der mehrfachen thermischen Oxidation im Luftofen. Zwar ist weiterhin eine ausbleichende Komponente der Hintergrundfluoreszenz messbar, die fluktuierende und persistente Komponente sind jedoch beide deutlich reduziert. Durch die Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion (b) und des Emissionsspektrums (c) eines exemplarischen  $\text{SnV}^-$ -Zentrums ist deutlich zu sehen, dass die Einstrahlung des blauen Lasers auch hier einen positiven Effekt auf das Bunching und die Zählrate hat.

Wie bereits besprochen verzichten wir jedoch aufgrund der geringen Dicke der Membran auf diese Schritte. Ebenfalls verzichten wir auf eine umfangreiche Vorcharakterisierung einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren, da durch die in Kapitel 4 durchgeführten Experimente eine solide Datenbasis zum Vergleich der Emissionseigenschaften existiert und der Versuchsaufbau zum Zeitpunkt dieser Messungen demjenigen von Kapitel 5 entspricht. Abbildung 6.29 (a) zeigt stattdessen exemplarisch die Situation nach dem rückseitigen Ausdünnen und der sukzessiven thermischen Oxidation der Probe in Form einer Fluoreszenzkarte. Die ausgebleichten Bereiche um die  $\text{SnV}^-$ -Zentren herum sind weiterhin deutlich zu erkennen. Sobald die Hintergrundfluoreszenz jedoch ausgebleicht ist, ergibt sich die gleiche Photophysik wie schon in Kapitel 5 erörtert, wie aus einer exemplarischen Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion und des Spektrums eines  $\text{SnV}^-$ -Zentrums in den Abbildungen 6.29 (b) und (c) sichtbar wird: Das Spektrum zeigt eine ZPL bei 620 nm und die Einstrahlung des blauen Lasers führt zu einer deutlichen Erhöhung der Fluoreszenz bei gleichzeitig stark verringertem Bunching.

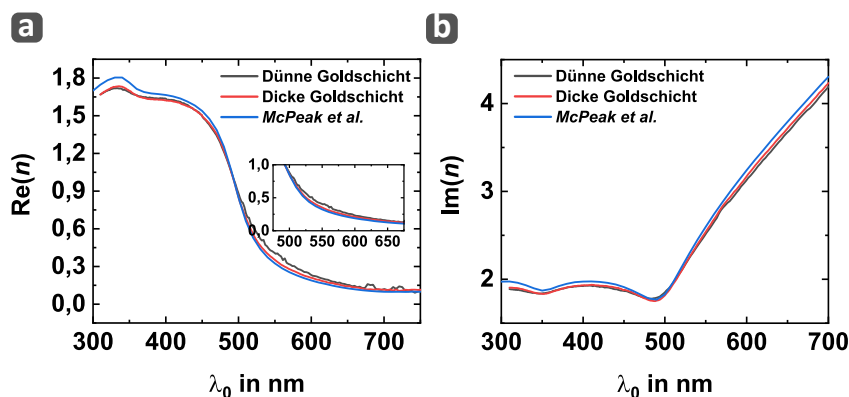
Um die im vorherigen Versuch aufgetretenen Probleme mit den aufgedampften Schichten zu minimieren, beschichten wir diese Probe mit Gold statt Silber, wodurch wir auf eine zusätzliche Schicht aus Siliziumdioxid verzichten können. Gold neigt außerdem nicht in gleichem Maße zur Entnetzung wie Silber [359]. Wir führen daher zunächst eine Optimierung des Designs unter Verwendung der Literaturwerte für die optischen Eigenschaften von Gold durch [359], um die optimalen Schichtdicken zur Maximierung von  $\xi$  unter nicht-resonanter Anregung zu bestimmen. Für den Arbeitspunkt ergibt sich daraus eine Zieldicke der Diamantmembran von  $t_0 = 467$  nm und der dünnen Goldschicht von  $t_1 = 19$  nm. Dies entspricht der Überlagerung der Resonanzen mit Ordnung  $q = 4$

für  $\lambda_0 = 620\text{ nm}$  und  $q = 5$  für  $\lambda_0 = 516\text{ nm}$ . Da wir in Experimenten zur Fabrikation dünner Goldschichten jedoch für Schichtdicken unterhalb von  $20\text{ nm}$  nur sehr schlechte optische Eigenschaften messen können, streben wir eine Zielschichtdicke von  $t_1 = 25\text{ nm}$  an. Aufgrund der großen Toleranzen des Designs gegenüber einer nicht perfekten Dicke der dünnen Metallschicht kann damit immer noch  $\xi = 0,23$  erreicht werden, zusammen mit  $\eta = 0,052$  und  $1 + F = 4,37$ . Die Kopplung an SPPs macht in diesem Fall etwa  $80\%$  der Emission aus, was sich durch die geringe Sammeleffizienz bei gleichzeitig hohem Purcell-Faktor zeigt.

Aufgrund der umfangreichen Vorexperimente und einer nunmehr erfolgreichen Kalibrierung kann nach der Beschichtung der Diamantprobe an den Kontrollproben eine Schichtdicke von  $t_1 = 25,0\text{ nm}$  für die dünne Goldschicht gemessen werden, was exakt der Zieldicke entspricht. Für die dicke Goldschicht auf der Rückseite der Diamantmembran messen wir  $t_{1'} = 116\text{ nm}$ , hier waren  $115\text{ nm}$  voreingestellt. Die ellipsometrischen Messdaten in Abbildung 6.30 zeigen ferner mit den Literaturwerten übereinstimmende optische Eigenschaften für die dicke Goldschicht, für die dünne Goldschicht ergeben sich wie bereits bei der dünnen Silberschicht signifikante Abweichungen, die bei der Berechnung von  $\xi$  berücksichtigt werden müssen. Wir erhalten für  $\lambda_0 = 620\text{ nm}$  für die dicke Goldschicht  $n_{1'} = 0,178 + 3,40i$  und für die dünne Goldschicht  $n_1 = 0,197 + 3,35i$ . Der Literaturwert beträgt hingegen  $n_{\text{Au}} = 0,16 + 3,47i$  [359]. Berechnen wir wie schon in Versuch 1 die Reflektivität  $R$ , Transmission  $T$  und Absorption  $A$  unter senkrechtem Einfall, kommend aus einem Medium mit  $n_0 = 2,415$ , auftreffend auf eine  $25\text{ nm}$  dicke Goldschicht mit Brechungsindex  $n_1$  bzw.  $n_{\text{Au}}$ , gefolgt von Luft, so finden wir:

$$\begin{aligned} R = 0,60 \quad T = 0,29 \quad A = 0,11 \quad &\text{für } n_{\text{Au}} = 0,16 + 3,47i \\ R = 0,56 \quad T = 0,31 \quad A = 0,13 \quad &\text{für } n_1 = 0,197 + 3,35i \end{aligned}$$

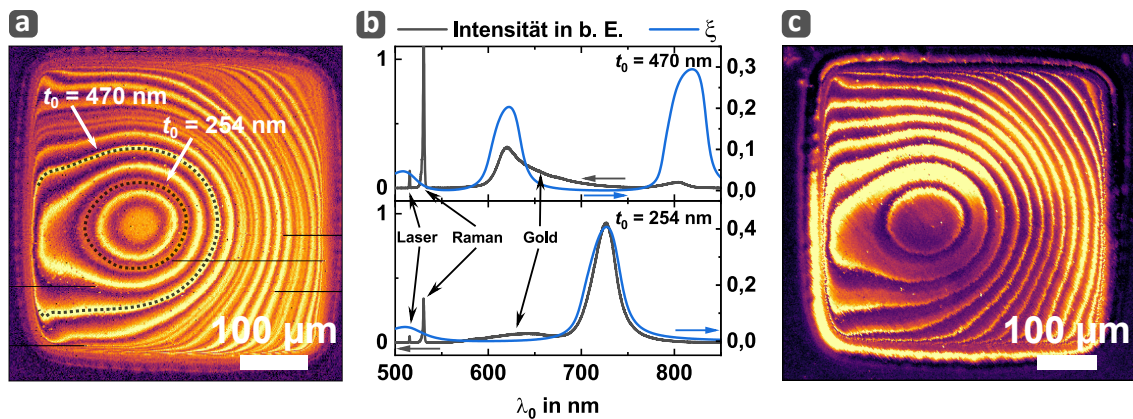
Gold eignet sich daher zwar zum Test der Funktionalität des Designs, für die Anwendung als verlustarmer Spiegel unterliegt es Silber jedoch deutlich.



**Abbildung 6.30:** Ergebnisse der Ellipsometrie an den Kontrollproben für die Beschichtung der Probe Nov19-E, die Grundlage für die zweite Implementierung der optischen Antenne (Versuch 2) auf Basis von Goldschichten ist. Gezeigt sind der sich ergebende Realteil (a) und Imaginärteil (b) des Brechungsindex der dünnen und dicken Goldschicht, zusammen mit den verwendeten Literaturwerten nach *McPeak et al.* [359].

Mit diesen Daten ergibt sich letztlich  $\xi = 0,206$ ,  $\eta = 0,045$  und  $1 + F = 4,6$  als Optimum für nicht-resonante Anregung.

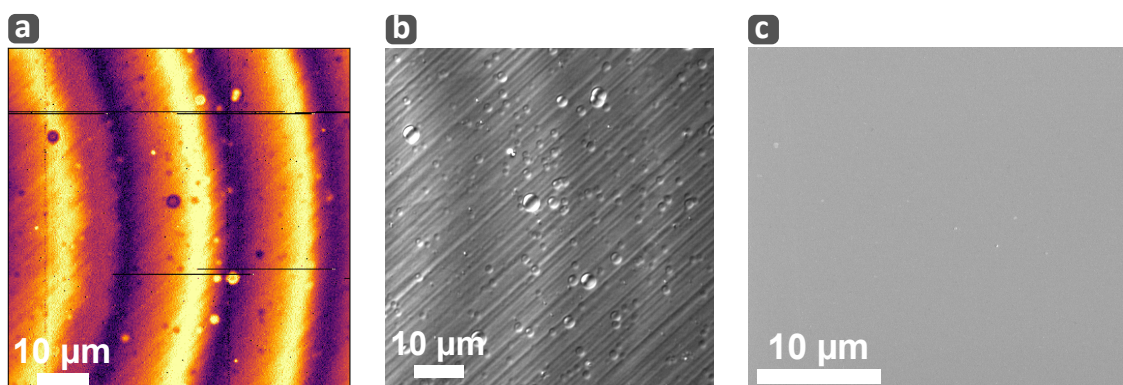
Abbildung 6.31 (a) zeigt die beschichtete Membran in Fluoreszenz für eine Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien markieren die Stellen auf der Membran mit konstanter Diamantschichtdicke  $t_0 = 254$  nm bzw.  $t_0 = 470$  nm. Letztere ist der Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne unter nicht-resonanter Anregung für die tatsächlich hergestellte Beschichtung. Dies ist direkt aus Abbildung 6.31 (b) erkennbar, in der die für diese zwei exemplarischen Diamantschichtdicken messbaren Fluoreszenzspektren zusammen mit den theoretisch zu erwartenden Verläufen von  $\xi$  dargestellt sind. Deutlich sichtbar ist ebenfalls die Autofluoreszenz der Goldschicht, die dominant im Bereich von 600 nm bis 700 nm auftritt. Auch für diesen zweiten Versuch können wir daher die Funktionalität des Resonators durch den Vergleich gemessener Spektren und theoretisch berechneter Verläufe für  $\xi$  in Abhängigkeit von  $\lambda_0$  in sehr guter Übereinstimmung nachweisen. Jedoch finden wir auch nach mehrmaliger systematischer Suche in keinem Bereich der Membran einzelne  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Aufgrund mehrerer, zwischenzeitlich durchgeführter Vergleichsmessungen an anderen Proben mit einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren kann ein dejustierter Aufbau oder ein anderer systematischer Fehler ausgeschlossen werden. Abbildung 6.32 (a) zeigt exemplarisch eine höher aufgelöste Fluoreszenzkarte eines Ausschnitts der beschichteten Membran.



**Abbildung 6.31:** (a) Fluoreszenzkarte der mit Gold beschichteten Membran der Probe Nov19-E, gemessen mit einer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Diamantschichtdicken  $t_0 = 254$  nm und  $t_0 = 470$  nm. (b) Der Vergleich hier gemessener Fluoreszenzspektren mit den durch das Modell berechneten Sammel-faktoren demonstriert erneut die Funktionalität. Für  $t_0 = 470$  nm ist eine Doppelresonanz für den grünen Anregungslaser und die Fluoreszenz der  $\text{SnV}^-$ -Zentren gegeben. Ebenfalls deutlich in den Spektren zu sehen ist die Autofluoreszenz der Goldschichten. Der Peak im gemessenen Spektrum bei  $t_0 = 470$  nm für  $\lambda_0 \approx 810$  nm ist aufgrund der geringen Detektionseffizienz für diese Wellenlänge nur gering ausgeprägt. (c) Eine in Kollaboration mit Anna Maria Fuchs gemessene Fluoreszenzkarte der Membran in einem Kryostaten bei  $T = 3$  K zeigt bereits mit einer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 750 nm einen wesentlich besseren Kontrast und demonstriert gleichzeitig die Funktionalität des Designs auch bei tiefen Temperaturen.

Die aufgrund des Gradienten in der Diamantschichtdicke auftretenden Fluoreszenzlinien sind darin von diagonal verlaufenden Linien überlagert, die auf die Polierriefen zurückzuführen sind, wie eine in Abbildung 6.32 (b) gezeigte DIC-Aufnahme desselben Bereichs bestätigt. Die nur wenige Nanometer betragenden Höhenunterschiede der Polierriefen verschieben die Resonanzen über die dadurch entstehende Änderung der Resonatorlänge, wodurch die streifenförmige Struktur entsteht. Dieser Effekt ist auch für die Probe e6-ddk-001 in Versuch 1 erkennbar, vergleiche Abbildung 6.26 (a). Die kreisförmigen Strukturen sind hingegen auf Mikromaskierung zurückzuführen, die zu kleinen Vertiefungen und damit ebenfalls zu einer lokal geringeren Diamantschichtdicke  $t_0$  und damit Resonatorlänge führt. Die dadurch entstehenden hellen Fluoreszenzpunkte, die in Abbildung 6.32 (a) ebenfalls deutlich zu erkennen sind, sind die einzigen lokalisierten Quellen erhöhter Fluoreszenz. Einzelne Emittoren mit einem Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion sind auch mit verschiedenen Detektionsbandbreiten an keiner Stelle nachweisbar. Auch die zusätzliche Einstrahlung des blauen Lasers bleibt ergebnislos. Eine Untersuchung der Kontrollproben im REM zeigt auch nach mehreren Wochen eine sehr homogene Goldschicht, vergleiche dazu Abbildung 6.32 (c).

Ein zunächst angenommener Grund für die fehlende Sichtbarkeit der SnV<sup>-</sup>-Zentren ist die bereits angesprochene sehr starke und breitbandige Autofluoreszenz der Goldschicht unter grüner Anregung. Eine Sättigungsmessung an der 116 nm dicken Goldschicht zeigt eine mit der grünen Laserleistung linear ansteigende Zählrate, die Steigung beträgt etwa  $c = 25 \text{ kcps mW}^{-1}$  im Bereich von 610 nm bis 650 nm. Um den Kontrast der Emission potentieller SnV<sup>-</sup>-Zentren unter Verwendung des grünen Lasers zu steigern, wird die Probe daher in einen Kryostaten eingebaut und dort auf  $T = 3 \text{ K}$  abgekühlt. Aufgrund der tiefen Temperaturen ist die ZPL der SnV<sup>-</sup>-Zentren bei dieser Temperatur im Idealfall in zwei einzelne, scharfe Linien aufgespalten, die sich aufgrund ihrer geringen Linienbreite deutlich von der spektral breitbandigen Hintergrundfluoreszenz abheben sollten.



**Abbildung 6.32:** Die in einer Fluoreszenzkarte (a) der beschichteten Probe Nov19-E sichtbaren kreisrunden Strukturen lassen sich eindeutig der Mikromaskierung der Probenoberfläche zuordnen, wie eine DIC-Aufnahme (b) desselben Bereichs der Probe zeigt. Eine REM-Aufnahme der Kontrollprobe der dünnen Goldschicht (c) zeigt hingegen auch einige Wochen nach der Beschichtung eine homogene Fläche, was die grundsätzliche Stabilität der Goldschicht gegenüber der für Versuch 1 verwendeten Silberschichten demonstriert.



Eine Fluoreszenzkarte der Probe im Kryostaten ist in Abbildung 6.31 (c) gezeigt. Sie ist ein Nachweis dafür, dass sowohl die Diamantmembran als auch die Beschichtungen intakt sind. Damit ist demonstriert, dass das Design auch bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden kann, wie sie etwa für die kohärente Kontrolle benötigt werden. Jedoch bleibt auch ein mehrstündiges manuelles Rastern der Probe bei gleichzeitiger Spektroskopie der Fluoreszenz ohne Erfolg, es können keine Hinweise für einzelne SnV<sup>-</sup>-Zentren gefunden werden.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die Unbeobachtbarkeit der zweifelsfrei in der Diamantmembran vorhandenen einzelnen SnV-Zentren ist, dass sich durch die Metallisierung der durch die thermische Oxidation wahrscheinlich O-terminierten Diamantoberfläche eine Schottky-Barriere aufgebaut hat. Generell induziert ein Metall-Halbleiter-Kontakt immer eine Verbiegung der Bandstruktur mit dem Ziel, dass die Fermi-Energie über den Materialübergang hinweg konstant bleibt. Dies hat abhängig von den elektronischen Eigenschaften der beteiligten Materialien und deren Oberflächen die Ausbildung eines Ohmschen oder eines Schottky-Kontakts zur Folge. In der Theorie sind dafür einzig die Verhältnisse aus Elektronenaffinität  $\chi_e$  des Halbleiters und Austrittsarbeit  $W_A$  des Metalls relevant. Die Differenz

$$\Phi = W_A - \chi_e \quad (6.8)$$

kennzeichnet die Art des Kontakts: Für  $\Phi < 0$  bildet sich ein ohmscher Kontakt aus, für  $\Phi > 0$  wiederum liegt ein Schottky-Kontakt vor: Bei Kontakt von Halbleiter und Metall erfolgt für  $\Phi > 0$  ein Abfluss von Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall, entsprechend dem Aufbau einer Elektronenverarmungszone und dementsprechend eines Überschusses von Löchern im Halbleiter.

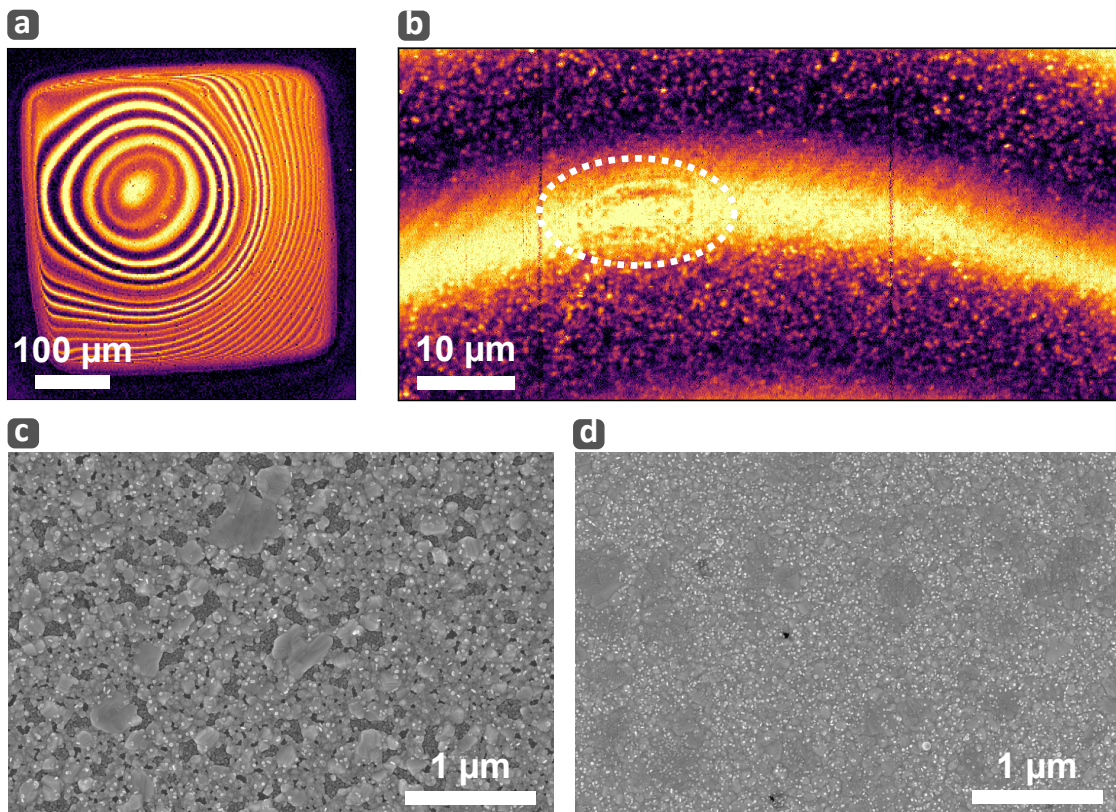
Gleichung (6.8) gilt jedoch einzig im Idealfall einer vollständig „sauberen“ Oberfläche des involvierten Halbleiters, was experimentell üblicherweise nicht gegeben ist. Für Diamanten ist die Höhe der sich ausbildenden Schottky-Barriere, die einen Rückfluss der Elektronen in den Halbleiter verhindert, in der Praxis nahezu immer von den elektronischen Eigenschaften der Diamantoberfläche und damit auch von deren Terminierung abhängig [380–384]. Die einzigen diesbezüglichen Unterschiede zwischen den Versuchen 1 und 2 sind sowohl die verwendeten Metalle als auch die Tatsache, dass die Probe e6-ddk-001 für Versuch 1 nie im Luftofen behandelt worden ist, wohingegen die Probe Nov19-E mehrfach thermisch oxidiert wurde. Für oxidierte und damit O-terminierte Diamantoberflächen werden in der Literatur deutlich größere Barrieren angegeben als für nicht explizit oxidierte Oberflächen [380, 384, 385]. Daher stellen wir die Hypothese auf, dass die Metallisierung der thermisch oxidierten Diamantoberfläche für die Unbeobachtbarkeit der SnV-Zentren verantwortlich ist, höchstwahrscheinlich als Resultat der Ausbildung eines Schottky-Kontakts. Mangels geeigneter Methoden zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des sich tatsächlich ausbildenden Kontakts zielen wir daher im nächsten Versuch auf die Einführung von Pufferschichten aus Siliziumdioxid, um die Ausbildung eines Schottky-Kontakts durch die räumliche Trennung von Metall und Halbleiter zu verhindern.

### 6.2.4 Versuch 3

Für diesen dritten Versuch wird die Probe Mai19-D verwendet, deren dünnste Membran ebenfalls eine minimale Dicke von  $t_0 \approx 150$  nm erreicht. Nach dem rückseitigen Ausdünnen wird auch diese Probe mehrfach oxidiert, um die Hintergrundfluoreszenz bestmöglich zu reduzieren. Es verbleibt erneut einzig die schnell bleichende Komponente, wie schon zuvor bei Versuch 2. Auch in dieser Probe sind nach dem rückseitigen Ausdünnen und der mehrfachen Behandlung im Luftofen eindeutig einzelne SnV<sup>-</sup>-Zentren identifizierbar.

Um die mutmaßliche Ausbildung eines Schottky-Kontakts zu umgehen, wird die Diamantmembran für diesen Versuch zunächst beidseitig mit Pufferschichten aus Siliziumdioxid beschichtet. Wie in Abschnitt 6.1.6 diskutiert, erhöhen Pufferschichten  $\xi$  in keinem Fall, sodass wir die Dicken der Pufferschichten auf beiden Seiten der Diamantmembran auf  $t_1 = t_1' = 50$  nm festlegen. Als Metall wählen wir erneut Silber, das eine deutlich geringere Autofluoreszenz zeigt. Eine Optimierung für nicht-resonante Anregung führt dann auf eine benötigte Dicke der vorderseitigen, dünnen Silberschicht von  $t_2 = 20$  nm, was für den Arbeitspunkt bei  $t_0 = 555$  nm auf  $\xi = 0,205$ ,  $\eta = 0,186$  und  $1 + F = 1,10$  führt. Die Pufferschicht reduziert die Kopplung an SPPs deutlich, wodurch nur eine geringe Steigerung des Purcell-Faktors erreicht wird, dafür jedoch eine vergleichsweise hohe Sammeffizienz, wodurch der Sammelfaktor vergleichbar zu den Designs ohne Pufferschichten bleibt. Auf einen zusätzlichen Schutz der dünnen Silberschicht verzichten wir, da wir bei diesem Versuch primär den Effekt der zusätzlichen Pufferschicht zwischen der Diamantmembran und den Silberschichten untersucht wollen.

Abbildung 6.33 (a) zeigt eine Fluoreszenzkarte der beschichteten Membran, gemessen mit einer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm. Die Emissionsspektren einzelner Resonanzen decken sich erneut gut mit theoretischen Berechnungen, jedoch finden wir auch bei diesem Versuch keine Hinweise, die das Vorhandensein von SnV<sup>-</sup>-Zentren unterstützen. Erneut sind in Fluoreszenz viele helle Punkte sichtbar, wie Abbildung 6.33 (b) zeigt. Diese lokalisierten Quellen erhöhter Fluoreszenz zeigen jedoch keinen Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion. Auch TCSPC-Messungen liefern lediglich die Antwortfunktion des Messaufbaus und keine Anzeichen für einen langlebigen Zerfall eines SnV<sup>-</sup>-Zentrums. Die in Abbildung 6.33 (b) markierte Fluoreszenzstruktur ist gar künstlich durch die Einstrahlung des grünen Lasers mit hoher Leistung erzeugt worden. Die Abbildungen 6.33 (c) und (d) zeigen ergänzend REM-Aufnahmen der Kontrollproben für die Beschichtung der Vorder- und Rückseite der Probe. Insbesondere das Bild der Kontrollprobe der Vorderseite mit der dünnen Silberschicht zeigt deutliche Strukturen, die auf Löcher in einer der beiden Schichten hindeuten. Vergleichbare Strukturen sind auf dem Bild der Kontrollprobe der Rückseite mit der dicken Silberschicht nicht erkennbar, jedoch ist auch diese Oberfläche sehr heterogen. Interessanterweise hat die Degradierung der Schichten in diesem Versuch binnen einer Woche eingesetzt. Die körnige Struktur ist durchaus mit derjenigen von Versuch 1 in Abbildung 6.26 (b) und (c) vergleichbar, die jedoch erst nach Wochen aufgetreten ist. Allerdings existieren von Versuch 1 keine REM-Aufnahmen direkt nach der Beschichtung, sodass ein direkter Vergleich nicht möglich ist.



**Abbildung 6.33:** (a) Eine Fluoreszenzkarte der beschichteten Probe Mai19-D mit einer Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm zeigt wiederholte hellste Fluoreszenzstreifen am Arbeitspunkt des hergestellten Resonators als optische Antenne. (b) Eine feinere Karte des Arbeitspunkts zeigt jedoch eine körnige Struktur, keiner der vielen hellen Punkte zeigt einen Einbruch der  $g^{(2)}$ -Funktion. Der eingerahmte Bereich wurde gar künstlich durch die Einstrahlung des Lasers mit hohen Leistungen erzeugt. (c) Eine REM-Aufnahme der Kontrollprobe der Vorderseite, entsprechend einer Beschichtung mit 50 nm Siliziumdioxid und 20 nm Silber, zeigt mutmaßliche Löcher in der Oberfläche als dunkle Bereiche. (d) Die entsprechende REM-Aufnahme der Kontrollprobe der Rückseite mit 50 nm Siliziumdioxid und 100 nm Silber zeigt diese Löcher nicht, ist aber ebenfalls sehr heterogen.

Damit sind auch bei dieser Probe, die vor der Beschichtung ebenfalls mehrfach thermisch oxidiert worden ist, keine  $\text{SnV}^-$ -Zentren nachweisbar. Dies ist insofern bemerkenswert, als das auch bei diesem Versuch über mehrere Tage hinweg systematisch nach einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren gesucht wurde. Zusammen mit den Erkenntnissen aus Versuch 1 können wir damit einzig feststellen, dass die verwendeten Prozesse zum Abscheiden der Schichten aus Siliziumdioxid und Silber mittels Elektronenstrahlverdampfung in ihrer jetzigen Form nicht dafür geeignet sind, eine dauerhaft dichte und homogene Schicht zu erzeugen. Es ist jedoch nicht abschließend feststellbar, weshalb keine einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren gefunden werden können. Um daher sicher nachweisen zu können, dass die Unbeobachtbarkeit der  $\text{SnV}^-$ -Zentren nach der Beschichtung der thermisch oxidierten Membranen wirklich eine Folge der Ausbildung eines Schottky-Kontakts ist, führen wir im nächsten Abschnitt ein dediziertes Experiment hierzu durch.

### 6.3 Experiment zur Ausbildung eines Schottky-Kontakts

Für dieses Experiment verwenden wir die Probe Nov19-F, deren implantierte Seite bisher noch keine thermische Oxidation erfahren hat. Charakteristisch für dieses Stadium ist sowohl eine stark fluktuierende Hintergrundfluoreszenz als auch SnV<sup>-</sup>-Zentren, die auch bei hohen grünen Anregungsleistungen nur ein geringes Bunching zeigen. Dieses Verhalten kann auch für diese Probe durch Messungen bestätigt werden. Da die Probe bisher noch nicht rückseitig ausgedünnt wurde, besitzen die Membranen eine Dicke von etwa 25 µm.

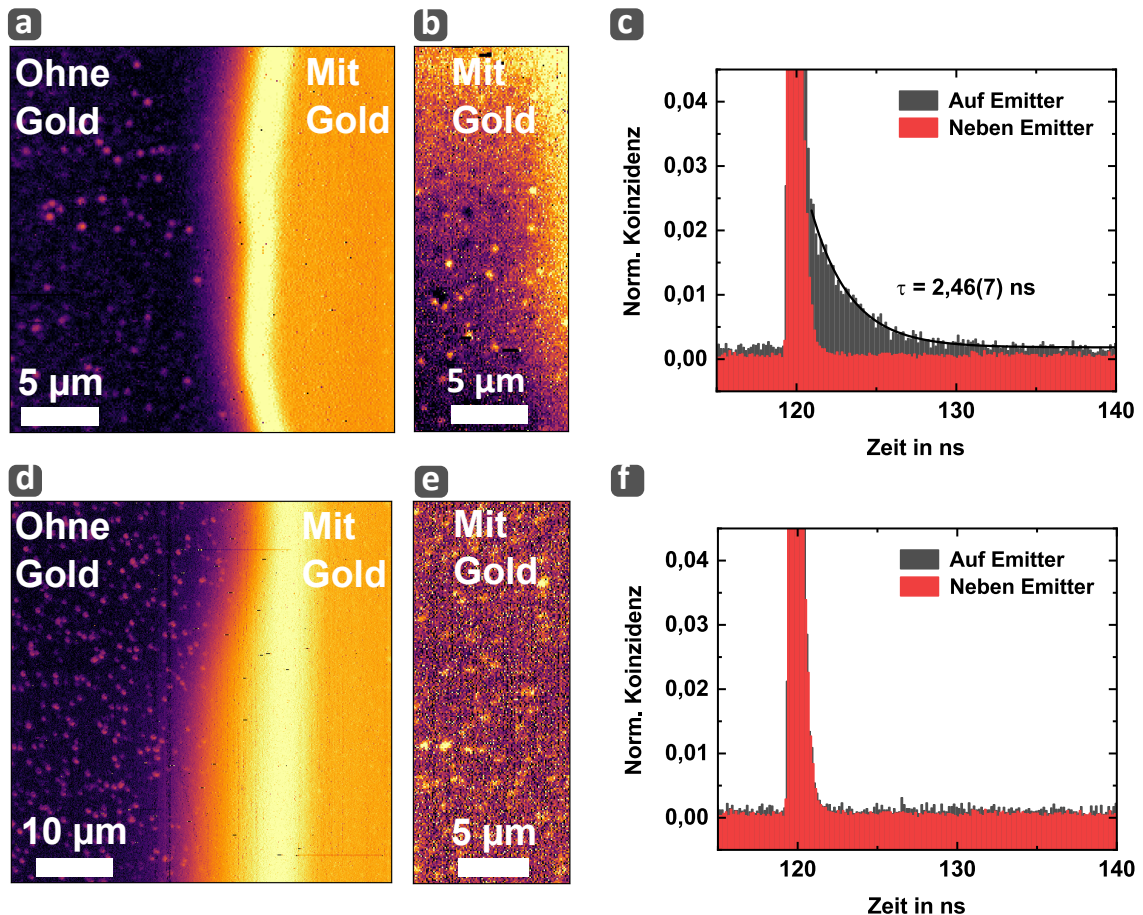
Für das Experiment wird die implantierte Seite der Probe so mit einem Deckglas abgedeckt, dass eine der Membranen etwa zur Hälfte maskiert wird. Danach wird eine 25 nm dicke Goldschicht mit demselben Rezept wie zuvor bei Versuch 2 auf diese Seite abgeschieden. Zwar zeigt Gold eine starke Autofluoreszenz, dafür ist die bedampfte Schicht homogen und zeigt auch nach längerer Zeit keine strukturellen Veränderungen. Wir untersuchen anschließend die SnV<sup>-</sup>-Zentren in der Membran, die Anregung und Detektion erfolgt dazu nicht mehr von der nun teilweise mit Gold beschichteten Vorderseite, sondern von der Rückseite der Probe. Abbildung 6.34 (a) zeigt eine Fluoreszenzkarte einer Stelle der Membran um die Grenze zwischen beschichteter und nicht beschichteter Vorderseite. Auf dieser Karte sind im nicht beschichteten Bereich (ohne Gold) viele einzelne Emitter erkennbar, die wir sowohl spektral als auch mittels TCSPC-Messungen als SnV<sup>-</sup>-Zentren identifizieren können. Im beschichteten Bereich (mit Gold) sind in dieser Darstellung zunächst keine Emitter zu erkennen. In Abbildung 6.34 (b) ist daher ein Ausschnitt des mit Gold beschichteten Bereichs gezeigt.

Trotz der hohen Autofluoreszenz sind auch hier deutlich einzelne Emitter erkennbar, die wir spektral ebenfalls als SnV<sup>-</sup>-Zentren identifizieren können. Auch TCSPC-Messungen zeigen, dass es sich hierbei um SnV<sup>-</sup>-Zentren handeln muss: Im nicht mit Gold beschichteten Bereich messen wir im Mittel über sieben SnV<sup>-</sup>-Zentren eine Lebensdauer von  $\langle\tau\rangle = (6,3 \pm 0,2) \text{ ns}$ , im mit Gold beschichteten Bereich messen wir  $\langle\tau\rangle = (3,3 \pm 0,6) \text{ ns}$ . Die Änderung der Lebensdauer kann durch eine Erhöhung des Purcell-Faktors aufgrund der Kopplung an SPPs erklärt werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 6.34 (c) eine der TCSPC-Messungen eines SnV<sup>-</sup>-Zentrums im mit Gold beschichteten Bereich: Die Autofluoreszenz des Goldes besitzt eine Lebensdauer weit unterhalb der zeitlichen Auflösung des Messaufbaus, weshalb wir überall im mit Gold beschichteten Bereich einen kurzlebigen exponentiellen Zerfall in Form der Antwortfunktion des Messaufbaus messen können. Die TCSPC-Messung an einem SnV<sup>-</sup>-Zentrum im mit Gold beschichteten Bereich enthält jedoch zusätzlich zu diesem schnellen exponentiellen Zerfall einen zweiten Zerfall, der aufgrund seiner deutlich längeren Lebensdauer dem SnV<sup>-</sup>-Zentrum zugeordnet werden kann.

Nachdem wir daher auch im mit Gold beschichteten Bereich eindeutig einzelne SnV<sup>-</sup>-Zentren identifiziert haben, entfernen wir die Goldschicht mit einer Goldätzlösung<sup>2</sup> und prozessieren die Probe danach mehrfach im Luftofen, bis die Hintergrundfluoreszenz so weit reduziert ist, wie dies bei den Experimenten zur thermischen Oxidation in Kapitel 5

---

<sup>2</sup>Microchemicals TechniEtch™ACI2



**Abbildung 6.34:** (a) Fluoreszenzkarte eines Ausschnitts der Membran der noch nicht oxidierten Probe Nov19-F nach der Beschichtung mit Gold. (b) Im mit Gold beschichteten Bereich sind deutlich einzelne helle Punkte erkennbar, die sowohl spektral als auch über TCSPC-Messungen  $\text{SnV}^-$ -Zentren zugeordnet werden können. (c) Eine TCSPC-Messung an einem  $\text{SnV}^-$ -Zentrum im mit Gold beschichteten Bereich offenbart einen exponentiellen Zerfall mit endlicher Lebensdauer, wohingegen neben dem Emitter nur die Antwortfunktion des Messaufbaus gemessen werden kann. (d) Eine Fluoreszenzkarte nach der Oxidation zeigt erneut  $\text{SnV}^-$ -Zentren im nicht mit Gold beschichteten Bereich. (e) Im mit Gold beschichteten Bereich können zwar ebenfalls einzelne hellere Punkte gefunden werden, diese lassen sich jedoch nicht als  $\text{SnV}^-$ -Zentren identifizieren. (f) Dies zeigt sich auch an den TCSPC-Messungen, die auf den hellen Punkten nicht von denen daneben abweichen und nur die Antwortfunktion des Messaufbaus wiedergeben.



ebenfalls der Fall gewesen ist. Anschließend wiederholen wir die Beschichtung mit Gold und suchen erneut nach  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Im nicht mit Gold beschichteten Bereich sind diese weiterhin zu finden, wie aus Abbildung 6.34 (d) ersichtlich ist. Zwar zeigt eine Fluoreszenzkarte des mit Gold beschichteten Bereichs in Abbildung 6.34 (e) erneut einzelne hellere Punkte, jedoch messen wir an jedem dieser Punkte einzig die Antwortfunktion des Messaufbaus, wie exemplarisch in Abbildung 6.34 (f) gezeigt ist. Daher handelt es sich bei diesen hellen Punkten höchstwahrscheinlich um andersartige lokalisierte Defekte,  $\text{SnV}^-$ -Zentren sind auch nach längerer Suche weder über TCSPC-Messungen noch spektral nachweisbar, ähnlich wie in den Versuchen 2 und 3.

Fazit dieses einfachen, aber sehr aufschlussreichen Experiments ist daher, dass die thermische Oxidation einen nachweisbaren Einfluss auf die Fluoreszenz der  $\text{SnV}^-$ -Zentren in Anwesenheit einer Goldschicht und damit wahrscheinlich auch einer Silberschicht hat. Damit ist die Hypothese der Ausbildung eines Schottky-Übergangs wahrscheinlicher geworden. Mangels weiterer nicht-oxidierter Proben müssen wir die Versuchsreihe an dieser Stelle beenden und ziehen daher im nächsten und letzten Abschnitt dieses Kapitels ein Zwischenfazit, ehe wir in Kapitel 7 alle bisher in dieser Arbeit vorgestellten Experimente und Ergebnisse rekapitulieren.

### 6.4 Fazit und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel haben wir erfolgreich die theoretische und praktische Implementierung einer planaren optischen Antenne für  $\text{SnV}^-$ -Zentren in Diamant auf Basis eines monolithischen Fabry-Pérot-Resonators demonstriert. Die Motivation dazu ergibt sich direkt zu Beginn des Kapitels durch die Berechnung der theoretisch erreichbaren Werte für  $\xi$  und  $\eta$  beim Aufsammeln der Fluoreszenz eines  $\text{SnV}^-$ -Zentrums über ein handelsübliches Luftobjektiv aus einem unstrukturierten, plan-polierten Diamanten heraus. Unabhängig von der Dicke des Diamanten sorgt die totale interne Reflexion dafür, dass die überwältigende Mehrheit der Emission im Diamanten eingeschlossen wird und damit nicht aufgesammelt werden kann.

Die grundlegende Idee des vorgestellten Designs ist der Wechsel von totaler interner Reflexion zu metallischer Reflexion, wodurch eine vom Einfallswinkel größtenteils unabhängige und über die Schichtdicke einstellbare Reflektivität ermöglicht wird. Nach einer umfassenden theoretischen Herleitung des Funktionsprinzips können wir theoretisch demonstrieren, dass sich das Design in jedem Fall als planarer Fabry-Pérot-Resonator beschreiben lässt. Die Ermittlung der optimalen Parameter des zugrundeliegenden Schichtsystems ist das Ziel der darauffolgenden Optimierungen. Für eine resonante Anregung des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums können wir für eine realistische Dipolorientierung, entsprechend einer (001)-Politur des Diamanten, eine fast 60-fache Steigerung von  $\xi$  gegenüber dem Aufsammeln aus einem unstrukturierten Diamanten erreichen. Hauptursache dieser starken Erhöhung ist der hohe Purcell-Faktor, der jedoch teilweise durch die Kopplung an Plasmonen erreicht wird. Daher führt für das bezüglich  $\xi$  optimierte Design nur etwa jeder dritte strahlende Zerfall des angeregten Zustands auch zu einem aufgesammelten Photon. Wir haben daher im weiteren Verlauf eine mögliche Erweiterung des Designs durch

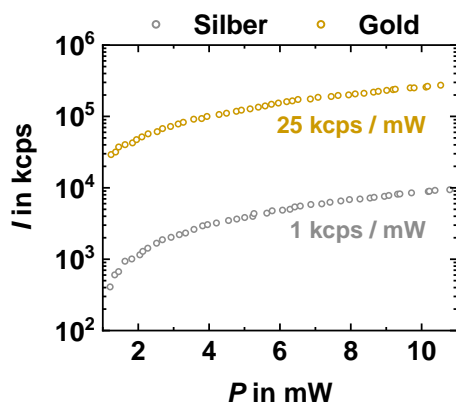
den Einbau dielektrischer Pufferschichten zur Reduzierung dieser Kopplung an Plasmonen untersucht. Während  $\eta$  damit signifikant gesteigert werden kann, sind Pufferschichten zur Steigerung von  $\xi$  nicht geeignet. Einzig durch die Verwendung von Ölimmersion kann auch für einen (001)-Diamanten  $\xi = 1,9$  erreicht werden, was mit einer 83-fachen Steigerung dem Rekordwert des Designs entspricht. Durch die Kombination aus Pufferschichten und Ölimmersion können wir alternativ  $\eta = 0,6$  erreichen. Dabei wird auch eine stark gerichtete Abstrahlung nahe einer Gaußschen Grundmode erzeugt, die die Verwendung eines preiswerten Ölimmersionsobjektivs ermöglicht. Jedoch lassen sich auch unter Annahme von  $\theta = 54,7^\circ$  nur durch resonante Anregung hohe Werte für  $\xi$  und  $\eta$  erreichen. Für nicht-resonante Anregung müssen dickere Diamantschichten verwendet werden, bei denen der Resonator bei einer gegebenen Diamantschichtdicke sowohl für den grünen Anregungslaser als auch für die Emission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren resonant ist. Das ursprüngliche Design ohne Pufferschichten und Ölimmersion kann jedoch auch für nicht-resonante Anregung noch so optimiert werden, dass theoretisch eine 10-fache Steigerung von  $\xi$  erreicht werden kann, sodass wir in der ersten experimentellen Implementierung die Umsetzung dieses konkreten Designs anstreben.

Diese erste experimentelle Implementierung (Versuch 1) gelingt mit nur leichten Abweichungen der Dicken der abgeschiedenen Schichten von den optimalen Werten. Aufgrund der dünnen und gleichzeitig mit einem Gradienten behafteten Membran können wir den Resonator bei verschiedenen Resonatorlängen untersuchen und so letztlich den Arbeitspunkt als optische Antenne für nicht-resonante Anregung finden. Durch den direkten Vergleich der Sättigungseigenschaften einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren in der dünnen Membran vor und nach der Beschichtung finden wir eine durchschnittlich etwa sechsfache Steigerung der Zählrate einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Auch die vorhergesagte Reziprozität der optischen Antenne äußert sich in deutlich reduzierten Sättigungsleistungen. Die erste Implementierung ist damit physikalisch erfolgreich und demonstriert, dass das Design prinzipiell auch für Farbzentren in dünnen Diamantmembranen funktioniert.

Die für die Versuche 2 und 3 verwendeten Proben haben wir nach dem rückseitigen Ausdünnen basierend auf den Erfahrungen aus Kapitel 5 mehrfach thermisch oxidiert, um die starke Hintergrundfluoreszenz auf ein Minimum zu reduzieren. Die fluktuierende und persistente Komponente können wir damit nahezu vollständig beseitigen. Die bleichende Komponente wird zwar ebenfalls deutlich reduziert, verschwindet jedoch nicht vollständig. In Kapitel 5.4 haben wir bereits gezeigt, dass auch die bleichende Komponente durch eine Behandlung im Vakuumofen bei  $1200^\circ\text{C}$ , gefolgt von der obligatorischen Behandlung in Dreisäuremischung, erfolgreich entfernt werden kann. Um das damit verbundene Risiko des Verlusts der dünnen Membranen künftig zu umgehen, kann die Behandlung in kochender Säure zugunsten einer alleinigen Behandlung im Luftofen aufgegeben werden. Auch im Luftofen sollte die im Vakuumofen entstehende Graphitschicht vollständig beseitigt werden können. Alternativ kann ein Versuch unternommen werden, bei dem der letzte Ätzschritt des rückseitigen Ausdünnens durch ein rein induktives und damit ohne Vorspannung gezündetes Sauerstoffplasma ersetzt wird, das in einigen Studien ebenfalls zur Verringerung der bleichenden Komponenten der Hintergrundfluoreszenz nach dem Ätzen geführt hat [328, 386, 387].

Letztlich sind detailliertere Messungen an dieser ersten Implementierung der optischen Antenne als auch an der Erweiterung des Designs um Pufferschichten in Versuch 3 technischen Problemen zum Opfer gefallen. Wir beobachten bei allen hergestellten Schichten mit Ausnahme der in Versuch 2 verwendeten Goldschichten eine erhebliche Degradierung der strukturellen und damit einhergehend der optischen Eigenschaften über längere Zeiträume. Zum jetzigen Stand müssen wir davon ausgehen, dass sowohl die schlechte Adhäsion der Silberschicht und deren Tendenz zum Entnetzen als auch die poröse Struktur der Siliziumdioxidschicht zu einem frühzeitigen Versagen der hergestellten Schichtsysteme in den Versuchen 1 und 3 geführt haben. Das Aufdampfen von Siliziumdioxid bei endlichem Sauerstoffpartialdruck und einer Substrattemperatur von wenigen 100 °C sollte zukünftig bereits eine deutliche Verbesserung der strukturellen Eigenschaften bewirken [376, 377, 388]. Beide für die Abscheidung von Siliziumdioxid vorteilhaften Prozessparameter sind jedoch gleichzeitig in hohem Maße unvorteilhaft für die im selben Prozess zu erfolgende Abscheidung einer Silberschicht, da Silber bei hohen Temperaturen noch stärker zur Entnetzung neigt und Sauerstoff in der Prozesskammer die optischen Eigenschaften der erzeugten Silberschicht signifikant verringert [359]. Eine erfolgreiche Beschichtung der Diamantproben mit Siliziumdioxid und Silber in einem einzigen Prozess erfordert damit eine systematische Optimierung des entsprechenden Rezepts. Alternativ zur Elektronenstrahlbedampfung kann die Implementierung eines Kathodenzerstäubungsprozess (Sputtern, engl. *to sputter* = zerstäuben) angedacht werden. Beim Sputtern werden üblicherweise dichtere Schichten erzeugt, jedoch ist ein Kontakt der Probe und damit der Diamantoberfläche mit dem zum Sputtern benötigten Plasma nicht auszuschließen, was einen unkontrollierbaren Einfluss auf die Diamantoberfläche haben könnte. Unabhängig von der Beschichtungsmethode sollte zukünftig eine konsequente und regelmäßige Kontrolle der Struktur der abgeschiedenen Schichten im REM durchgeführt werden, um auch im Fall eines optimierten Prozessrezepts eine über längere Zeiträume einsetzende Degradierung frühzeitig zu erkennen. Idealerweise sollte dabei statt eines verchromten Siliziumsubstrats eine Kontrollprobe aus vergleichbar vorbehandeltem und poliertem Diamant zum Einsatz kommen, um eine möglichst realistische Vergleichsprobe zur Bewertung des Erfolgs der Beschichtung zur Verfügung zu haben. Zwar haben sich die für Versuch 2 verwendeten Goldschichten als wesentlich robuster herausgestellt, dafür ist deren Autofluoreszenz bei Raumtemperatur um ein Vielfaches höher als diejenige der Silberschicht. Abbildung 6.35 zeigt dazu eine Messung der Autofluoreszenz anhand der Kontrollproben für die rückseitigen dicken Gold- bzw. Silberschichten, gemessen wenige Tage nach deren Herstellung. Die Zählraten sind auf die Detektionsbandbreite von 610 nm bis 650 nm bezogen. Während die Silberschicht mit  $1 \text{ kcps mW}^{-1}$  nur eine moderate Autofluoreszenz zeigt, fluoresziert die Goldschicht durch den grünen Anregungslaser mit  $25 \text{ kcps mW}^{-1}$  deutlich stärker. Aus weiteren Messungen geht hervor, dass die Autofluoreszenz der Goldschichten für eine Anregung mit 445 nm und 595 nm immer noch etwa halb so stark ist, weshalb sie auch nicht durch einen Wechsel der Anregungswellenlänge umgangen werden kann.





**Abbildung 6.35:** Messungen der durch den grünen Laser induzierten Autofluoreszenz im Spektralbereich von 610 nm bis 650 nm für die hergestellten Gold- und Silberschichten.

Im Kontext der optischen Antennen ist jedoch zu beachten, dass selbst mit dem zum damaligen Zeitpunkt defekten Objektiv in Versuch 1 Sättigungsleistungen unterhalb von 2 mW gemessen werden können. Die Reziprozität der optischen Antenne verringert die notwendige Laserleistung, sodass die Autofluoreszenz dementsprechend auf einem niedrigen Niveau bleibt und das beobachtete Hintergrundlimit in den  $g^{(2)}$ -Funktionen höchstwahrscheinlich mehrheitlich durch Hintergrundfluoreszenz verursacht wird, die für die in Versuch 1 verwendete Probe nicht durch thermische Oxidation reduziert worden ist. Daher ist Silber aufgrund der vergleichsweise geringen Autofluoreszenz und der gleichzeitig wesentlich höheren Reflektivität prädestiniert für eine künftige Implementierung des

hier vorgestellten Designs, sofern der Beschichtungsprozess verbessert wird.

In Kapitel 5 haben wir demonstriert, dass die thermische Oxidation im Luftofen ein wirksames Mittel ist, um die Hintergrundfluoreszenz signifikant zu reduzieren und damit eine hohe Reinheit der Einzelphotonenemission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren zu erreichen. Die in Versuch 1 erfolgreich verwendete Membran der Probe e6-ddk-001 hat keine thermische Oxidation erfahren, wodurch die Hintergrundfluoreszenz deutlich hervortritt. Daher haben wir für Versuch 2 eine mehrfach thermisch oxidierte Probe verwendet. Trotz der deutlich besseren Stabilität der in diesem Versuch verwendeten Goldschichten können wir in der fertig beschichteten Membran keine  $\text{SnV}^-$ -Zentren nachweisen. Durch das im vorherigen Abschnitt gezeigte Experiment können wir zweifellos bestätigen, dass die thermische Oxidation für dieses Ausbleiben der Fluoreszenz der  $\text{SnV}^-$ -Zentren unterhalb der metallisierten Oberfläche verantwortlich ist. Die Behandlung im Luftofen ist damit einerseits zwar notwendig, um die Hintergrundfluoreszenz zu reduzieren. Andererseits sorgt sie offenbar dafür, dass die Beschichtung der Diamantoberfläche mit Silber oder Gold zur Ausbildung einer Schottky-Barriere und damit zur Destabilisierung des negativen Ladungszustands der  $\text{SnV}^-$ -Zentren führt.

Um den Schottky-Kontakt zu umgehen, haben wir mit Versuch 3 den beidseitigen Einbau einer 50 nm dicken Schicht aus Siliziumdioxid zwischen Diamantschicht und Silberschicht verfolgt. Diese wirkt einerseits direkt als Verbesserung des Designs bezüglich  $\eta$  wie in Abschnitt 6.1.6 diskutiert und verhindert andererseits einen direkten Kontakt zwischen Diamant und Silber. Dieser Versuch ist jedoch ebenfalls aufgrund der bereits diskutierten schlechten strukturellen Eigenschaften der aufgedampften Schichten gescheitert.

Abschließend können wir daher festhalten, dass wir durch die in Versuch 1 erfolgreich demonstrierte Implementierung des Designs gezeigt haben, dass das Design einer optischen Antenne auf Basis eines Fabry-Pérot-Resonators für nicht-resonante Anregung funktioniert und damit zukünftig auch in einer wesentlich leistungsfähigeren Konfi-

guration für resonante Anregung funktionieren sollte. Dass wir sowohl in Versuch 2 als auch in Versuch 3 die Ergebnisse von Versuch 1 nicht verifizieren können, ist nach dem Experiment zur Ausbildung eines Schottky-Kontakts höchstwahrscheinlich in der Verwendung thermisch oxidierter Proben begründet. Hier sind zukünftig systematische Folgeexperimente nötig, die die Hypothese des Schottky-Kontakts bestätigen und davon ausgehend mögliche Lösungswege testen. Ein erster Schritt ist die Wiederholung des im vorherigen Abschnitt durchgeführten Experiments mit Silber statt mit Gold, sobald ein robuster Beschichtungsprozess für Silber etabliert ist. Sollte sich dabei der beobachtete Zusammenhang zwischen der Unbeobachtbarkeit der SnV<sup>-</sup>-Zentren unterhalb einer metallisierten Diamantoberfläche und der thermischen Oxidation bestätigen, müssten weitere Experimente auf das Finden einer geeigneteren Terminierung zielen. Damit führt die Diskussion der in diesem Kapitel gefundenen Ergebnisse erneut auf die bereits zum Ende von Kapitel 5 gestellte Frage nach der idealen Oberflächenbehandlung. Darauf und auf den Zusammenhang der Ergebnisse dieses Kapitels mit denen des vorherigen Kapitels 5 möchten wir im folgenden, letzten Kapitel dieser Arbeit näher eingehen und dabei aufbauend auf dieser Arbeit eine Strategie für zukünftige Experimente in diesem Bereich aufstellen.

## 7 | Zusammenfassung & Ausblick

Das erste in Kapitel 1 motivierte Ziel dieser Arbeit ist die reproduzierbare Erzeugung einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren, deren Einzelphotonenemission mit einer möglichst geringen Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenereignisse einhergehen soll. Um die bei der Verwendung von plan-polierten Diamanten aufgrund der Totalreflexion niedrige Sammeleffizienz weiter zu erhöhen, haben wir als zweites Ziel die Kopplung an eine planare optische Antenne auf Basis eines Fabry-Pérot-Resonators zur Steigerung der Zählrate angestrebt.

Wir haben dazu zunächst in Kapitel 2 die Grundlagen der Beschreibung eines beliebigen Festkörperemitters als Quelle einzelner Photonen erläutert. In diesem Kontext erfolgte die Einführung der Begriffe Reinheit, Ununterscheidbarkeit und Helligkeit, die allesamt wichtige Kenngrößen zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit einer Einzelphotonenquelle sind und durch den Einsatz einer optischen Antenne verbessert werden können. Um dies theoretisch zu untermauern, haben wir den Einfluss einer inhomogenen dielektrischen Umgebung auf die zeitliche Emissionscharakteristik eines elektrischen Dipolübergangs beschrieben. Abschließend haben wir mit dem Sammelfaktor ein zur Sammeleffizienz alternatives Maß zur Quantifizierung der Erhöhung der absolut erreichbaren Zählrate eines Festkörperemitters durch Kopplung an eine nanophotonische Struktur hergeleitet.

Um die in Kapitel 2 getroffenen Definitionen in der Praxis anwenden zu können, haben wir in Kapitel 3 zunächst den in dieser Arbeit verwendeten Wirtskristall Diamant näher beschrieben, ehe eine Einführung in die wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften von  $\text{NV}^-$ -Zentrum,  $\text{SiV}^-$ -Zentrum und  $\text{SnV}^-$ -Zentrum erfolgt ist. Da wir in dieser Arbeit explizit mit  $\text{SnV}^-$ -Zentren arbeiten, haben wir den von *Görlitz et al.* postulierten Ladungszyklus diskutiert, der die Instabilität des einfach negativen Ladungszustands der  $\text{SnV}^-$ -Zentren als einen zyklischen Wechsel in den optisch-inaktiven zweifach negativen Ladungszustand und zurück beschreibt. Darauf aufbauend haben wir abschließend zu Kapitel 3 ein Ratengleichungsmodell aufgestellt, das alle Eigenschaften dieses Ladungszyklus berücksichtigt und den zweifach negativen Ladungszustand als einen zusätzlichen Lagerzustand berücksichtigt. Die daraus resultierenden funktionalen Verläufe für Sättigungsmessungen und  $g^{(2)}$ -Funktionen sind zwar identisch zu einfacheren Modellen, jedoch ist die Abhängigkeit von den zugrundeliegenden Übergangsraten komplizierter. An dieser Stelle haben wir herausgefunden, dass unsere bereits in Kapitel 2 getroffene Definition des Sammelfaktors  $\xi$  als Maß für die mögliche Steigerung der Zählrate durch eine optische Antenne richtig gewählt ist.

Nachdem wir damit alle notwendigen theoretischen Grundlagen diskutiert haben, führen wir in Kapitel 4 das Verfahren zur Herstellung dünner Diamantmembranen ein. Der

wichtigste Prozess dieses Verfahrens in das reaktive Ionenätzen. Durch die Verwendung eines  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{SF}_6$ -Plasmas können wir in Kombination mit einfachen Schattenmasken freistehende, dünne Membranen in einkristallinen Diamantplättchen strukturieren. Zur Erzeugung einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren haben wir Zinnionen mit einer Energie von 80 keV in die Membranen implantiert, was laut Monte-Carlo-Simulationen auf eine Implantationstiefe von etwa 27,5 nm führt. An dieser Stelle nehmen wir jedoch zwangsläufig einen amorphen Diamanten an, sodass die simulierte Implantationstiefe mutmaßlich fehlerbehaftet ist. Hier müssen zukünftig Experimente durchgeführt werden, die eine experimentelle Verifikation der Tiefe einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren ermöglichen. Neben indirekten Verfahren [309–311] ist hier insbesondere ein direktes optisches Verfahren vielversprechend [389], das einzig ein Konfokalmikroskop benötigt. Abgeschlossen wird Kapitel 4 von einer Diskussion der Beschaffenheit der erzeugten Diamantmembranen. Technische Unzulänglichkeiten sorgen während des Verfahrens für eine teilweise starke Mikromaskierung und deutliche Gradienten der Schichtdicke innerhalb der Membranen. Letztlich ist das in diesem Kapitel eingeführte Verfahren jedoch zweifelsfrei in der Lage, ohne die zwingende Notwendigkeit eines Reinraums dünne Diamantmembranen mit einer minimalen Dicke von etwa 100 nm mit einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren darin zu erzeugen. Obwohl die Verwendung eines Reinraums die Robustheit des Verfahrens weiter verbessern würde, sollten künftige Anpassungen zunächst die freie Ätzung der Proben ohne die Notwendigkeit einer Fixierung mit Vakuumfett zum Ziel haben, um das Risiko von Mikromaskierung zu minimieren. Zusätzlich müssen zur Verringerung des Gradienten dünnere Masken getestet werden. Um letztlich auch Diamantmembranen mit Dicken unterhalb von 100 nm reproduzierbar herzustellen, sollte außerdem eine *in situ* Kontrolle der Abtragsrate in den Ätzprozess integriert werden.

In Kapitel 5 demonstrieren wir, dass die Erzeugung einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren gelungen ist. Nach einer Beschreibung des verwendeten Messaufbaus beginnen wir die Experimente mit nicht-resonanter Spektroskopie an einer noch nicht vollständig ausgedünnten Diamantmembran direkt nach der Erzeugung einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren. Dabei konnten wir eine Ausbeute an erzeugten  $\text{SnV}^-$ -Zentren von 1,6 % feststellen, konsistent mit Literaturwerten [93, 260, 313]. Obwohl die erzeugten  $\text{SnV}^-$ -Zentren durch ihre vergleichsweise hohen Zählraten in Fluoreszenzkarten deutlich zu erkennen sind, zeigen alle Proben in den implantierten Bereichen eine starke Hintergrundfluoreszenz, wodurch die Reinheit der Einzelphotonenemission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren stark verringert wird. Wir identifizieren genauer drei Komponenten dieser Hintergrundfluoreszenz: Wir beobachten zunächst mit Einschalten des Lasers eine schnell ausbleichende Komponente, die jedoch bereits nach wenigen Sekunden verschwindet. Es bleibt eine fluktuierende Komponente, die sich durch ein kurzweiliges und sprunghaftes Ansteigen der gemessenen Zählrate äußert. Dazwischen fällt die Fluoreszenz auf einen konstanten, jedoch vergleichsweise hohen Wert, den wir als persistente Komponente bezeichnet haben. Durch mehrere Experimente an verschiedenen Proben können wir zeigen, dass die fluktuierende Komponente von einer Vielzahl zusätzlicher Emitter an der implantierten Diamantoberfläche verursacht wird. Inspiriert durch mehrere Studien haben wir sodann den Einfluss einer thermischen Oxidation der Diamantoberfläche in einem Luftofen bei 450 °C untersucht. Dieser Prozess

hat sich in allen Experimenten als sehr effizient herausgestellt, um die unerwünschten Emitter und damit die Hintergrundfluoreszenz nahezu vollständig zu deaktivieren. Wir konnten feststellen, dass sich dadurch auch die Reinheit der Einzelphotonenemission der  $\text{SnV}^-$ -Zentren deutlich erhöht: Haben wir bei moderaten Anregungsleistungen vor der thermischen Oxidation ein mittleres Hintergrundlimit von  $\langle \bar{g}^{(2)}(0) \rangle = 0,128 \pm 0,018$  gemessen, sinkt dieses danach um etwa 40 % auf nur noch  $\langle \bar{g}^{(2)}(0) \rangle = 0,079 \pm 0,012$ . Eine so hohe Reinheit ist für  $\text{SnV}^-$ -Zentren bei Raumtemperatur bisher nach bestem Wissen noch nicht demonstriert worden. Dabei ist anzumerken, dass die Dunkelzählrate der verwendeten Detektoren eine untere Schranke für das Hintergrundlimit von etwa  $\bar{g}^{(2)}(0) \gtrsim 0,05$  einführt und ein Teil der verbleibenden Hintergrundfluoreszenz von ebenfalls vorhandenen NV-Zentren stammt, deren Entstehung durch ein optimiertes Herstellungsverfahren zukünftig möglicherweise verhindert werden kann. Gleichzeitig sinkt jedoch auch die mittlere Sättigungszählrate drastisch von  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (224 \pm 16)$  kcps vor der thermischen Oxidation um zwei Drittel auf nur noch  $\langle I_{\text{sat}} \rangle = (85 \pm 19)$  kcps nach der Oxidation, was wir auf eine erhöhte Instabilität des einfach negativen Ladungszustands nach der Oxidation zurückführen. Aus diesen Ergebnissen und einer anschließenden Analyse der Messdaten anhand des Ratengleichungsmodells haben wir geschlussfolgert, dass die Änderung der gemessenen Sättigungszählraten der  $\text{SnV}^-$ -Zentren vor und nach der thermischen Oxidation auf eine Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands in Sättigung  $n_{3,\text{sat}}$  zurückgeführt werden kann: Vor der Oxidation ist  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,72_{-0,15}^{+0,22}$  fast dreimal höher als nach der Oxidation, wo wir  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle = 0,27_{-0,09}^{+0,14}$  finden. Mit anderen Worten ist der Lagerzustand, den wir in Kapitel 3.3.3 mit dem zweifach negativen Ladungszustand identifizieren, vor der Oxidation wesentlich seltener besetzt als nach der Oxidation. Anschließend haben wir erfolgreich demonstriert, dass der blaue Stabilisierungslaser  $\langle n_{3,\text{sat}} \rangle$  nach der Oxidation wieder auf ähnliche Werte wie vor der Oxidation erhöhen kann. Allerdings deuten die dazu notwendigen hohen Leistungen beider Laser darauf hin, dass dieser Stabilisierungsprozess möglicherweise sehr ineffizient ist. Damit stehen wir an dieser Stelle vor dem Ergebnis, dass die thermische Oxidation zwar die Reinheit drastisch verbessert, dafür jedoch die Helligkeit der  $\text{SnV}^-$ -Zentren unter grüner Anregung erheblich verringert. Letzteres kann jedoch durch die zusätzliche Einstrahlung des blauen Stabilisierungslaser teilweise ausgeglichen werden.

Ein bemerkenswertes Fazit ist daher, dass die Instabilität des einfach negativen Ladungszustands auf Basis des von *Görlitz et al.* postulierten Ladungszyklus damit ausreicht, um die Zählraten vor und nach der Oxidation erklären zu können. Die Analyse der Photo-physik liefert keinen Hinweis auf zusätzliche nicht-strahlende Zerfallskanäle, womit ein im negativen Ladungszustand stabilisiertes  $\text{SnV}$ -Zentrum einen hervorragenden Kandidaten zur Implementierung einer hellen Einzelphotonenquelle darstellt.

Als hypothetische Erklärung für beide Beobachtungen, die Verschlechterung der Stabilität des einfach negativen Ladungszustands und das nahezu vollständige Verschwinden der Hintergrundfluoreszenz, haben wir die Existenz der von *Stacey et al.* beschriebenen Oberflächenvakanzan an der Oberfläche der Diamantmembran vorgeschlagen, die bei einer unpassenden Terminierung, wie sie mutmaßlich vor der thermischen Oxidation vorliegt,  $\text{sp}^2$ -Defekte ausbilden. Diese Defekte nehmen die Rolle der Doppelvakanzen im

Modell des Ladungszyklus ein, wodurch vor der Oxidation bereits mit dem grünen Laser eine vergleichsweise effiziente Stabilisierung des negativen Ladungszustand erreicht werden kann. Die Temperaturen, die bei der thermischen Oxidation erreicht werden, sind nicht ausreichend, um eine Diffusion der Oberflächenvakanzen zu erreichen. Stattdessen wird durch die thermische Oxidation eine Terminierung eingeführt, die auch die offenen Bindungen der Oberflächenvakanzen terminiert und dadurch die Ausbildung der  $sp^2$ -Defekte verhindert, was sich durch das Ausbleiben der fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz äußert. Allerdings stehen die Defekte damit auch nicht mehr zur Stabilisierung des Ladungszustands der  $SnV^-$ -Zentren bereit, weshalb wir nun den blauen Stabilisierungslaser einstrahlen müssen, um den Ladungszyklus mit den Doppelvakanzen effizient zu treiben. Dies führte zur Frage, ob es eine Terminierung gibt, welche den einfach negativen Ladungszustand der  $SnV^-$ -Zentren ohne zusätzliche Hintergrundfluoreszenz stabilisiert. Verschiedene Behandlungen in Säurebädern und einem  $CF_4$ -Plasma haben dabei zu keinen besseren Fluoreszenzeigenschaften als die thermische Oxidation im Luftofen geführt. Durch diese Experimente konnten wir stattdessen feststellen, dass auch die durch die thermische Oxidation eingeführte O-Terminierung die Fluoreszenz der  $SnV^-$ -Zentren offenbar nicht langfristig stabilisiert, was die künftige Suche nach alternativen Oberflächenbehandlungen motiviert. Letztlich haben wir jedoch durch die Experimente in Kapitel 5 demonstrieren können, dass das in Kapitel 4 vorgestellte Verfahren in der Lage ist einzelne  $SnV^-$ -Zentren in einer geätzten Diamantmembran zu erzeugen. Sowohl die Helligkeit als auch die Reinheit der Einzelphotonenemission dieser  $SnV^-$ -Zentren ist jedoch maßgeblich von der Behandlung der Diamantoberfläche abhängig, sodass dieser in künftigen Experimenten deutlich mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Darauf kommen wir abschließend im nächsten Abschnitt erneut zu sprechen.

Ein wichtiges Ergebnis von Kapitel 5 ist auch, dass die theoretisch berechnete Sammeleffizienz für ein einzelnes  $SnV^-$ -Zentrum unterhalb einer plan-poliierten Diamantoberfläche mit einem Luftobjektiv mit  $NA = 0,8$  auch experimentell im unteren einstelligen Prozentbereich liegt. Damit haben wir die Motivation zur Implementierung einer optischen Antenne für Farbzentren in Diamant auch experimentell untermauert. Das Hauptziel von Kapitel 6 ist daher die theoretische und praktische Implementierung einer planaren optischen Antenne nach Inspiration des Designs von *Checucci et al.* [105]. Dazu haben wir zunächst die Grundlagen des verwendeten Modells zur Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Emissionscharakteristik eines elektrischen Dipols in einem planaren metallo-dielektrischen Schichtsystem skizziert. Darauf aufbauend haben wir die Kenngrößen Sammelfaktor  $\xi$ , Sammeleffizienz  $\eta$  und Purcell-Faktor  $1 + F$  für die typischerweise gegebene Situation eines Farbzentrum in geringer Tiefe unterhalb einer Diamant-Luft-Grenzfläche berechnet.

Die grundlegende Idee des Designs ist der Wechsel von Totalreflexion zur metallischen Reflexion. Dazu haben wir in der theoretischen Herleitung des Designs explizit demonstriert, dass eine dünne Diamantmembran, die beidseitig von zwei reflektierenden Metallschichten umgeben ist, einen planaren Fabry-Pérot-Resonator darstellt. Auch das von *Checucci et al.* ursprünglich als eigenständiger Effekt beschriebene Beaming, das sich

---

durch eine stark gerichtete Abstrahlung in Form einer Gaußschen Grundmode äußert, kann in diesem Modell ohne weitere Annahmen erklärt werden. Die Ermittlung der idealen Parameter des Schichtsystems war Aufgabe der folgenden Optimierung. Wir haben zunächst eine Optimierung des ursprünglichen Designs bezüglich  $\xi$  und  $\eta$  durchgeführt und dabei festgestellt, dass das Design sehr hohe Werte für  $\xi$  zulässt. So kann im Idealfall eine fast 60-fache Steigerung von  $\xi$  und damit auch der Sättigungszahlrate erreicht werden. Diese Erhöhung wird hauptsächlich durch einen hohen Purcell-Faktor verursacht. Die Kopplung an Oberflächenplasmonen reduziert  $\eta$  jedoch deutlich, sodass nur etwa jeder dritte strahlende Zerfall des angeregten Zustands auch zu einem aufgesammelten Photon führt. Eine Erweiterung des Designs durch dielektrische Pufferschichten aus Siliziumdioxid zwischen der Diamantschicht und den Silberschichten ermöglicht es, die Kopplung an Plasmonen deutlich zu reduzieren, sodass  $\eta$  auf etwa 0,6 verdoppelt werden kann, sofern eine Diamantschichtdicke von nur noch 50 nm verwendet wird. Wird eine Reduzierung von  $\eta$  auf 0,5 in Kauf genommen, kann zusätzlich ein starkes Beaming erreicht werden. Als letzte Erweiterungsmöglichkeit haben wir die Kombination aus zusätzlichen Pufferschichten und Ölimmersionmikroskopie untersucht. Dadurch wird theoretisch erneut  $\eta \approx 0,6$  in Kombination mit starkem Beaming erreicht. Der Sammelfaktor  $\xi$  kann durch zusätzliche Pufferschichten nicht weiter gesteigert werden, da dann kein hoher Purcell-Faktor mehr erreicht wird. Allein durch die Erweiterung des Designs um Ölimmersion kann für eine realistische Dipolorientierung  $\xi = 1,9$  erreicht werden, dafür sind dann jedoch keine Tieftemperaturexperimente mehr möglich.

Letztlich lassen sich aus den Ergebnissen der Optimierung des Designs daher zwei verschiedene Pfade zu dessen Implementierung ableiten: Einerseits kann mit dem ursprünglichen Design ohne die Verwendung von Pufferschichten eine Kombination aus möglichst hoher Emissionsrate und Sammeleffizienz erreicht werden, was physikalisch durch eine Resonanz für die angenommene Emissionswellenlänge erreicht wird. Dann ist zwar der Purcell-Faktor erhöht, gleichzeitig ist die erreichbare Sammeleffizienz jedoch limitiert und die Abstrahlung erfolgt in räumliche Moden fernab einer Gaußschen Grundmode. Andererseits kann durch die Einführung von Pufferschichten eine höhere Sammeleffizienz in Kombination mit starkem Beaming erreicht werden. Die Optimierung führt dann zu einem Resonator, dessen Resonanzwellenlänge nicht exakt bei der Emissionswellenlänge liegt, entsprechend einem geringen Purcell-Faktor. Dafür würde die Einkopplung der Emission in eine Monomodenfaser aufgrund der Gaußförmigen Abstrahlung deutlich verbessert, was letztlich ebenfalls zu einer höheren Zählrate führen würde. In einer künftigen Weiterentwicklung des hier verwendeten Modells sollte daher auch die Kopplungseffizienz in eine Monomodenfaser mit berechnet werden, um den gesamten Einfluss der optischen Antenne auf die erreichbare Zählrate abschätzen zu können.

All diese Rechnungen gelten jedoch nur für den Fall einer resonanten Anregung, die wir in dieser Arbeit nicht weiter verfolgen. Für nicht-resonante Anregung müssen dickere Diamantschichten und damit größere Resonatorlängen verwendet werden, bei denen der Resonator sowohl für den grünen Anregungslaser als auch für die Emission des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums eine Resonanz besitzt. Dann ist jedoch nur noch eine etwa 10-fache Steigerung von  $\xi$  möglich. Eine ebenfalls erfolgte Diskussion der Fabrikationstoleranzen zeigt ab-

schließlich, dass mit den im Rahmen dieser Arbeit möglichen Fabrikationsprozessen alle vorgeschlagenen Designs experimentell umsetzbar sein sollten.

Die erste experimentelle Implementierung des Designs haben wir an einer Probe durchgeführt, die keine thermische Oxidation erfahren hat. Dementsprechend können wir in der ausgedünnten Membran zwar einzelne  $\text{SnV}^-$ -Zentren nachweisen, deren Einzelphotonenemission zeigte jedoch wegen der starken Hintergrundfluoreszenz eine vergleichsweise schlechte Reinheit. Nach der Beschichtung mit Silber können wir die auftretenden Resonanzen in sehr guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen des theoretischen Modells konkreten Diamantschichtdicken und damit Resonatorlängen zuordnen. Darauf aufbauend ermitteln wir letztlich den Arbeitspunkt des Resonators als optische Antenne für nicht-resonante Anregung. Durch einen Vergleich von Sättigungsmessungen an einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren gekoppelt an die optische Antenne und in der unbeschichteten Diamantmembran können wir eine im Mittel etwa sechsfache Steigerung der Sättigungszählrate nachweisen. Gleichzeitig sinkt die Sättigungsleistung drastisch, was die theoretisch vorhergesagte Reziprozität des Designs auch experimentell bestätigt. Damit ist die experimentelle Implementierung dieses Designs für Farbzentren in Diamant gelungen. Detailliertere Experimente wurden jedoch durch eine rasche Degradierung der Schichten verhindert. Durch REM-Aufnahmen haben wir zeigen können, dass die abgeschiedenen Schichten nach einigen Wochen eine körnige Struktur gezeigt haben. Gleichzeitig ist es unklar, ob eine poröse Siliziumdioxidschicht, eine schlechte Haftung der Schichten oder eine Entnetzung der Silberschicht für die Degradierung hauptverantwortlich war.

Im zweiten Versuch haben wir daher mit Gold eine beständigere Beschichtung gewählt, obwohl Gold wesentlich schlechtere optische Eigenschaften besitzt. Dafür haben sich die abgeschiedenen Schichten in REM-Aufnahmen als glatt und über mehrere Wochen stabil erwiesen. Zusätzlich zu den schlechteren optischen Eigenschaften messen wir an den Goldschichten eine enorme Autofluoreszenz. Gleichzeitig können wir in mehreren Versuchen keine  $\text{SnV}^-$ -Zentren beobachten. Das Abkühlen der Probe auf  $T = 3\text{ K}$  gelang mehrmals ohne erkennbare Degradierung der Struktur, was die generelle Kompatibilität des Designs mit kryogenen Temperaturen demonstriert. Jedoch können wir auch bei tiefen Temperaturen in mehreren Versuchen keinen Hinweis auf die Emission einzelner  $\text{SnV}^-$ -Zentren in der mit Gold beschichteten Membran finden, obwohl der Kontrast bei tiefen Temperaturen deutlich erhöht sein sollte. Neben der Verwendung von Gold statt Silber haben wir in diesem zweiten Versuch eine thermisch mehrfach oxidierte Probe verwendet. Basierend auf vergleichbaren Studien zur Metallisierung von Diamantoberflächen haben wir folglich die Hypothese aufgestellt, dass die Metallisierung der thermisch oxidierten Diamantoberfläche zur Ausbildung eines Schottky-Kontakts geführt hat, infolgedessen der negative Ladungszustand des  $\text{SnV}$ -Zentrums nicht mehr stabil ist. Bei einem dritten Versuch mit einer ebenfalls mehrfach thermisch oxidierten Probe setzen wir daher statt Gold erneut Silber ein. Zusätzlich fügen wir an beiden Seiten eine 50 nm dicke Pufferschicht aus Siliziumdioxid zwischen Diamant und Silber ein, um die mutmaßliche Ausbildung eines Schottky-Kontakts zu verhindern. Jedoch haben wir auch hier keine einzelnen  $\text{SnV}^-$ -Zentren beobachten können, wobei wir aufgrund der erneut sehr schlechten strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten die genauen



---

Gründe dafür nicht abschließend klären konnten.

In einem letzten Experiment haben wir abschließend den Beweis erbringen können, dass die thermische Oxidation ursächlich für die Unbeobachtbarkeit von  $\text{SnV}^-$ -Zentren unterhalb der metallisierten Diamantoberfläche ist. Der Grund dafür ist höchstwahrscheinlich die Ausbildung eines Schottky-Kontakts. Damit hat sich die Terminierung der Diamantoberfläche erneut als kritisch für den Erfolg des Experiments herausgestellt.

## Folgeexperimente zur Oberflächenbehandlung

Das in Kapitel 6.3 erfolgreich durchgeführte Experiment zum Nachweis des Einflusses der thermischen Oxidation auf die Unbeobachtbarkeit der  $\text{SnV}^-$ -Zentren unterhalb einer metallisierten Diamantoberfläche zeigt eindrucksvoll, dass die Diamantoberfläche einen großen Einfluss auf die Ladungsstabilität oberflächennaher Farbzentren haben kann. Wie wir in Kapitel 5.4 im Detail ausgeführt haben, hat eine Terminierung in letzter Konsequenz sowohl Auswirkungen auf die Fermi-Energie an der Diamantoberfläche als auch auf mögliche Pfade zur dynamischen Ladungsstabilisierung, beispielsweise durch das mutmaßliche Ein- und Ausschalten der  $\text{sp}^2$ -Defekte und der mit diesen Defekten einhergehenden Zuständen in der Bandlücke. Da perspektivisch davon auszugehen ist, dass die Kopplung von Farbzentren an nanophotonische Strukturen zur Schlüsseltechnologie beim Übergang von Forschung zu Anwendung wird, werden stabile und gleichzeitig oberflächennahe Farbzentren ( $\lesssim 1 \mu\text{m}$  Tiefe) zukünftig eine Grundvoraussetzung sein. Daher muss anknüpfend an die Ergebnisse von Kapitel 5 und 6 ein erhöhter Forschungsaufwand in Richtung einer optimalen Oberflächenbehandlung betrieben werden.

Das Kernelement der in Kapitel 5.4 aufgestellten Hypothese zur Erklärung der beobachteten Effekte sind die  $\text{sp}^2$ -Defekte, deren Nachweis das Ziel einer ersten Versuchsreihe sein sollte. Indirekt kann dieser Nachweis über die spektrale Vermessung der Hintergrundfluoreszenz erfolgen. *Stacey et al.* berechnen die Lage der entsprechenden Zustände mindestens 1,5 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. In einem ersten Experiment kann das Abtasten dieses Energiebereichs bei gleichzeitiger Beobachtung der Hintergrundfluoreszenz als Indiz dienen. Dazu muss ein abstimmbarer Anregungslaser im Bereich von etwa 1200 nm bis 700 nm (1,0 eV bis 1,8 eV) zur Ionisation der mutmaßlich vorhandenen  $\text{sp}^2$ -Defekte verwendet werden. Eine Steigerung der fluktuierenden Hintergrundfluoreszenz für Energien oberhalb von 1,5 eV wäre ein erster Hinweis für die tatsächliche Existenz der von *Stacey et al.* beschriebenen  $\text{sp}^2$ -Defekte. Einen direkten Beweis für das tatsächliche Vorhandensein von Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen an der Oberfläche des Diamanten liefert in deren Studie eine Untersuchung der Oberfläche mittels NEXAFS. Daher kann letztlich nur eine Untersuchung der nach dem in Kapitel 4 vorgestellten Verfahren hergestellten Proben mit NEXAFS vor und nach der thermischen Oxidation einen Aufschluss darüber geben, ob an der nicht thermisch oxidierten Diamantoberfläche tatsächlich  $\text{sp}^2$ -Defekte vorliegen und ob deren Dichte durch die thermische Oxidation signifikant abnimmt.

Die  $\text{sp}^2$ -Defekte sind laut *Stacey et al.* das Resultat einer defektreichen Diamantoberfläche mit vielen Oberflächenvakanzen und einer ungeeigneten Terminierung nach der

Dreisäurenmischung. Die thermische Oxidation kann aufgrund der geringen Temperaturen lediglich die Eigenschaften der Diamantoberfläche ändern, wodurch wahrscheinlich die Terminierung der offenen Bindungen der Oberflächenvakanzen ermöglicht wird. Aber auch die Terminierung einer defektfreien Diamantoberfläche kann zusätzliche Zustände in die Bandlücke einführen [331]. Bei entsprechenden Experimenten ist es jedoch schwierig, den Einfluss der Terminierung nach der Erzeugung der SnV-Zentren unabhängig von mutmaßlich vorhandenen Oberflächenvakanzen zu beurteilen. Daher sollte der Einfluss verschiedener Terminierungen auf oberflächennahe SnV-Zentren idealerweise an einer möglichst perfekten, defektfreien Diamantoberfläche erfolgen. In zukünftigen Experimenten muss daher darauf hingearbeitet werden, die nach der Erzeugung der SnV<sup>-</sup>-Zentren offenbar defektreiche Diamantoberfläche ohne die Einführung neuer Defekte abzutragen, um so die mutmaßlich vorhandenen Oberflächenvakanzen zu entfernen. Dazu können mehrere Ansätze verfolgt werden, beispielsweise eine Behandlung im Luftofen bei Temperaturen oberhalb von 515 °C, wodurch die Diamantoberfläche chemisch abgetragen wird [293]. Alternativ dazu kann auch ein Sauerstoffplasma ohne Vorspannung getestet werden, das die obersten Kohlenstoffschichten der Diamantoberfläche ebenfalls chemisch abträgt ohne weitere Schäden einzuführen [328, 386, 387]. Ist dies gelungen, kann der Einfluss mehrerer Terminierungen unabhängig von etwaigen Oberflächenvakanzen getestet werden.

**O-Terminierung:** Wie wir in Kapitel 5.3.1 gesehen haben, ist die thermische Oxidation im Luftofen ein gradueller Prozess. Die einmalige Behandlung für 12 h ist dabei offenbar nicht so effizient wie die mehrmalige Behandlung für kurze Zeiten (2 h bis 4 h). Auch haben wir beobachtet, dass die Fluoreszenz der SnV<sup>-</sup>-Zentren auch für die durch die thermische Oxidation eingeführte O-Terminierung nicht über längere Zeiträume stabil ist. Daher könnte eine noch häufigere thermische Oxidation im Luftofen, etwa 12 × 4 h, eine aktive Belüftung des Ofens, eine erhöhte Temperatur oder gar der Wechsel hin zu einer Behandlung in einer reinen Sauerstoffatmosphäre [216, 322, 341] zu einer vollständigeren O-Terminierung führen, die auch über längere Zeiträume stabil ist. Auch die durch das bereits erwähnte Sauerstoffplasma ohne Vorspannung eingeführte O-Terminierung sollte bezüglich ihres Einflusses auf die SnV-Zentren untersucht werden.

**F-Terminierung:** Aufgrund der höheren Elektronenaffinität und der vielversprechenden Ergebnisse von *Cui et al.* [352] sollten die Experimente zur F-Terminierung in einem CF<sub>4</sub>-Plasma ohne Vorspannung wiederholt werden. Die von *Cui et al.* über lange Zeit stabile Emission der NV<sup>-</sup>-Zentren unterhalb der F-terminierten Oberfläche führen sie auf die Ausbildung einer schützenden, fluorhaltigen Polymerschicht (engl. *fluorocarbon layer*) zurück, die oberhalb der eigentlichen F-Terminierung entsteht. Sollte die Behandlung in einem CF<sub>4</sub>-Plasma daher auch ohne Vorspannung keine positiven Auswirkungen auf die SnV<sup>-</sup>-Zentren haben, kann anschließend ein Erhitzen auf etwa 350 °C im Vakuum durchgeführt werden, um die Polymerschicht zu entfernen, nicht aber die F-Terminierung der Diamantoberfläche [353]. Eine weitere Option zur direkten Vermeidung einer Polymerschicht ist die Verwendung ei-

---

nes Plasmas mit anderen fluorhaltigen Gasen wie SF<sub>6</sub> oder Octafluorocyclobutan (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) [384].

**N-Terminierung:** Eine bisher noch nicht näher diskutierte Möglichkeit ist die Einführung einer Stickstoff-Terminierung (N-Terminierung), für die sowohl theoretisch als auch experimentell eine hohe positive Elektronenaffinität demonstriert worden ist [390, 391]. Hier kann ebenfalls ein Plasma zur Erzeugung verwendet werden [390].

Idealerweise erfolgt nach jedem Experiment zur Terminierung der Diamantoberfläche eine Messung der Elektronenaffinität mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und eine weitergehende Charakterisierung mittels NEXAFS und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Mindestens sollte jedoch eine umfangreiche phänomenologische Untersuchung der Auswirkungen der verschiedenen Oberflächenbehandlungen mit Blick auf folgende Aspekte durchgeführt werden:

- Stärke der Hintergrundfluoreszenz in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.
- Stabilität des negativen Ladungszustands der SnV-Zentren unter ein- und zweifarbiger Anregung.
- Langzeitstabilität der Fluoreszenz der SnV<sup>-</sup>-Zentren bei Lagerung an Luft und im Vakuum über mehrere Wochen.
- Stabilität des negativen Ladungszustands der SnV-Zentren bei Metallisierung der Oberfläche.

Insbesondere der letztgenannte Punkt ist auch im Hinblick auf eine erneute Implementierung des hier vorgestellten Designs einer optischen Antenne auf Basis von Metallschichten von Bedeutung. In diesem Kontext sollte auch die Einführung einer H- oder einer OH-Terminierung geprüft werden [392]. Wegen ihrer negativen Elektronenaffinität sind H- und OH-terminierte Diamantoberflächen zwar für die Raumtemperaturspektroskopie negativ geladener Farbzentren unvorteilhaft, dafür werden für so terminierte Diamantoberflächen jedoch nach einer Metallisierung wesentlich geringere Barrierehöhen gemessen [380], als dies für O- und F-terminierte Oberflächen der Fall ist [384]. Auch eine nachträgliche Behandlung des Diamanten mitsamt der abgeschiedenen Metallschichten im Vakuumofen bewirkt in mehreren Studien zumindest für p-dotierte Diamanten die Ausbildung eines Ohmschen statt eines Schottky-Kontakts [382]. Letztlich sollten die Experimente auch auf kryogenen Temperaturen ausgeweitet werden, wodurch eine Überprüfung des Einflusses der jeweiligen Terminierung auf die spektrale Diffusion und die Spinkohärenz möglich wird.

Erkenntnisreich wäre auch eine Untersuchung der Ladungsstabilität von SnV-Zentren fernab des Einflusses der Diamantoberfläche. Dazu müssen die Experimente an SnV<sup>-</sup>-Zentren tief (>> 10 μm) im Diamanten wiederholt werden. Auch die im Ausblick von

Kapitel 5 vorgeschlagene Erhöhung der Dichte der Doppelvakanzen durch die Implantation schwerer Elemente wie Cäsium sollte daher in jedem Fall weiter verfolgt werden. Zusammenfassend ist damit eine Hauptkenntnis dieser Arbeit, dass der Zustand der Diamantoberfläche ein bisher in der Mehrheit aller Studien zur Grundlagenforschung an Farbzentren in Diamant vernachlässigter Parameter ist. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass bereits eine phänomenologische Untersuchung sinnvoll sein kann, um etwaige Zustände der Diamantoberfläche und deren Einfluss auf die Photophysik der  $\text{SnV}^-$ -Zentren zu untersuchen. Letzteres gilt insbesondere, da es bereits eine Vielzahl experimenteller Studien zum Zustand der Diamantoberfläche nach diversen Behandlungen gibt. Die in diesem Abschnitt vorgeschlagenen Experimente können daher bereits hilfreich sein, um in Kombination mit vorhandenen Studien einige für die Zukunft nützliche Schlüsse zu ziehen.

### Einordnung und Erweiterung der optischen Antenne

Trotz der vielen Probleme im Zusammenhang mit der Beschichtung der Diamantoberfläche konnten wir für die erste experimentelle Implementierung der optischen Antenne (Versuch 1, Kapitel 6.2.2) eine statistisch sechsfache Steigerung der Sättigungszählrate bei gleichzeitiger Verringerung der nötigen Anregungsleistungen demonstrieren. Damit haben wir gezeigt, dass das in dieser Arbeit verfolgte planare Design wie geplant für viele Farbzentren in derselben Diamantmembran funktioniert. Die gemessenen Eigenschaften des zugrundeliegenden Fabry-Pérot-Resonators sind dabei in hervorragender Übereinstimmung mit der in der theoretischen Ausarbeitung beschriebenen Funktionsweise.

Von der Haltbarkeit der Beschichtungen abgesehen haben sich damit die Vorzüge dieses einfachen Designs im Rahmen der experimentellen Implementierung klar bestätigt: Da es als reines Schichtsystem im Gegensatz zur Mehrheit aller nanophotonischen Strukturen wie den in Kapitel 1 genannten SIL's, Nanosäulen, offenen und auch nanophotonischen Mikroresonatoren auf komplizierte Strukturen verzichtet, ist es vergleichsweise einfach herzustellen und funktioniert für alle Emittoren in derselben Diamantmembran, die bei einer passenden Diamantschichtdicke lokalisiert sind. Durch eine weitere Verringerung des Gradienten in den hergestellten Diamantmembranen [393] und eine genauere Kontrolle der tatsächlich erreichten Implantationstiefe [389] kann die Ausbeute an gut gekoppelten Farbzentren zukünftig weiter erhöht werden. Es gibt auf Grundlage der unter nicht-resonanter Anregung durchgeführten Experimente ferner keinen Grund daran zu zweifeln, dass das Design auch für resonante Anregung funktionsfähig ist, wodurch seine Leistungsfähigkeit zukünftig vollständig ausgereizt werden kann.

Für resonante Anregung ist im Idealfall ein Purcell-Faktor von  $1 + F \approx 4,6$  erreichbar. Dieser speist sich allerdings anteilig aus der Kopplung an Plasmonen, was sich in der begrenzten maximalen Sammeleffizienz von  $\eta \approx 0,3$  widerspiegelt. Trotzdem lässt die daraus folgende rund 60-fache Steigerung von  $\xi$  auch in diesem Fall eine enorme Steigerung der Einzelphotonenrate erwarten. Die dafür nötige Membrandicke von etwa 87 nm ist nur unwesentlich geringer als die minimale Dicke der in dieser Arbeit hergestellten

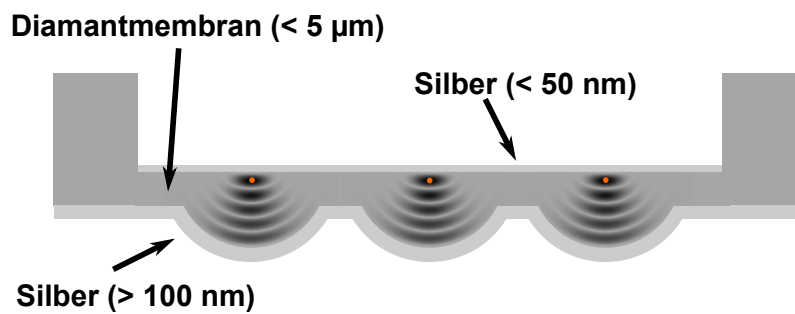
---

Membranen. Für die Verfolgung dieser Konfiguration des Designs ist der Aufwand daher nicht höher als ohnehin schon in dieser Arbeit demonstriert. Es ist damit wesentlich einfacher umzusetzen als beispielsweise die von *Riedel et al.* demonstrierten offene Mikroresonatoren [134], die jedoch trotz einiger technischer Limitierungen bereits  $\eta \approx 0,5$  erreicht haben. Mit weiteren technischen Verbesserungen prognostizieren *Riedel et al.* gar  $\eta > 0,9$ . Für das hier vorgestellte planare Design kann eine so hohe Sammeleffizienz auch mit den diskutierten Pufferschichten nicht erreicht werden, zumal nicht mit einer Abstrahlung über eine Gaußsche Grundmode. Da jedoch auch die Mikroresonatoren von *Riedel et al.* und vergleichbare Konzepte für Faserresonatoren [121, 128, 129] auf dünnen Diamantmembranen aufbauen, schließt sich die parallele Verfolgung beider Ansätze in Zukunft nicht aus. Im direkten Vergleich bietet das hier realisierte Design zwar keine vergleichbare Leistungsfähigkeit, dafür ist seine Implementierung nach erfolgter Fabrikation der Diamantmembran nur noch mit einem geringeren technischen Aufwand verbunden, sofern die im vorherigen Abschnitt diskutierten Probleme mit der Oberflächen-terminierung und der Qualität der Beschichtungen gelöst werden. Daher bleibt es das wahrscheinlich einfachst denkbare resonante Design für Farbzentren in Diamant und sollte aufgrund seines monolithischen Aufbaus insbesondere im Hinblick auf resonante Anregung bei kryogenen Temperaturen zukünftig weiter verfolgt werden.

Die Verwendung von Metallspiegeln ist dabei alternativlos, da ein Wechsel zu dielektrischen Spiegeln (DBR-Spiegel, engl. *distributed bragg reflector*), wie sie für offene Mikroresonatoren eingesetzt werden, für dieses vollständig planare Design zu keiner weiteren Steigerung der Leistungsfähigkeit führt [394]: Zum einen ist die Eindringtiefe in die DBR-Spiegel wesentlich höher als in die Metallspiegel, was eine wesentlich dünnere Diamantmembran erforderlich macht. Für einen exemplarischen DBR-Spiegel, bestehend aus zehn Doppelschichten mit einer wechselnden Abfolge von Viertelwellenschichten aus Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ,  $n = 1,377$ ) und Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ,  $n = 2,154$ ), ergibt sich für  $\lambda_0 = 620 \text{ nm}$  aus Diamant kommend eine Eindringtiefe von etwa 100 nm [395], was dem Doppelten der Eindringtiefe in eine dicke Silberschicht entspricht. Gemäß Gleichung (6.7) ergäbe sich für die Resonanz niedrigster Ordnung damit eine notwendige Diamantschichtdicke weit unterhalb von 50 nm. Zum anderen kann der DBR-Spiegel nicht wie bei offenen Mikroresonatoren einzig als Spiegel betrachtet werden. Da jede hochbrechende Schicht im DBR-Spiegel von zwei niedrigbrechenden Schichten umgeben ist, bilden sich faktisch Schichtwellenleiter. Aufgrund der Nähe des Dipols zu diesen Schichten besteht die Möglichkeit, dass die Dipolstrahlung geführte Moden in den DBR-Schichten anregt, wodurch  $\eta$  verringert wird.

Der einfache Aufbau als vollständig planares Schichtsystem ist damit aufgrund des nicht vorhandenen lateralen Einschlusses der Moden gleichzeitig die größte Limitierung des Designs. Eine Weiterentwicklung, die jedoch den planaren Ansatz aufgibt, kann durch den Austausch einer der flachen Spiegelschichten durch eine Spiegelschicht mit endlichem Krümmungsradius gelingen, wie Abbildung 7.1 skizziert.

Dadurch entsteht ein plan-sphärischer Resonator, dessen Kopplung mit einem Emitter im Regime der schwachen Kopplung weiterhin vollständig klassisch beschrieben werden kann [396, 397]. Die Abstrahlung des planaren Fabry-Pérot-Resonators in einer räumli-



**Abbildung 7.1:** Skizze der möglichen Erweiterung des planaren Fabry-Pérot-Resonators auf einen plan-sphärischen Resonator. Die orangenen Punkte stellen die Farbzentren dar, die idealerweise nahe der Strahltaile der schematisch eingezeichneten Resonanzmoden lokalisiert sind.

chen Mode, die der Gaußschen Grundmode ähnelt, haben wir als Beaming gesondert untersucht, da in diesem Fall nur ein geringer Purcell-Faktor erreicht wird. Da die Gaußsche Grundmode des plan-sphärischen Resonators jedoch einer expliziten Lösung der paraxialen Wellengleichung entspricht, kann in diesem Fall eine gerichtete Abstrahlung bei einem gleichzeitig hohen Purcell-Faktor erreicht werden. Wichtige Parameter dieses Systems sind die Resonatorlänge  $L$ , der Krümmungsradius  $ROC$  der sphärischen Oberfläche und die Dicke der Silberschicht  $t_{Ag}$  auf der Seite, über die die Kopplung erfolgt. Die Wahl der Parameter hängt entscheidend von der gewünschten Funktion des Resonators ab. Für einen hohen Purcell-Faktor benötigen wir ein geringes Modenvolumen und dementsprechend eine geringe Resonatorlänge. Letztere ist jedoch durch die Fabrikation limitiert und sollte damit in der Größenordnung von  $L \approx 1 \mu\text{m}$  liegen, da die Strukturierung der sphärischen Oberfläche einen endlichen Abtrag erfordert. Der Krümmungsradius ist aufgrund der Stabilitätskriterien für einen plan-sphärischen Resonator auf  $ROC > L$  beschränkt, wobei  $ROC \rightarrow L$  den stärksten Feldeinschluss und damit den höchsten Purcell-Faktor erlaubt. Gehen wir weiter davon aus, dass wir mit einem optimierten Prozess langlebige Silberschichten mit optischen Eigenschaften nahe den Literaturwerte herstellen können, dann finden wir exemplarisch für  $L = 0,9 \mu\text{m}$  und  $ROC = 1 \mu\text{m}$  aufgrund der endlichen Reflektivität der Silberschichten minimal eine Linienbreite der Resonanz von etwa  $0,6 \text{ nm}$ . Mit  $\lambda_0 = 620 \text{ nm}$  entspricht das einem Gütefaktor  $Q \approx 1000$ . Das Modenvolumen für die Grundmode kann geometrisch auf  $V \approx 0,018 \mu\text{m}^3 \approx 1,1 \cdot (\lambda_0/n_0)^3$  abgeschätzt werden [398]. Letztlich ergibt sich damit  $F \approx 80$ . Diese Rechnung gilt jedoch nur im Falle beidseitig dicker Silberspiegel und sofern der Dipol eine ideale Orientierung und Positionierung aufweist. Damit eine externe Ankopplung möglich wird, muss der Koppelspiegel dünner gemacht werden. Mit  $t_{Ag} = 40 \text{ nm}$  sinkt der Purcell-Faktor deutlich auf  $F \approx 30$ , dafür lassen sich jedoch  $\eta \geq 0,5$  und  $\xi \geq 17$  erreichen. Durch die Kopplung an die Gaußsche Grundmode ergibt sich zudem eine bessere Ankopplung an Monomodenfasern. Während die Herstellung der dazu notwendigen Membrandicke im Zuge der Ergebnisse dieser Arbeit realistisch erscheint, ist die Strukturierung einer sphärischen Oberfläche mit  $ROC = 1 \mu\text{m}$  äußerst herausfordernd. Größere Krümmungsradii erhöhen jedoch das Modenvolumen deutlich, wodurch sich der Purcell-Faktor verringert. Bereits mit  $ROC = 2 \mu\text{m}$  ergibt sich nur noch  $F \approx 10$  und  $\xi \approx 5,0$ , die Sammeleffizienz bleibt

---

bei  $\eta \approx 0,5$ .

Neben einem hohen Purcell-Faktor ist ein mittelfristiges Ziel auch die Implementierung eines Resonators mit einer Linienbreite die gering genug ist, um selektiv eine der Feinstrukturlinien des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums zu adressieren. In erster Näherung werden damit Linienbreiten deutlich unterhalb von  $\Delta E_g^{\text{SnV}^-} = 850 \text{ GHz}$  benötigt. Im obigen Beispiel mit  $L = 0,9 \mu\text{m}$  und  $\text{ROC} = 1 \mu\text{m}$  entspricht die Linienbreite von  $0,6 \text{ nm}$  etwa  $470 \text{ GHz}$  und ist damit zwar geringer als  $\Delta E_g^{\text{SnV}^-}$ , wird jedoch nur für sehr dicke Silberschichten erreicht. Mit einer dünneren Silberschicht ist eine vergleichbare Linienbreite nur durch größere Resonatorlängen zu erreichen. Mit steigender Resonatorlänge reduziert sich jedoch auch der freie Spektralbereich, sodass eine spektrale Überlagerung von Moden unterschiedlicher Ordnungen wahrscheinlicher wird. Einzig durch einen Wechsel auf DBR-Spiegel kann die Linienbreite des plan-sphärischen Resonators weiter reduziert werden. Nehmen wir erneut  $L = 0,9 \mu\text{m}$  und  $\text{ROC} = 1 \mu\text{m}$ , dann können wir für den Fall eines plan-sphärischen Resonators mit beidseitigen DBR-Spiegeln mit einer Reflektivität des planen Koppelspiegels  $R = 0,995$  und des sphärischen Spiegels von  $R = 0,999$  bereits eine Linienbreite von nur noch etwa  $70 \text{ GHz}$  berechnen, unter Vernachlässigung der Eindringtiefe in die DBR-Spiegel. Theoretisch ergäben sich damit außerdem Werte von  $F > 500$ , was mit  $\eta \approx 0,8$  auf  $\xi > 400$  führt. Bei so hohen Reflektivitäten ist allerdings anzunehmen, dass weitere Verlustkanäle in den Vordergrund treten werden, etwa Streuverluste an Rauheiten und Materialimperfectionen, weshalb diese Beispielrechnung nur einer Abschätzung des bestmöglichen Falls entspricht. Wie bereits erwähnt gelten diese Werte ferner nur für eine perfekte Orientierung und Positionierung des Dipols.

Aufgrund der nicht mehr planaren Struktur benötigt die Implementierung dieses Designs einen Prozess zur Fertigung der sphärischen Strukturen, idealerweise als Teil des reaktiven Ionenätzens [282, 286, 294, 399, 400]. Der monolithische Aufbau macht in Kombination mit den wesentlich schmaleren Resonanzlinien ferner eine externe Abstimmbarkeit entweder der Resonanzfrequenz oder der Emissionsfrequenz des Farbzentrums erforderlich. Eine thermische Abstimmung, sei es durch eine Längenänderung des Resonators oder eine Verschiebung der Emissionslinien, scheitert an den geringen Amplituden dieser Effekte bei Temperaturen unterhalb von  $100 \text{ K}$ . Aufgrund der geringen Empfindlichkeit der G4V-Zentren gegenüber elektrischen Feldern scheidet auch die Ausnutzung des Stark-Effekts höchstwahrscheinlich aus [401]. Vielversprechend ist jedoch das Einbringen einer dünnen Schicht aus amorphem Hafniumdioxid, das bei Einstrahlung von Laserlicht durch die eingetragene Wärme lokal und dauerhaft kristallisiert und dadurch sein Volumen ändert [402]. Allerdings ist denkbar, dass die Einführung einer solchen Schicht zu zusätzlichen Verlusten des Resonators führen wird. Trotz dieser technischen Herausforderungen stellt der plan-sphärische Resonator die natürliche Evolution des in dieser Arbeit verfolgten vollständig planaren Designs dar.

Unabhängig von der konkreten Struktur, die zur Steigerung der Helligkeit letztlich verwendet wird, ebnet die in dieser Arbeit demonstrierte hohe Reinheit der Einzelphotonemission und das dabei erlangte tiefere Verständnis der Photophysik den Weg des  $\text{SnV}^-$ -Zentrums in Diamant als universeller Baustein für eine Vielzahl von Anwendungen in der QIT.





# Literaturverzeichnis

- [1] McKinsey Quantum Computing Monitor, Webseite, 2020 ↑1
- [2] A. STEANE. *Quantum computing*. Reports Prog. Phys., **61** (2): 117–173, 1998 ↑1
- [3] L. GYONGYOSI UND S. IMRE. *A Survey on quantum computing technology*. Comput. Sci. Rev., **31**: 51–71, 2019 ↑1
- [4] P. W. SHOR. *Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer*. SIAM J. Comput., **26** (5): 1484–1509, 1997 ↑1
- [5] L. K. GROVER. *A fast quantum mechanical algorithm for database search*. In Proc. twenty-eighth Annu. ACM Symp. Theory Comput. - STOC '96, S. 212–219. ACM Press, New York, USA, 1996 ↑1
- [6] D. P. DIVINCENZO. *Topics in Quantum Computers*. In Mesoscopic Electron Transp., S. 657–677. Springer Netherlands, Dordrecht, 1997 ↑2
- [7] D. P. DIVINCENZO. *The Physical Implementation of Quantum Computation*. Fortschritte der Phys., **48** (9-11): 771–783, 2000 ↑2
- [8] P. KRANTZ ET AL. *A quantum engineer's guide to superconducting qubits*. Appl. Phys. Rev., **6** (2): 021318, 2019 ↑2
- [9] F. ARUTE ET AL. *Quantum supremacy using a programmable superconducting processor*. Nature, **574** (7779): 505–510, 2019 ↑2
- [10] R. P. FEYNMAN. *Simulating physics with computers*. Int. J. Theor. Phys., **21** (6-7): 467–488, 1982 ↑2
- [11] J. PRESKILL. *Quantum computing and the entanglement frontier*. arXiv, **1203.5813**, 2012 ↑2
- [12] *IBM's roadmap for scaling quantum technology*, Webseite, 2020 ↑2
- [13] H. J. KIMBLE. *The quantum internet*. Nature, **453** (7198): 1023–1030, 2008 ↑2
- [14] C. H. BENNETT ET AL. *Teleporting an unknown quantum state via dual classical and Einstein-Podolsky-Rosen channels*. Phys. Rev. Lett., **70** (13): 1895–1899, 1993 ↑2
- [15] D. GOTTESMAN UND I. L. CHUANG. *Demonstrating the viability of universal quantum computation using teleportation and single-qubit operations*. Nature, **402** (6760): 390–393, 1999 ↑2

- [16] P. KURPIERS ET AL. *Deterministic quantum state transfer and remote entanglement using microwave photons*. *Nature*, **558** (7709): 264–267, 2018 ↑2
- [17] M. HAFEZI ET AL. *Atomic interface between microwave and optical photons*. *Phys. Rev. A*, **85** (2): 020302, 2012 ↑2
- [18] X. HAN ET AL. *Microwave-optical quantum frequency conversion*. *Optica*, **8** (8): 1050, 2021 ↑2
- [19] S. SCHEEL. *Single-photon sources—an introduction*. *J. Mod. Opt.*, **56** (2-3): 141–160, 2009 ↑2
- [20] E. KNILL, R. LAFLAMME UND G. J. MILBURN. *A scheme for efficient quantum computation with linear optics*. *Nature*, **409** (6816): 46–52, 2001 ↑3
- [21] P. KOK ET AL. *Linear optical quantum computing with photonic qubits*. *Rev. Mod. Phys.*, **79** (1): 135–174, 2007 ↑3
- [22] D. E. BROWNE UND T. RUDOLPH. *Resource-Efficient Linear Optical Quantum Computation*. *Phys. Rev. Lett.*, **95** (1): 010501, 2005 ↑3
- [23] H. J. BRIEGEL UND R. RAUSSENDORF. *Persistent Entanglement in Arrays of Interacting Particles*. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (5): 910–913, 2001 ↑3
- [24] R. RAUSSENDORF, D. E. BROWNE UND H. J. BRIEGEL. *Measurement-based quantum computation on cluster states*. *Phys. Rev. A*, **68** (2): 022312, 2003 ↑3
- [25] R. RAUSSENDORF UND H. J. BRIEGEL. *A One-Way Quantum Computer*. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (22): 5188–5191, 2001 ↑3
- [26] H. J. BRIEGEL ET AL. *Measurement-based quantum computation*. *Nat. Phys.*, **5** (1): 19–26, 2009 ↑3
- [27] R. PREVEDEL ET AL. *High-speed linear optics quantum computing using active feed-forward*. *Nature*, **445** (7123): 65–69, 2007 ↑3
- [28] Q. ZHANG ET AL. *Demonstration of a scheme for the generation of “event-ready” entangled photon pairs from a single-photon source*. *Phys. Rev. A*, **77** (6): 062316, 2008 ↑3
- [29] N. GISIN, S. PIRONIO UND N. SANGOUARD. *Proposal for Implementing Device-Independent Quantum Key Distribution Based on a Heralded Qubit Amplifier*. *Phys. Rev. Lett.*, **105** (7): 070501, 2010 ↑3
- [30] N. SANGOUARD UND H. ZBINDEN. *What are single photons good for?* *J. Mod. Opt.*, **59** (17): 1458–1464, 2012 ↑3
- [31] N. H. LINDNER UND T. RUDOLPH. *Proposal for Pulsed On-Demand Sources of Photonic Cluster State Strings*. *Phys. Rev. Lett.*, **103** (11): 113602, 2009 ↑3

- 
- [32] S. E. ECONOMOU, N. LINDNER UND T. RUDOLPH. *Optically Generated 2-Dimensional Photonic Cluster State from Coupled Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett., **105** (9): 093601, 2010 ↑3
- [33] H. J. BRIEGEL. *Versatile cluster entangled light*. Science, **354** (6311): 416–417, 2016 ↑3
- [34] I. SCHWARTZ ET AL. *Deterministic generation of a cluster state of entangled photons*. Science, **354** (6311): 434–437, 2016 ↑3
- [35] S. E. ECONOMOU UND P. DEV. *Spin-photon entanglement interfaces in silicon carbide defect centers*. Nanotechnology, **27** (50): 504001, 2016 ↑3
- [36] J. P. LEE ET AL. *A quantum dot as a source of time-bin entangled multi-photon states*. Quantum Sci. Technol., **4** (2): 025011, 2019 ↑3
- [37] R. VASCONCELOS ET AL. *Scalable spin-photon entanglement by time-to-polarization conversion*. npj Quantum Inf. 2020 61, **6** (1): 1–5, 2020 ↑3
- [38] D. ISTRATI ET AL. *Sequential generation of linear cluster states from a single photon emitter*. Nat. Commun., **11** (1): 5501, 2020 ↑3
- [39] J. MINÁŘ, H. DE RIEDMATTEN UND N. SANGOUARD. *Quantum repeaters based on heralded qubit amplifiers*. Phys. Rev. A, **85** (3): 032313, 2012 ↑3
- [40] F. XU ET AL. *Secure quantum key distribution with realistic devices*. Rev. Mod. Phys., **92** (2): 025002, 2020 ↑3
- [41] Z.-S. YUAN ET AL. *Entangled photons and quantum communication*. Phys. Rep., **497** (1): 1–40, 2010 ↑3
- [42] U. VAZIRANI UND T. VIDICK. *Fully Device-Independent Quantum Key Distribution*. Phys. Rev. Lett., **113** (14): 140501, 2014 ↑3
- [43] S. KÜCK ET AL. *Single photon sources for quantum radiometry: a brief review about the current state-of-the-art*. Appl. Phys. B 2022 1282, **128** (2): 1–8, 2022 ↑3
- [44] C. L. DEGEN, F. REINHARD UND P. CAPPELLARO. *Quantum sensing*. Rev. Mod. Phys., **89** (3): 035002, 2017 ↑3
- [45] C. D. BRUZEWICZ, J. CHIAVERINI, R. McCONNELL UND J. M. SAGE. *Trapped-ion quantum computing: Progress and challenges*. Appl. Phys. Rev., **6** (2): 021314, 2019 ↑3
- [46] Y. WANG ET AL. *Single-qubit quantum memory exceeding ten-minute coherence time*. Nat. Photonics, **11** (10): 646–650, 2017 ↑3
- [47] J. SCHUPP ET AL. *Interface between Trapped-Ion Qubits and Traveling Photons with Close-to-Optimal Efficiency*. PRX Quantum, **2** (2): 020331, 2021 ↑3

- [48] I. POGORELOV ET AL. *Compact Ion-Trap Quantum Computing Demonstrator*. PRX Quantum, **2** (2): 020343, 2021 ↑3
- [49] I. AHARONOVICH, D. ENGLUND UND M. TOTH. *Solid-state single-photon emitters*. Nat. Photonics, **10** (10): 631–641, 2016 ↑4, ↑19
- [50] D. D. AWSCHALOM, R. HANSON, J. WRACHTRUP UND B. B. ZHOU. *Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins*. Nat. Photonics, **12** (9): 516–527, 2018 ↑4
- [51] G. WOLFOWICZ ET AL. *Quantum guidelines for solid-state spin defects*. Nat. Rev. Mater., **6** (10): 906–925, 2021 ↑4
- [52] Y. ARAKAWA UND M. J. HOLMES. *Progress in quantum-dot single photon sources for quantum information technologies: A broad spectrum overview*. Appl. Phys. Rev., **7** (2): 021309, 2020 ↑4
- [53] S. CASTELLETTO UND A. BORETTI. *Silicon carbide color centers for quantum applications*. J. Phys. Photonics, **2** (2): 022001, 2020 ↑4
- [54] C. BRADAC ET AL. *Quantum nanophotonics with group IV defects in diamond*. Nat. Commun., **10** (1): 5625, 2019 ↑4, ↑29
- [55] S. PEZZAGNA UND J. MEIJER. *Quantum computer based on color centers in diamond*. Appl. Phys. Rev., **8** (1): 011308, 2021 ↑4
- [56] C. TONINELLI ET AL. *Single organic molecules for photonic quantum technologies*. Nat. Mater., **20** (12): 1615–1628, 2021 ↑4
- [57] T. IWASAKI ET AL. *Tin-Vacancy Quantum Emitters in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **119** (25): 253601, 2017 ↑4, ↑5, ↑29, ↑38, ↑40, ↑42, ↑43, ↑44, ↑52, ↑74, ↑91, ↑118
- [58] A. GRUBER. *Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers*. Science, **276** (5321): 2012–2014, 1997 ↑4, ↑36
- [59] H. BERNIEN ET AL. *Two-Photon Quantum Interference from Separate Nitrogen Vacancy Centers in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **108** (4): 043604, 2012 ↑4, ↑36
- [60] A. SIPAHIGIL ET AL. *Quantum Interference of Single Photons from Remote Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **108** (14): 143601, 2012 ↑4, ↑29, ↑36
- [61] P. C. MAURER ET AL. *Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second*. Science, **336** (6086): 1283–1286, 2012 ↑4, ↑36, ↑43, ↑44
- [62] H. BERNIEN ET AL. *Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres*. Nature, **497** (7447): 86–90, 2013 ↑4, ↑29, ↑36
- [63] N. KALB ET AL. *Entanglement distillation between solid-state quantum network nodes*. Science, **356** (6341): 928–932, 2017 ↑4, ↑36

- [64] C. E. BRADLEY ET AL. *A Ten-Qubit Solid-State Spin Register with Quantum Memory up to One Minute*. Phys. Rev. X, **9** (3): 031045, 2019 ↑4, ↑36
- [65] M. POMPILI ET AL. *Realization of a multinode quantum network of remote solid-state qubits*. Science, **372** (6539): 259–264, 2021 ↑4, ↑36
- [66] J. R. MAZE ET AL. *Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond*. Nature, **455** (7213): 644–647, 2008 ↑4, ↑36
- [67] S. HONG ET AL. *Nanoscale magnetometry with NV centers in diamond*. MRS Bull., **38** (2): 155–161, 2013 ↑4, ↑36
- [68] F. DOLDE ET AL. *Nanoscale Detection of a Single Fundamental Charge in Ambient Conditions Using the NV– Center in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **112** (9): 097603, 2014 ↑4, ↑36
- [69] K. CHANG ET AL. *Nanoscale Imaging of Current Density with a Single-Spin Magnetometer*. Nano Lett., **17** (4): 2367–2373, 2017 ↑4, ↑36
- [70] M. RADTKE ET AL. *Nanoscale sensing based on nitrogen vacancy centers in single crystal diamond and nanodiamonds: achievements and challenges*. Nano Futur., **3** (4): 042004, 2019 ↑4, ↑29, ↑36
- [71] C. CLARK UND C. DICKERSON. *The 1.681 eV centre in polycrystalline diamond*. Surf. Coatings Technol., **47** (1-3): 336–343, 1991 ↑4, ↑29, ↑38
- [72] C. D. CLARK, H. KANDA, I. KIFLAWI UND G. SITTA. *Silicon defects in diamond*. Phys. Rev. B, **51** (23): 16681–16688, 1995 ↑4, ↑38
- [73] C. WANG, C. KURTSIEFER, H. WEINFURTER UND B. BURCHARD. *Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., **39** (1): 37–41, 2006 ↑4, ↑38, ↑40, ↑44
- [74] E. NEU ET AL. *Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium*. New J. Phys., **13** (2): 025012, 2011 ↑4, ↑38, ↑40, ↑44, ↑45, ↑91
- [75] L. J. ROGERS ET AL. *All-Optical Initialization , Readout , and Coherent Preparation of Single Silicon-Vacancy Spins in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **113** (December): 263602, 2014 ↑4, ↑29, ↑42
- [76] B. PINGAULT ET AL. *All-Optical Formation of Coherent Dark States of Silicon-Vacancy Spins in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **113** (26): 263601, 2014 ↑4
- [77] A. SIPAHIGIL ET AL. *Indistinguishable Photons from Separated Silicon-Vacancy Centers in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **113** (11): 113602, 2014 ↑4, ↑29, ↑40
- [78] A. SIPAHIGIL ET AL. *An integrated diamond nanophotonics platform for quantum-optical networks*. Science, **354** (6314): 847–850, 2016 ↑4

- [79] M. K. BHASKAR ET AL. *Experimental demonstration of memory-enhanced quantum communication*. *Nature*, **580** (7801): 60–64, 2020 ↑4, ↑9
- [80] L. ROGERS ET AL. *Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state*. *Nat. Commun.*, **5** (1): 4739, 2014 ↑5, ↑39, ↑40
- [81] K. D. JAHNKE ET AL. *Electron–phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond*. *New J. Phys.*, **17** (4): 043011, 2015 ↑5, ↑17, ↑41, ↑42
- [82] D. D. SUKACHEV ET AL. *Silicon-Vacancy Spin Qubit in Diamond: A Quantum Memory Exceeding 10 ms with Single-Shot State Readout*. *Phys. Rev. Lett.*, **119** (22): 223602, 2017 ↑5, ↑29, ↑42
- [83] J. N. BECKER ET AL. *All-Optical Control of the Silicon-Vacancy Spin in Diamond at Millikelvin Temperatures*. *Phys. Rev. Lett.*, **120** (5): 053603, 2018 ↑5, ↑42
- [84] Y.-I. SOHN ET AL. *Controlling the coherence of a diamond spin qubit through its strain environment*. *Nat. Commun.*, **9** (1): 2012, 2018 ↑5, ↑42
- [85] G. THIERING UND A. GALI. *Ab Initio Magneto-Optical Spectrum of Group-IV Vacancy Color Centers in Diamond*. *Phys. Rev. X*, **8** (2): 021063, 2018 ↑5, ↑38, ↑40, ↑44, ↑49, ↑126, ↑127
- [86] T. IWASAKI ET AL. *Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond*. *Sci. Rep.*, **5** (1): 12882, 2015 ↑5, ↑29, ↑38, ↑52
- [87] J. GÖRLITZ ET AL. *Spectroscopic investigations of negatively charged tin-vacancy centres in diamond*. *New J. Phys.*, **22** (1): 013048, 2020 ↑5, ↑29, ↑39, ↑40, ↑44, ↑45, ↑119
- [88] S. DITALIA TCHERNIJ ET AL. *Single-Photon Emitters in Lead-Implanted Single-Crystal Diamond*. *ACS Photonics*, **5** (12): 4864–4871, 2018 ↑5
- [89] P. WANG ET AL. *Low-Temperature Spectroscopic Investigation of Lead-Vacancy Centers in Diamond Fabricated by High-Pressure and High-Temperature Treatment*. *ACS Photonics*, **8** (10): 2947–2954, 2021 ↑5
- [90] P. SIYUSHEV ET AL. *Optical and microwave control of germanium-vacancy center spins in diamond*. *Phys. Rev. B*, **96** (8): 081201, 2017 ↑5, ↑29
- [91] R. DEBROUX ET AL. *Quantum Control of the Tin-Vacancy Spin Qubit in Diamond*. *Phys. Rev. X*, **11** (4): 041041, 2021 ↑5, ↑29, ↑43
- [92] J. GÖRLITZ ET AL. *Coherence of a charge stabilised tin-vacancy spin in diamond*. *npj Quantum Inf.*, **8** (1): 45, 2022 ↑5, ↑11, ↑29, ↑39, ↑40, ↑49, ↑50, ↑53, ↑100, ↑114, ↑117
- [93] S. D. TCHERNIJ ET AL. *Single-Photon-Emitting Optical Centers in Diamond Fabricated upon Sn Implantation*. *ACS Photonics*, **4** (10): 2580–2586, 2017 ↑5, ↑74, ↑91, ↑92, ↑119, ↑200

- [94] A. E. RUGAR, C. DORY, S. SUN UND J. VUČKOVIĆ. *Characterization of optical and spin properties of single tin-vacancy centers in diamond nanopillars*. Phys. Rev. B, **99** (20): 205417, 2019 ↑5, ↑29, ↑40, ↑49, ↑52, ↑119
- [95] S. J. VAN ENK UND H. J. KIMBLE. *Strongly focused light beams interacting with single atoms in free space*. Phys. Rev. A, **63** (2): 023809, 2001 ↑6, ↑13
- [96] P. BHARADWAJ, B. DEUTSCH UND L. NOVOTNY. *Optical Antennas*. Adv. Opt. Photonics, **1** (3): 438, 2009 ↑7
- [97] L. NOVOTNY UND N. VAN HULST. *Antennas for light*. Nat. Photonics, **5** (2): 83–90, 2011 ↑7
- [98] B. OLIVER. *Some Potentialities of Optical Masers*. Proc. IRE, **50** (2): 135–141, 1962 ↑7
- [99] B. J. KLEIN UND J. J. DEGNAN. *Optical Antenna Gain 1: Transmitting Antennas*. Appl. Opt., **13** (9): 2134, 1974 ↑7
- [100] P. FAN, K. C. Y. HUANG, L. CAO UND M. L. BRONGERSMA. *Redesigning Photodetector Electrodes as an Optical Antenna*. Nano Lett., **13** (2): 392–396, 2013 ↑7
- [101] N. MOJAVERIAN, G. GU UND X. LU. *A plasmonic dipole optical antenna coupled quantum dot infrared photodetector*. J. Phys. D. Appl. Phys., **48** (47): 475102, 2015 ↑7
- [102] I. S. MAKSYMOW, I. STAUDE, A. E. MIROSHNICHENKO UND Y. S. KIVSHAR. *Optical Yagi-Uda nanoantennas*. Nanophotonics, **1** (1): 65–81, 2012 ↑7
- [103] D. RIEDEL ET AL. *Low-Loss Broadband Antenna for Efficient Photon Collection from a Coherent Spin in Diamond*. Phys. Rev. Appl., **2** (6): 064011, 2014 ↑7, ↑10, ↑168
- [104] M. S. EGGLESTON ET AL. *Optical antenna enhanced spontaneous emission*. Proc. Natl. Acad. Sci., **112** (6): 1704–1709, 2015 ↑7
- [105] S. CHECCUCCI ET AL. *Beaming light from a quantum emitter with a planar optical antenna*. Light Sci. Appl., **6** (4): e16245–e16245, 2017 ↑7, ↑10, ↑152, ↑154, ↑164, ↑202
- [106] P. FUCHS ET AL. *A cavity-based optical antenna for color centers in diamond*. APL Photonics, **6** (8): 086102, 2021 ↑7, ↑78, ↑138, ↑173
- [107] H. HUANG ET AL. *Bright Single Photon Emission from Quantum Dots Embedded in a Broadband Planar Optical Antenna*. Adv. Opt. Mater., **9** (7): 2001490, 2021 ↑7, ↑10, ↑182
- [108] K. KOYAMA ET AL. *High collection efficiency in fluorescence microscopy with a solid immersion lens*. Appl. Phys. Lett., **75** (12): 1667–1669, 1999 ↑8
- [109] I. FRIEDLER ET AL. *Solid-state single photon sources: the nanowire antenna*. Opt. Express, **17** (4): 2095, 2009 ↑8, ↑61

- [110] P. FUCHS, M. CHALLIER UND E. NEU. *Optimized single-crystal diamond scanning probes for high sensitivity magnetometry*. *New J. Phys.*, **20** (12): 125001, 2018 ↑8
- [111] B. J. HAUSMANN ET AL. *Fabrication of diamond nanowires for quantum information processing applications*. *Diam. Relat. Mater.*, **19** (5-6): 621–629, 2010 ↑8
- [112] T. M. BABINEC ET AL. *A diamond nanowire single-photon source*. *Nat. Nanotechnol.*, **5** (3): 195–199, 2010 ↑8, ↑61
- [113] E. NEU ET AL. *Photonic nano-structures on (111)-oriented diamond*. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (15): 153108, 2014 ↑8
- [114] C. WIDMANN ET AL. *Fabrication and characterization of single crystalline diamond nanopillars with NV-centers*. *Diam. Relat. Mater.*, **54**: 2–8, 2015 ↑8
- [115] L. MARSEGLIA ET AL. *Bright nanowire single photon source based on SiV centers in diamond*. *Opt. Express*, **26** (1): 80, 2018 ↑8, ↑61
- [116] M. BATZER ET AL. *Single crystal diamond pyramids for applications in nanoscale quantum sensing*. *Opt. Mater. Express*, **10** (2): 492, 2020 ↑8
- [117] J. P. HADDEN ET AL. *Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses*. *Appl. Phys. Lett.*, **97** (24): 241901, 2010 ↑8
- [118] L. MARSEGLIA ET AL. *Nanofabricated solid immersion lenses registered to single emitters in diamond*. *Appl. Phys. Lett.*, **98** (13): 133107, 2011 ↑8
- [119] M. JAMALI ET AL. *Microscopic diamond solid-immersion-lenses fabricated around single defect centers by focused ion beam milling*. *Rev. Sci. Instrum.*, **85** (12): 123703, 2014 ↑8
- [120] E. M. PURCELL. *Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies*. *Phys. Rev.*, **69** (11-12): 681, 1946 ↑8, ↑21
- [121] M. RUF, M. WEAVER, S. VAN DAM UND R. HANSON. *Resonant Excitation and Purcell Enhancement of Coherent Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to a Fabry-Perot Microcavity*. *Phys. Rev. Appl.*, **15** (2): 024049, 2021 ↑9, ↑209
- [122] E. JANITZ, M. K. BHASKAR UND L. CHILDRESS. *Cavity quantum electrodynamics with color centers in diamond*. *Optica*, **7** (10): 1232, 2020 ↑9
- [123] D. HUNGER ET AL. *A fiber Fabry–Perot cavity with high finesse*. *New J. Phys.*, **12** (6): 065038, 2010 ↑9
- [124] E. JANITZ ET AL. *Fabry-Perot microcavity for diamond-based photonics*. *Phys. Rev. A*, **92** (4): 043844, 2015 ↑9
- [125] R. ALBRECHT ET AL. *Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond to a Fiber-Based Microcavity*. *Phys. Rev. Lett.*, **110** (24): 243602, 2013 ↑9



- [126] J. BENEDIKTER ET AL. *Cavity-Enhanced Single-Photon Source Based on the Silicon-Vacancy Center in Diamond*. Phys. Rev. Appl., **7** (2): 024031, 2017 ↑9
- [127] P. R. DOLAN ET AL. *Robust, tunable, and high purity triggered single photon source at room temperature using a nitrogen-vacancy defect in diamond in an open microcavity*. Opt. Express, **26** (6): 7056, 2018 ↑9
- [128] S. HÄUSSLER ET AL. *Diamond photonics platform based on silicon vacancy centers in a single-crystal diamond membrane and a fiber cavity*. Phys. Rev. B, **99** (16): 165310, 2019 ↑9, ↑209
- [129] M. SALZ ET AL. *Cryogenic platform for coupling color centers in diamond membranes to a fiber-based microcavity*. Appl. Phys. B, **126** (8): 131, 2020 ↑9, ↑209
- [130] R. HØY JENSEN ET AL. *Cavity-Enhanced Photon Emission from a Single Germanium-Vacancy Center in a Diamond Membrane*. Phys. Rev. Appl., **13** (6): 064016, 2020 ↑9
- [131] M. RUF ET AL. *Optically Coherent Nitrogen-Vacancy Centers in Micrometer-Thin Etched Diamond Membranes*. Nano Lett., **19** (6): 3987–3992, 2019 ↑9, ↑60, ↑62
- [132] I. LEKAVICIUS UND H. WANG. *Optical coherence of implanted silicon vacancy centers in thin diamond membranes*. Opt. Express, **27** (22): 31299, 2019 ↑9
- [133] J. HEUPEL ET AL. *Fabrication and Characterization of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Photonics with Tunable Microcavities*. Micromachines, **11** (12): 1080, 2020 ↑9, ↑60, ↑61, ↑68, ↑79
- [134] D. RIEDEL ET AL. *Deterministic Enhancement of Coherent Photon Generation from a Nitrogen-Vacancy Center in Ultrapure Diamond*. Phys. Rev. X, **7** (3): 031040, 2017 ↑9, ↑38, ↑209
- [135] S. FLÅGAN ET AL. *A diamond-confined open microcavity featuring a high quality-factor and a small mode-volume*. J. Appl. Phys., **131** (11): 113102, 2022 ↑9
- [136] J. RIEDRICH-MÖLLER ET AL. *One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond*. Nat. Nanotechnol., **7** (1): 69–74, 2011 ↑9
- [137] N. H. WAN, S. MOURADIAN UND D. ENGLUND. *Two-dimensional photonic crystal slab nanocavities on bulk single-crystal diamond*. Appl. Phys. Lett., **112** (14): 141102, 2018 ↑9
- [138] K. KURUMA ET AL. *Coupling of a single tin-vacancy center to a photonic crystal cavity in diamond*. Appl. Phys. Lett., **118** (23): 230601, 2021 ↑9
- [139] A. E. RUGAR ET AL. *Quantum Photonic Interface for Tin-Vacancy Centers in Diamond*. Phys. Rev. X, **11** (3): 031021, 2021 ↑9

- [140] T. G. TIECKE ET AL. *Efficient fiber-optical interface for nanophotonic devices*. *Optica*, **2** (2): 70, 2015 ↑9
- [141] M. J. BUREK ET AL. *Fiber-Coupled Diamond Quantum Nanophotonic Interface*. *Phys. Rev. Appl.*, **8** (2): 024026, 2017 ↑9
- [142] C. NGUYEN ET AL. *Quantum Network Nodes Based on Diamond Qubits with an Efficient Nanophotonic Interface*. *Phys. Rev. Lett.*, **123** (18): 183602, 2019 ↑9
- [143] K. G. LEE ET AL. *A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency*. *Nat. Photonics*, **5** (3): 166–169, 2011 ↑10
- [144] H. GALAL UND M. AGIO. *Highly efficient light extraction and directional emission from large refractive-index materials with a planar Yagi-Uda antenna*. *Opt. Mater. Express*, **7** (5): 1634, 2017 ↑10, ↑155, ↑166, ↑167, ↑168
- [145] P. FUCHS. *Theoretische und praktische Implementierung nanophotonischer Strukturen in Diamant*. Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2016 ↑12, ↑19, ↑138, ↑139, ↑155
- [146] T.-L. WEE ET AL. *Two-photon Excited Fluorescence of Nitrogen-Vacancy Centers in Proton-Irradiated Type Ib Diamond*. *J. Phys. Chem. A*, **111** (38): 9379–9386, 2007 ↑13
- [147] S. D. SUBEDI ET AL. *Laser spectroscopic characterization of negatively charged nitrogen-vacancy (NV<sup>-</sup>) centers in diamond*. *Opt. Mater. Express*, **9** (5): 2076, 2019 ↑13
- [148] M. STOBIŃSKA, G. ALBER UND G. LEUCHS. *Perfect excitation of a matter qubit by a single photon in free space*. *Europhys. Lett.*, **86** (1): 14007, 2009 ↑14, ↑28
- [149] M. FOX. *Quantum Optics: An Introduction*. Oxford University Press, 2006 ↑15
- [150] W. GUERIN ET AL. *Temporal intensity interferometry: photon bunching in three bright stars*. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **472** (4): 4126–4132, 2017 ↑15
- [151] R. H. BROWN UND R. TWISS. *LXXIV. A new type of interferometer for use in radio astronomy*. London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.*, **45** (366): 663–682, 1954 ↑15, ↑16
- [152] A. E. R. BOMMER. *Nichtklassische Lichtemission aus Punktdefekten in Multilagen und Monolagen hexagonalen Bornitrids*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2019 ↑17
- [153] F. BOUCHARD ET AL. *Two-photon interference: the Hong–Ou–Mandel effect*. *Reports Prog. Phys.*, **84** (1): 012402, 2021 ↑17
- [154] C. K. HONG, Z. Y. OU UND L. MANDEL. *Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference*. *Phys. Rev. Lett.*, **59** (18): 2044–2046, 1987 ↑17

- 
- [155] H. FEARN UND R. LOUDON. *Quantum theory of the lossless beam splitter*. Opt. Commun., **64** (6): 485–490, 1987 ↑17
- [156] A. V. KUHLMANN ET AL. *Charge noise and spin noise in a semiconductor quantum device*. Nat. Phys., **9** (9): 570–575, 2013 ↑17
- [157] J. A. SMITH ET AL. *Nitrogen-Vacancy Center Coupled to an Ultrasmall-Mode-Volume Cavity: A High-Efficiency Source of Indistinguishable Photons at 200 K*. Phys. Rev. Appl., **15** (3): 034029, 2021 ↑17, ↑18
- [158] E. A. MULJAROV UND R. ZIMMERMANN. *Dephasing in Quantum Dots: Quadratic Coupling to Acoustic Phonons*. Phys. Rev. Lett., **93** (23): 237401, 2004 ↑17
- [159] B. KAMBS UND C. BECHER. *Limitations on the indistinguishability of photons from remote solid state sources*. New J. Phys., **20** (11): 115003, 2018 ↑17, ↑18
- [160] T. GRANGE ET AL. *Reducing Phonon-Induced Decoherence in Solid-State Single-Photon Sources with Cavity Quantum Electrodynamics*. Phys. Rev. Lett., **118** (25): 253602, 2017 ↑18
- [161] S. LAURENT ET AL. *Indistinguishable single photons from a single-quantum dot in a two-dimensional photonic crystal cavity*. Appl. Phys. Lett., **87** (16): 163107, 2005 ↑18
- [162] J. ILES-SMITH, D. P. S. McCUTCHEON, A. NAZIR UND J. MØRK. *Phonon scattering inhibits simultaneous near-unity efficiency and indistinguishability in semiconductor single-photon sources*. Nat. Photonics, **11** (8): 521–526, 2017 ↑18
- [163] F. LIU ET AL. *High Purcell factor generation of indistinguishable on-chip single photons*. Nat. Nanotechnol., **13** (9): 835–840, 2018 ↑18
- [164] A. LYASOTA ET AL. *Limiting the Spectral Diffusion of Nano-Scale Light Emitters using the Purcell effect in a Photonic-Confined Environment*. Sci. Rep., **9** (1): 1195, 2019 ↑18
- [165] W. LUKOSZ UND R. E. KUNZ. *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface I Total radiated power*. J. Opt. Soc. Am., **67** (12): 1607, 1977 ↑21
- [166] W. LUKOSZ UND R. E. KUNZ. *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface II Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles*. J. Opt. Soc. Am., **67** (12): 1615, 1977 ↑21
- [167] W. LUKOSZ. *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface III Radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation*. J. Opt. Soc. Am., **69** (11): 1495, 1979 ↑21
- [168] K. DREXHAGE. *Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time*. J. Lumin., **1-2**: 693–701, 1970 ↑23, ↑24

- [169] I. P. RADKO ET AL. *Determining the internal quantum efficiency of shallow-implanted nitrogen-vacancy defects in bulk diamond*. *Opt. Express*, **24** (24): 27715, 2016 ↑23, ↑24, ↑36
- [170] E. NEU, M. AGIO UND C. BECHER. *Photophysics of single silicon vacancy centers in diamond: implications for single photon emission*. *Opt. Express*, **20** (18): 19956–19971, 2012 ↑24, ↑40, ↑52
- [171] L. RONDIN ET AL. *Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond*. *Reports Prog. Phys.*, **77** (5): 056503, 2014 ↑26, ↑36
- [172] G. DAVIES UND M. F. HAMER. *Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond*. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **348** (1653): 285–298, 1976 ↑29
- [173] M. W. DOHERTY ET AL. *The nitrogen-vacancy colour centre in diamond*. *Phys. Rep.*, **528** (1): 1–45, 2013 ↑29, ↑37
- [174] R. SCHIRHAGL, K. CHANG, M. LORETZ UND C. L. DEGEN. *Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology*. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **65** (1): 83–105, 2014 ↑29, ↑36
- [175] C. HEPP ET AL. *Electronic Structure of the Silicon Vacancy Color Center in Diamond*. *Phys. Rev. Lett.*, **112** (3): 036405, 2014 ↑29, ↑40, ↑45, ↑47, ↑48
- [176] K. BOLDYREV, B. MAVRIN, P. SHERIN UND M. POPOVA. *Bright luminescence of diamonds with Ge-V centers*. *J. Lumin.*, **193**: 119–124, 2018 ↑29
- [177] D. CHEN ET AL. *Optical Gating of Resonance Fluorescence from a Single Germanium Vacancy Color Center in Diamond*. *Phys. Rev. Lett.*, **123** (3): 033602, 2019 ↑29, ↑154
- [178] M. E. TRUSHEIM ET AL. *Transform-Limited Photons From a Coherent Tin-Vacancy Spin in Diamond*. *Phys. Rev. Lett.*, **124** (2): 023602, 2020 ↑29, ↑40, ↑43
- [179] T. HAHN, Hg. *International Tables for Crystallography*, Band A von *International Tables for Crystallography*. International Union of Crystallography, Chester, England, 2006 ↑29
- [180] M. LEVINSHTEIN, S. RUMYANTSEV UND M. SHUR. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, Band 1. World Scientific, 1996 ↑29, ↑30
- [181] R. P. MILDREN UND J. R. RABEAU. *Optical Engineering of Diamond*. Wiley, Weinheim, Germany, 2013 ↑30
- [182] V. G. SAVITSKI, S. REILLY UND A. J. KEMP. *Steady-State Raman Gain in Diamond as a Function of Pump Wavelength*. *IEEE J. Quantum Electron.*, **49** (2): 218–223, 2013 ↑30
- [183] ELEMENT SIX TECHNOLOGIES. *The Element Six CVD Diamond Handbook*, Webseite, 2020 ↑30, ↑32, ↑49, ↑142

- [184] SCHOTT AG. *Schott Optisches Glass Datenblätter*, Webseite, 2019 ↑30
- [185] A. M. ZAITSEV. *Optical Properties of Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001 ↑31, ↑35
- [186] S. PRAWER UND R. J. NEMANICH. *Raman spectroscopy of diamond and doped diamond*. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **362** (1824): 2537–2565, 2004 ↑31
- [187] G. FRIEDEL UND G. RIBAUD. *Sur une transformation du diamant à haute température*. *Bull. la Société française Minéralogie*, **47** (3): 94–117, 1924 ↑31
- [188] M. SEAL. *Graphitization and Plastic Deformation of Diamond*. *Nature*, **182** (4645): 1264–1267, 1958 ↑31
- [189] F. S. PHINNEY. *Graphitization of Diamond*. *Science*, **120** (3114): 393–394, 1954 ↑31
- [190] I. A. DOBRINETS, V. G. VINS UND A. M. ZAITSEV. *HPHT-Treated Diamonds*, Band 181 von *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013 ↑31, ↑32, ↑35, ↑91, ↑134
- [191] V. R. HOWES. *The Graphitization of Diamond*. *Proc. Phys. Soc.*, **80** (3): 648–662, 1962 ↑31
- [192] G. DAVIES UND T. EVANS. *Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure*. *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.*, **328** (1574): 413–427, 1972 ↑31
- [193] J. QIAN ET AL. *Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure–high temperature*. *Carbon N. Y.*, **42** (12-13): 2691–2697, 2004 ↑32
- [194] C. PANTEA, J. QIAN, G. A. VORONIN UND T. W. ZERDA. *High pressure study of graphitization of diamond crystals*. *J. Appl. Phys.*, **91** (4): 1957–1962, 2002 ↑32
- [195] P. JOHN, N. POLWART, C. TROUPE UND J. WILSON. *The oxidation of (100) textured diamond*. *Diam. Relat. Mater.*, **11** (3-6): 861–866, 2002 ↑32
- [196] O. LINDE UND A. EPSTEIN. *The Global Diamond Industry 2019*, Webseite, 2019 ↑32
- [197] R. S. BALMER ET AL. *Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications*. *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (36): 364221, 2009 ↑32, ↑33
- [198] S. B. SHIREY UND J. E. SHIGLEY. *Recent Advances in Understanding the Geology of Diamonds*. *Gems Gemol.*, **49** (4): 188–222, 2014 ↑32
- [199] F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG UND R. H. WENTORFJUN. *Man-Made Diamonds*. *Nature*, **176** (4471): 51–55, 1955 ↑33
- [200] S. EATON-MAGAÑA, J. E. SHIGLEY UND C. M. BREEDING. *Observations on HPHT-Grown Synthetic Diamonds: A Review*. *Gems Gemol.*, **53** (3), 2017 ↑33

- [201] R. BURNS ET AL. *Growth of high purity large synthetic diamond crystals*. *Diam. Relat. Mater.*, **8** (8-9): 1433–1437, 1999 ↑33
- [202] R. C. BURNS ET AL. *HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond*. *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (36): 364224, 2009 ↑33
- [203] H. SUMIYA UND K. TAMASAKU. *Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**: 090102, 2012 ↑33
- [204] J. E. BUTLER UND R. L. WOODIN. *Thin film diamond growth mechanisms*. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Phys. Eng. Sci.*, **342** (1664): 209–224, 1993 ↑33
- [205] M. SCHWANDER UND K. PARTES. *A review of diamond synthesis by CVD processes*. *Diam. Relat. Mater.*, **20** (9): 1287–1301, 2011 ↑34
- [206] M. SCHRECK, S. GSELL, R. BRESCIA UND M. FISCHER. *Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers*. *Sci. Rep.*, **7** (1): 44462, 2017 ↑34
- [207] K. ICHIKAWA ET AL. *High crystalline quality heteroepitaxial diamond using grid-patterned nucleation and growth on Ir*. *Diam. Relat. Mater.*, **94**: 92–100, 2019 ↑34
- [208] S. POLYAKOV ET AL. *Characterization of top-quality type IIa synthetic diamonds for new X-ray optics*. *Diam. Relat. Mater.*, **20** (5-6): 726–728, 2011 ↑34
- [209] S. SUBEDI, V. FEDOROV, S. MIROV UND M. MARKHAM. *Spectroscopy of GR1 centers in synthetic diamonds*. *Opt. Mater. Express*, **11** (3): 757, 2021 ↑35
- [210] L. ALLERS, A. T. COLLINS UND J. HISCOCK. *The annealing of interstitial-related optical centres in type II natural and CVD diamond*. *Diam. Relat. Mater.*, **7** (2-5): 228–232, 1998 ↑35, ↑44, ↑74
- [211] T. LÜHMANN ET AL. *Screening and engineering of colour centres in diamond*. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **51** (48): 483002, 2018 ↑35, ↑71, ↑73, ↑74, ↑134, ↑135
- [212] K. IAKOUBOVSKII UND G. J. ADRIAENSSENS. *Optical transitions at the substitutional nitrogen centre in diamond*. *J. Phys. Condens. Matter*, **12** (6): L77–L81, 2000 ↑35, ↑49, ↑125, ↑127
- [213] J. WALKER. *Optical absorption and luminescence in diamond*. *Reports Prog. Phys.*, **42** (10): 1605–1659, 1979 ↑35, ↑49, ↑125, ↑127
- [214] J. ROSA, M. VANĚČEK, M. NESLÁDEK UND L. STALS. *Photoionization cross-section of dominant defects in CVD diamond*. *Diam. Relat. Mater.*, **8** (2-5): 721–724, 1999 ↑35, ↑49
- [215] C. E. NEBEL. *Electronic properties of CVD diamond*. *Semicond. Sci. Technol.*, **18** (3): S1–S11, 2003 ↑35, ↑49, ↑125, ↑127

- [216] A. STACEY ET AL. *Evidence for Primal sp<sup>2</sup> Defects at the Diamond Surface: Candidates for Electron Trapping and Noise Sources*. *Adv. Mater. Interfaces*, **6** (3): 1801449, 2019 ↑35, ↑49, ↑92, ↑121, ↑123, ↑124, ↑125, ↑126, ↑127, ↑206
- [217] A. T. COLLINS. *The Fermi level in diamond*. *J. Phys. Condens. Matter*, **14** (14): 3743–3750, 2002 ↑35, ↑49, ↑125, ↑127
- [218] N. ASLAM ET AL. *Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection*. *New J. Phys.*, **15** (1): 013064, 2013 ↑36, ↑37, ↑126
- [219] V. M. ACOSTA, A. JARMOLA, E. BAUCH UND D. BUDKER. *Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond*. *Phys. Rev. B*, **82** (20): 201202, 2010 ↑36
- [220] P. DEÁK ET AL. *Formation of NV centers in diamond: A theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects*. *Phys. Rev. B*, **89** (7): 075203, 2014 ↑36
- [221] S. PRAWER UND I. AHARONOVICH. *Quantum information processing with diamond: principles and applications*. Woodhead Publishing, 2014 ↑36
- [222] Y. CHU UND M. D. LUKIN. *Quantum Optics and Nanophotonics*, Band 1. Oxford University Press, 2017 ↑36
- [223] Á. GALI. *Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond*. *Nanophotonics*, **8** (11): 1907–1943, 2019 ↑36
- [224] T. PLAKHOTNIK ET AL. *All-Optical Thermometry and Thermal Properties of the Optically Detected Spin Resonances of the NV – Center in Nanodiamond*. *Nano Lett.*, **14** (9): 4989–4996, 2014 ↑36
- [225] M. FUKAMI ET AL. *All-Optical Cryogenic Thermometry Based on Nitrogen-Vacancy Centers in Nanodiamonds*. *Phys. Rev. Appl.*, **12** (1): 014042, 2019 ↑36
- [226] T. GAEBEL ET AL. *Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond*. *Appl. Phys. B*, **82** (2): 243–246, 2006 ↑37
- [227] M. BERTHEL ET AL. *Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals*. *Phys. Rev. B*, **91** (3): 035308, 2015 ↑37, ↑52, ↑53, ↑110
- [228] P. TAMARAT ET AL. *Stark Shift Control of Single Optical Centers in Diamond*. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (8): 083002, 2006 ↑37
- [229] A. BATALOV ET AL. *Temporal Coherence of Photons Emitted by Single Nitrogen-Vacancy Defect Centers in Diamond Using Optical Rabi-Oscillations*. *Phys. Rev. Lett.*, **100** (7): 077401, 2008 ↑37
- [230] L. BERGMAN ET AL. *Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films*. *J. Appl. Phys.*, **73** (8): 3951–3957, 1993 ↑38

- [231] H. STERNSCHULTE ET AL. *Uniaxial stress and Zeeman splitting of the 1.681 eV optical center in a homoepitaxial CVD diamond film*. *Diam. Relat. Mater.*, **4** (10): 1189–1192, 1995 ↑38, ↑44
- [232] A. V. TURUKHIN ET AL. *Picosecond photoluminescence decay of Si-doped chemical-vapor-deposited diamond films*. *Phys. Rev. B*, **54** (23): 16448–16451, 1996 ↑38
- [233] J. P. GOSS ET AL. *Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond*. *Phys. Rev. B*, **72** (3): 035214, 2005 ↑38
- [234] Y. N. PALYANOV, I. N. KUPRIYANOV, Y. M. BORZDOV UND N. V. SUROVTSEV. *Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond*. *Sci. Rep.*, **5** (1): 14789, 2015 ↑38
- [235] M. E. TRUSHEIM ET AL. *Lead-related quantum emitters in diamond*. *Phys. Rev. B*, **99** (7): 075430, 2019 ↑38
- [236] U. WAHL ET AL. *Direct Structural Identification and Quantification of the Split-Vacancy Configuration for Implanted Sn in Diamond*. *Phys. Rev. Lett.*, **125** (4): 045301, 2020 ↑38
- [237] L. DE SANTIS, M. E. TRUSHEIM, K. C. CHEN UND D. R. ENGLUND. *Investigation of the Stark Effect on a Centrosymmetric Quantum Emitter in Diamond*. *Phys. Rev. Lett.*, **127** (14): 147402, 2021 ↑38
- [238] K. IAKOUBOVSKII, G. J. ADRIAENSSENS UND M. NESLADEK. *Photochromism of vacancy-related centres in diamond*. *J. Phys. Condens. Matter*, **12** (2): 189–199, 2000 ↑39
- [239] S. HÄUSSLER ET AL. *Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV – and GeV – color center in diamond*. *New J. Phys.*, **19** (6): 063036, 2017 ↑39, ↑44
- [240] E. A. EKIMOV ET AL. *Photoluminescence excitation study of split-vacancy centers in diamond*. *Phys. Rev. B*, **97** (4): 045206, 2018 ↑39
- [241] J. RIEDRICH-MÖLLER ET AL. *Deterministic Coupling of a Single Silicon-Vacancy Color Center to a Photonic Crystal Cavity in Diamond*. *Nano Lett.*, **14** (9): 5281–5287, 2014 ↑40, ↑45
- [242] J. N. BECKER UND C. BECHER. *Coherence Properties and Quantum Control of Silicon Vacancy Color Centers in Diamond*. *Phys. status solidi a*, **214** (11): 1700586, 2017 ↑40
- [243] L. J. ROGERS ET AL. *Electronic structure of the negatively charged silicon-vacancy center in diamond*. *Phys. Rev. B*, **89** (23): 235101, 2014 ↑40, ↑45, ↑48
- [244] C. AREND ET AL. *Photoluminescence excitation and spectral hole burning spectroscopy of silicon vacancy centers in diamond*. *Phys. Rev. B*, **94** (4): 045203, 2016 ↑41



- [245] C. WEINZETL ET AL. *Coherent Control and Wave Mixing in an Ensemble of Silicon-Vacancy Centers in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **122** (6): 063601, 2019 ↑41
- [246] J. N. BECKER ET AL. *Ultrafast all-optical coherent control of single silicon vacancy colour centres in diamond*. Nat. Commun., **7** (1): 13512, 2016 ↑42
- [247] B. PINGAULT ET AL. *Coherent control of the silicon-vacancy spin in diamond*. Nat. Commun., **8** (1): 15579, 2017 ↑42
- [248] G. BALASUBRAMANIAN ET AL. *Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond*. Nat. Mater., **8** (5): 383–387, 2009 ↑42, ↑43
- [249] D. KRAMER. *For some, helium-3 supply picture is brightening*. Phys. Today, **64** (5): 20–22, 2011 ↑42
- [250] T. ISHIKAWA ET AL. *Optical and Spin Coherence Properties of Nitrogen-Vacancy Centers Placed in a 100 nm Thick Isotopically Purified Diamond Layer*. Nano Lett., **12** (4): 2083–2087, 2012 ↑43
- [251] M. H. ABOBEIH ET AL. *One-second coherence for a single electron spin coupled to a multi-qubit nuclear-spin environment*. Nat. Commun., **9** (1): 2552, 2018 ↑43
- [252] S. LINDNER ET AL. *Strongly inhomogeneous distribution of spectral properties of silicon-vacancy color centers in nanodiamonds*. New J. Phys., **20** (11): 115002, 2018 ↑44, ↑91
- [253] R. E. EVANS ET AL. *Narrow-Linewidth Homogeneous Optical Emitters in Diamond Nanostructures via Silicon Ion Implantation*. Phys. Rev. Appl., **5** (4): 044010, 2016 ↑44
- [254] S. LAGOMARSINO ET AL. *Optical properties of silicon-vacancy color centers in diamond created by ion implantation and post-annealing*. Diam. Relat. Mater., **84**: 196–203, 2018 ↑44
- [255] C. HEPP. *Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2014 ↑44, ↑48
- [256] V. G. RALCHENKO ET AL. *Monoisotopic Ensembles of Silicon-Vacancy Color Centers with Narrow-Line Luminescence in Homoepitaxial Diamond Layers Grown in H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-[ x ]SiH<sub>4</sub> Gas Mixtures (x = 28, 29, 30)*. ACS Photonics, **6** (1): 66–72, 2019 ↑44
- [257] A. DIETRICH ET AL. *Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond*. New J. Phys., **16** (11): 113019, 2014 ↑44
- [258] R. M. CHRENKO. *Boron, the Dominant Acceptor in Semiconducting Diamond*. Phys. Rev. B, **7** (10): 4560–4567, 1973 ↑49
- [259] K. THONKE. *The boron acceptor in diamond*. Semicond. Sci. Technol., **18** (3): S20–S26, 2003 ↑49

- [260] T. LÜHMANN ET AL. *Charge-State Tuning of Single SnV Centers in Diamond*. ACS Photonics, **7** (12): 3376–3385, 2020 ↑50, ↑74, ↑91, ↑92, ↑200
- [261] A. PU, V. AVALOS UND S. DANNEFAER. *Negative charging of mono-and divacancies in IIa diamonds by monochromatic illumination*. Diam. Relat. Mater., **10** (3-7): 585–587, 2001 ↑51
- [262] C. KURTSIEFER, S. MAYER, P. ZARDA UND H. WEINFURTER. *Stable Solid-State Source of Single Photons*. Phys. Rev. Lett., **85** (2): 290–293, 2000 ↑52, ↑56
- [263] E. K. NEU. *Silicon vacancy color centers in chemical vapor deposition diamond : new insights into promising solid state single photon sources*. Dissertation, 2012 ↑52
- [264] E. NEU ET AL. *Electronic transitions of single silicon vacancy centers in the near-infrared spectral region*. Phys. Rev. B, **85** (24): 245207, 2012 ↑52
- [265] A. GALI UND J. R. MAZE. *Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties*. Phys. Rev. B, **88** (23): 235205, 2013 ↑52
- [266] A. M. STONEHAM. *Non-radiative transitions in semiconductors*. Reports Prog. Phys., **44** (12): 1251–1295, 1981 ↑52
- [267] L. ROGERS. *How far into the infrared can a colour centre in diamond emit?* Phys. Procedia, **3** (4): 1557–1561, 2010 ↑52
- [268] G. ZIZAK, J. D. BRADSHAW UND J. D. WINEFORDNER. *Rate equation solution for the temporal behavior of a three-level system*. Appl. Opt., **19** (21): 3631, 1980 ↑53
- [269] K. OKANO ET AL. *Fabrication of a diamond field emitter array*. Appl. Phys. Lett., **64** (20): 2742–2744, 1994 ↑60
- [270] R. NELZ ET AL. *Color center fluorescence and spin manipulation in single crystal, pyramidal diamond tips*. Appl. Phys. Lett., **109** (19): 193105, 2016 ↑60
- [271] T. JAFFE ET AL. *Deterministic Arrays of Epitaxially Grown Diamond Nanopyramids with Embedded Silicon-Vacancy Centers*. Adv. Opt. Mater., **7** (2): 1800715, 2019 ↑60
- [272] Y. S. ZOU ET AL. *Fabrication of diamond nanopillars and their arrays*. Appl. Phys. Lett., **92** (5): 053105, 2008 ↑60
- [273] N. R. PARIKH ET AL. *Single-crystal diamond plate liftoff achieved by ion implantation and subsequent annealing*. Appl. Phys. Lett., **61** (26): 3124–3126, 1992 ↑60
- [274] P. OLIVERO ET AL. *Ion-beam-assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond*. Adv. Mater., **17** (20): 2427–2430, 2005 ↑60
- [275] B. A. FAIRCHILD ET AL. *Fabrication of Ultrathin Single-Crystal Diamond Membranes*. Adv. Mater., **20** (24): 4793–4798, 2008 ↑60

- [276] A. P. MAGYAR ET AL. *Fabrication of thin, luminescent, single-crystal diamond membranes*. Appl. Phys. Lett., **99** (8): 081913, 2011 ↑60
- [277] J. C. LEE ET AL. *Fabrication of thin diamond membranes for photonic applications*. Diam. Relat. Mater., **33**: 45–48, 2013 ↑60
- [278] V. S. DRUMM ET AL. *Surface damage on diamond membranes fabricated by ion implantation and lift-off*. Appl. Phys. Lett., **98** (23): 231904, 2011 ↑60
- [279] J. YANG, C. F. WANG, E. L. HU UND J. E. BUTLER. *Lift -Off Process to get Free-Standing High Quality Single Crystal Diamond Films and Suspended Single Crystal Diamond Devices*. MRS Proc., **956**: 0956–J17–01, 2006 ↑60
- [280] A. H. PIRACHA ET AL. *Scalable fabrication of high-quality, ultra-thin single crystal diamond membrane windows*. Nanoscale, **8** (12): 6860–6865, 2016 ↑60
- [281] X. GUO ET AL. *Tunable and Transferable Diamond Membranes for Integrated Quantum Technologies*. Nano Lett., **21** (24): 10392–10399, 2021 ↑60
- [282] C. LEE ET AL. *Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma*. Diam. Relat. Mater., **17** (7-10): 1292–1296, 2008 ↑60, ↑211
- [283] M.-L. HICKS, A. C. PAKPOUR-TABRIZI UND R. B. JACKMAN. *Diamond Etching Beyond 10 μm with Near-Zero Micromasking*. Sci. Rep., **9** (1): 15619, 2019 ↑60
- [284] Y. ANDO ET AL. *Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond*. Diam. Relat. Mater., **11** (3-6): 824–827, 2002 ↑60, ↑62
- [285] J. ENLUND ET AL. *Anisotropic dry etching of boron doped single crystal CVD diamond*. Carbon N. Y., **43** (9): 1839–1842, 2005 ↑60
- [286] C. LEE ET AL. *Fabrication and characterization of diamond micro-optics*. Diam. Relat. Mater., **15** (4-8): 725–728, 2006 ↑60, ↑211
- [287] T. YAMADA ET AL. *Cycle of two-step etching process using ICP for diamond MEMS applications*. Diam. Relat. Mater., **16** (4-7): 996–999, 2007 ↑60, ↑62
- [288] D. TRAN ET AL. *Investigation of mask selectivities and diamond etching using microwave plasma-assisted etching*. Diam. Relat. Mater., **19** (7-9): 778–782, 2010 ↑60, ↑62
- [289] T. IZAK ET AL. *Comparative study on dry etching of polycrystalline diamond thin films*. Vacuum, **86** (6): 799–802, 2012 ↑60, ↑62
- [290] T. JUNG ET AL. *Reproducible fabrication and characterization of diamond membranes for photonic crystal cavities*. Phys. status solidi a, **213** (12): 3254–3264, 2016 ↑60, ↑61, ↑62, ↑173
- [291] P. APPEL ET AL. *Fabrication of all diamond scanning probes for nanoscale magnetometry*. Rev. Sci. Instrum., **87** (6): 063703, 2016 ↑60, ↑61

- [292] M. CHALLIER ET AL. *Advanced Fabrication of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Technologies*. *Micromachines*, **9** (4): 148, 2018 ↑60, ↑61, ↑69, ↑79
- [293] T. JUNG. *Kopplung von Stickstoff-Fehlstellenzentren an photonische Kristallresonatoren in Diamant*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2019 ↑60, ↑61, ↑62, ↑78, ↑79, ↑92, ↑206
- [294] A. V. GOLOVANOV ET AL. *Diamond Microstructuring by Deep Anisotropic Reactive Ion Etching*. *Phys. status solidi*, **215** (22): 1800273, 2018 ↑60, ↑211
- [295] M. RADTKE, R. NELZ, A. SLABLAB UND E. NEU. *Reliable Nanofabrication of Single-Crystal Diamond Photonic Nanostructures for Nanoscale Sensing*. *Micromachines*, **10** (11): 718, 2019 ↑61
- [296] N. HEDRICH ET AL. *Parabolic Diamond Scanning Probes for Single-Spin Magnetic Field Imaging*. *Phys. Rev. Appl.*, **14** (6): 064007, 2020 ↑61
- [297] R. J. HOEKSTRA. *Microtrenching resulting from specular reflection during chlorine etching of silicon*. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **16** (4): 2102, 1998 ↑61
- [298] P. FORSBERG UND M. KARLSSON. *Inclined surfaces in diamond: broadband antireflective structures and coupling light through waveguides*. *Opt. Express*, **21** (3): 2693, 2013 ↑62
- [299] O. DORSCH, M. WERNER UND E. OBERMEIER. *Dry etching of undoped and boron doped polycrystalline diamond films*. *Diam. Relat. Mater.*, **4** (4): 456–459, 1995 ↑62
- [300] D. TRAN, T. GROTHJOHN, D. REINHARD UND J. ASMUSSEN. *Microwave plasma-assisted etching of diamond*. *Diam. Relat. Mater.*, **17** (4-5): 717–721, 2008 ↑62
- [301] M.-L. HICKS, A. C. PAKPOUR-TABRIZI UND R. B. JACKMAN. *Polishing, preparation and patterning of diamond for device applications*. *Diam. Relat. Mater.*, **97**: 107424, 2019 ↑65, ↑70
- [302] I. FRIEL ET AL. *Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition*. *Diam. Relat. Mater.*, **18** (5-8): 808–815, 2009 ↑69
- [303] P.-N. VOLPE ET AL. *Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching*. *Diam. Relat. Mater.*, **18** (10): 1205–1210, 2009 ↑69
- [304] M. NAAMOUN ET AL. *Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching treatment*. *Phys. status solidi a*, **209** (9): 1715–1720, 2012 ↑69

- [305] J. F. ZIEGLER, M. ZIEGLER UND J. BIERSACK. *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, **268** (11-12): 1818–1823, 2010 ↑72
- [306] J. KOIKE, D. M. PARKIN UND T. E. MITCHELL. *Displacement threshold energy for type IIa diamond*. Appl. Phys. Lett., **60** (12): 1450–1452, 1992 ↑72
- [307] O. LEHTINEN ET AL. *Molecular dynamics simulations of shallow nitrogen and silicon implantation into diamond*. Phys. Rev. B, **93** (3): 035202, 2016 ↑73
- [308] M. POSSELT. *Crystal-trim and its application to investigations on channeling effects during ion implantation*. Radiat. Eff. Defects Solids, (1): 87–119, 1994 ↑73
- [309] A. BATTIATO ET AL. *Spectroscopic measurement of the refractive index of ion-implanted diamond*. Opt. Lett., **37** (4): 671, 2012 ↑73, ↑200
- [310] F. BOSIA ET AL. *Direct measurement and modelling of internal strains in ion-implanted diamond*. J. Phys. Condens. Matter, **25** (38): 385403, 2013 ↑73, ↑200
- [311] R. FUKUDA ET AL. *Lithographically engineered shallow nitrogen-vacancy centers in diamond for external nuclear spin sensing*. New J. Phys., **20** (8): 083029, 2018 ↑73, ↑200
- [312] P. RÄCKE ET AL. *Vacancy diffusion and nitrogen-vacancy center formation near the diamond surface*. Appl. Phys. Lett., **118** (20): 204003, 2021 ↑73
- [313] T. LÜHMANN ET AL. *Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond*. Nat. Commun., **10** (1): 4956, 2019 ↑74, ↑92, ↑200
- [314] R. KALISH, A. REZNIK, K. NUGENT UND S. PRAWER. *The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond*. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, **148** (1-4): 626–633, 1999 ↑74, ↑121
- [315] B. NAYDENOV ET AL. *Increasing the coherence time of single electron spins in diamond by high temperature annealing*. Appl. Phys. Lett., **97** (24): 242511, 2010 ↑74
- [316] J. O. ORWA ET AL. *Engineering of nitrogen-vacancy color centers in high purity diamond by ion implantation and annealing*. J. Appl. Phys., **109** (8): 083530, 2011 ↑74
- [317] K. J. BROWN ET AL. *Cleaning diamond surfaces using boiling acid treatment in a standard laboratory chemical hood*. J. Chem. Heal. Saf., **26** (6): 40–44, 2019 ↑75
- [318] T. DABBS UND M. GLASS. *Single-mode fibers used as confocal microscope pinholes*. Appl. Opt., **31** (6): 705, 1992 ↑84
- [319] C. KURTSIEFER, P. ZARDA, S. MAYER UND H. WEINFURTER. *The breakdown flash of silicon avalanche photodiodes-back door for eavesdropper attacks?* J. Mod. Opt., **48** (13): 2039–2047, 2001 ↑84

- [320] L. LI, M. LI, Z. ZHANG UND Z.-L. HUANG. *Assessing low-light cameras with photon transfer curve method*. J. Innov. Opt. Health Sci., **09** (03): 1630008, 2016 ↑87
- [321] E. CORTE ET AL. *Spectral Emission Dependence of Tin-Vacancy Centers in Diamond from Thermal Processing and Chemical Functionalization*. Adv. Photonics Res., **3** (1): 2100148, 2022 ↑91
- [322] S. SANGTAWESIN ET AL. *Origins of Diamond Surface Noise Probed by Correlating Single-Spin Measurements with Surface Spectroscopy*. Phys. Rev. X, **9** (3): 031052, 2019 ↑92, ↑121, ↑123, ↑124, ↑206
- [323] K. XU UND Q. XUE. *A new method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: Graphitization-oxidation method*. Phys. Solid State, **46** (4): 649–650, 2004 ↑93, ↑123
- [324] S. OSSWALD ET AL. *Control of  $sp^2/sp^3$  Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air*. J. Am. Chem. Soc., **128** (35): 11635–11642, 2006 ↑93, ↑123
- [325] V. PICHOT ET AL. *An efficient purification method for detonation nanodiamonds*. Diam. Relat. Mater., **17** (1): 13–22, 2008 ↑93, ↑123
- [326] F. KLAUSER ET AL. *Comparison of different oxidation techniques on single-crystal and nanocrystalline diamond surfaces*. Diam. Relat. Mater., **19** (5-6): 474–478, 2010 ↑93, ↑123
- [327] S. GHODBANE ET AL. *HREELS Investigation of the Surfaces of Nanocrystalline Diamond Films Oxidized by Different Processes*. Langmuir, **26** (24): 18798–18805, 2010 ↑93, ↑123
- [328] M. RADTKE, L. RENDER, R. NELZ UND E. NEU. *Plasma treatments and photonic nanostructures for shallow nitrogen vacancy centers in diamond*. Opt. Mater. Express, **9** (12): 4716, 2019 ↑120, ↑195, ↑206
- [329] S. CHAKRAVARTHI ET AL. *Impact of surface and laser-induced noise on the spectral stability of implanted nitrogen-vacancy centers in diamond*. Phys. Rev. B, **104** (8): 085425, 2021 ↑121
- [330] L. ORPHAL-KOBIN ET AL. *Optically coherent nitrogen-vacancy defect centers in diamond nanostructures*, 2022 ↑121
- [331] S. J. SQUE, R. JONES UND P. R. BRIDDON. *Structure, electronics, and interaction of hydrogen and oxygen on diamond surfaces*. Phys. Rev. B, **73** (8): 085313, 2006 ↑122, ↑123, ↑126, ↑130, ↑206
- [332] M. M. HASSAN UND K. LARSSON. *Effect of Surface Termination on Diamond (100) Surface Electrochemistry*. J. Phys. Chem. C, **118** (40): 22995–23002, 2014 ↑122, ↑123, ↑130

- [333] S. CUI. *Near-surface Nitrogen Vacancy Centers in Diamond*. Dissertation, Harvard University, 2014 ↑122
- [334] R. GRAUPNER ET AL. *High-resolution surface-sensitive C 1s core-level spectra of clean and hydrogen-terminated diamond (100) and (111) surfaces*. *Phys. Rev. B*, **57** (19): 12397–12409, 1998 ↑122
- [335] Y. V. BUTENKO ET AL. *The Thermal Stability of Nanodiamond Surface Groups and Onset of Nanodiamond Graphitization*. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, **14** (2-3): 557–564, 2006 ↑122
- [336] S. KUMARAGURUBARAN, T. YAMADA UND S. SHIKATA. *Annealing effects in H- and O-terminated P-doped diamond (111) surfaces*. *Diam. Relat. Mater.*, **17** (4-5): 472–475, 2008 ↑122
- [337] A. KRUEGER UND D. LANG. *Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond*. *Adv. Funct. Mater.*, **22** (5): 890–906, 2012 ↑123, ↑128
- [338] S. J. COBB ET AL. *Assessment of acid and thermal oxidation treatments for removing sp<sup>2</sup> bonded carbon from the surface of boron doped diamond*. *Carbon N. Y.*, **167**: 1–10, 2020 ↑123
- [339] K.-M. C. FU, C. SANTORI, P. E. BARCLAY UND R. G. BEAUSOLEIL. *Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation*. *Appl. Phys. Lett.*, **96** (12): 121907, 2010 ↑123
- [340] M. V. HAUF ET AL. *Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond*. *Phys. Rev. B*, **83** (8): 081304, 2011 ↑123
- [341] M. KIM ET AL. *Effect of oxygen plasma and thermal oxidation on shallow nitrogen-vacancy centers in diamond*. *Appl. Phys. Lett.*, **105** (4): 042406, 2014 ↑123, ↑206
- [342] H. YAMANO ET AL. *Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond by oxygen surface modification*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (4S): 04CK08, 2017 ↑123
- [343] M. I. LANDSTRASS UND K. V. RAVI. *Resistivity of chemical vapor deposited diamond films*. *Appl. Phys. Lett.*, **55** (10): 975–977, 1989 ↑123
- [344] J. VAN DER WEIDE ET AL. *Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface*. *Phys. Rev. B*, **50** (8): 5803–5806, 1994 ↑123
- [345] F. MAIER, J. RISTEIN UND L. LEY. *Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces*. *Phys. Rev. B*, **64** (16): 165411, 2001 ↑123
- [346] W. SHEN ET AL. *Electron affinity of boron-terminated diamond (001) surfaces: a density functional theory study*. *J. Mater. Chem. C*, **7** (31): 9756–9765, 2019 ↑123

- [347] F. MAIER ET AL. *Origin of Surface Conductivity in Diamond*. Phys. Rev. Lett., **85** (16): 3472–3475, 2000 ↑123, ↑129
- [348] D. TAKEUCHI, M. RIEDEL, J. RISTEIN UND L. LEY. *Surface band bending and surface conductivity of hydrogenated diamond*. Phys. Rev. B, **68** (4): 041304, 2003 ↑123, ↑126
- [349] C. E. NEBEL, B. REZEK UND A. ZRENNER. *2D-hole accumulation layer in hydrogen terminated diamond*. Phys. status solidi, **201** (11): 2432–2438, 2004 ↑123
- [350] J. RISTEIN. *Electronic properties of diamond surfaces — blessing or curse for devices?* Diam. Relat. Mater., **9** (3-6): 1129–1137, 2000 ↑124
- [351] J. SHIRAFUJI UND T. SUGINO. *Electrical properties of diamond surfaces*. Diam. Relat. Mater., **5** (6-8): 706–713, 1996 ↑126
- [352] S. CUI UND E. L. HU. *Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond*. Appl. Phys. Lett., **103** (5): 051603, 2013 ↑130, ↑131, ↑206
- [353] K. J. RIETWYK ET AL. *Work function and electron affinity of the fluorine-terminated (100) diamond surface*. Appl. Phys. Lett., **102** (9): 091604, 2013 ↑131, ↑206
- [354] A. STACEY ET AL. *Depletion of nitrogen-vacancy color centers in diamond via hydrogen passivation*. Appl. Phys. Lett., **100** (7): 071902, 2012 ↑135
- [355] P. FUCHS. *Software for Theoretische und praktische Implementierung nanophotonischer Strukturen in Diamant*, Webseite, 2022 ↑138, ↑156
- [356] C. AKCAY, P. PARREIN UND J. P. ROLLAND. *Estimation of longitudinal resolution in optical coherence imaging*. Appl. Opt., **41** (25): 5256, 2002 ↑142
- [357] A. BEVERATOS ET AL. *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*. Phys. Rev. A, **64** (6): 61802, 2001 ↑144
- [358] D. LE SAGE ET AL. *Efficient photon detection from color centers in a diamond optical waveguide*. Phys. Rev. B, **85** (12): 1–4, 2012 ↑146
- [359] K. M. MCPeAK ET AL. *Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes*. ACS Photonics, **2** (3): 326–333, 2015 ↑149, ↑156, ↑175, ↑182, ↑185, ↑186, ↑196
- [360] C. CHEN ET AL. *Efficient and accurate numerical analysis of multilayer planar optical waveguides in lossy anisotropic media*. Opt. Express, **7** (8): 260, 2000 ↑150
- [361] N. J. CRONIN. *Microwave and Optical Waveguides*. IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995 ↑151
- [362] F. MA UND X. LIU. *Phase shift and penetration depth of metal mirrors in a microcavity structure*. Appl. Opt., **46** (25): 6247, 2007 ↑151



- [363] H. GALAL ET AL. *Highly efficient light extraction and directional emission from diamond color centers using planar Yagi-Uda antennas*, 2019 ↑152
- [364] A. S. B.-B. DHIA, B. GOURSAUD, C. HAZARD UND A. PRIETO. *Finite element computation of leaky modes in stratified waveguides*. S. 73–86, 2009 ↑155
- [365] S. CRUZ Y CRUZ UND O. ROSAS-ORTIZ. *Leaky Modes of Waveguides as a Classical Optics Analogy of Quantum Resonances*. Adv. Math. Phys., **2015**: 1–10, 2015 ↑155
- [366] I. ALLAYAROV. *Theory of leaky mode propagation in optical waveguide geometries*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2020 ↑155
- [367] J. HU UND C. R. MENYUK. *Understanding leaky modes: slab waveguide revisited*. Adv. Opt. Photonics, **1** (1): 58, 2009 ↑155
- [368] S. M. DUTRA UND P. L. KNIGHT. *Spontaneous emission in a planar Fabry-Pérot microcavity*. Phys. Rev. A, **53** (5): 3587–3605, 1996 ↑155
- [369] S. M. DUTRA UND G. NIENHUIS. *Quantized mode of a leaky cavity*. Phys. Rev. A, **62** (6): 063805, 2000 ↑155
- [370] L. V. RODRÍGUEZ-DE MARCOS, J. I. LARRUQUERT, J. A. MÉNDEZ UND J. A. AZNÁREZ. *Self-consistent optical constants of SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films*. Opt. Mater. Express, **6** (11): 3622, 2016 ↑156, ↑176
- [371] T. FEICHTNER, S. CHRISTIANSEN UND B. HECHT. *Mode Matching for Optical Antennas*. Phys. Rev. Lett., **119** (21): 217401, 2017 ↑160
- [372] G. K. GULATI ET AL. *Fiber cavities with integrated mode matching optics*. Sci. Rep., **7** (1): 5556, 2017 ↑160
- [373] E. F. SCHUBERT, J. K. KIM UND J.-Q. XI. *Low-refractive-index materials: A new class of optical thin-film materials*. Phys. status solidi, **244** (8): 3002–3008, 2007 ↑167
- [374] X. A. ZHANG ET AL. *Ordered 3D Thin-Shell Nanolattice Materials with Near-Unity Refractive Indices*. Adv. Funct. Mater., **25** (42): 6644–6649, 2015 ↑167
- [375] T. MATSUMAE ET AL. *Low-temperature direct bonding of diamond (100) substrate on Si wafer under atmospheric conditions*. Scr. Mater., **191**: 52–55, 2021 ↑168
- [376] K.-H. MÜLLER. *Role of incident kinetic energy of adatoms in thin film growth*. Surf. Sci., **184** (1-2): L375–L382, 1987 ↑175, ↑196
- [377] H. LEPLAN, B. GEENEN, J. Y. ROBIC UND Y. PAULEAU. *Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior*. J. Appl. Phys., **78** (2): 962–968, 1995 ↑175, ↑196
- [378] P. R. GADKARI ET AL. *Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO<sub>2</sub>*. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., **23** (4): 1152–1161, 2005 ↑182

- [379] Q. DU ET AL. *Research status on surface metallization of diamond*. Mater. Res. Express, **6** (12): 122005, 2020 ↑182
- [380] P. K. BAUMANN UND R. J. NEMANICH. *Electron affinity and Schottky barrier height of metal–diamond (100), (111), and (110) interfaces*. J. Appl. Phys., **83** (4): 2072–2082, 1998 ↑189, ↑207
- [381] Y. GARINO ET AL. *p-type diamond Schottky diodes fabricated by vacuum ultraviolet light/ozone surface oxidation: Comparison with diodes based on wet-chemical oxidation*. Phys. status solidi, **206** (9): 2082–2085, 2009 ↑189
- [382] T. TERAJI, Y. GARINO, Y. KOIDE UND T. ITO. *Low-leakage p-type diamond Schottky diodes prepared using vacuum ultraviolet light/ozone treatment*. J. Appl. Phys., **105** (12): 126109, 2009 ↑189, ↑207
- [383] T. TERAJI, Y. KOIDE UND T. ITO. *Schottky barrier height and thermal stability of p-diamond (100) Schottky interfaces*. Thin Solid Films, **557**: 241–248, 2014 ↑189
- [384] D. ZHAO ET AL. *Fabrication of dual-termination Schottky barrier diode by using oxygen-/fluorine-terminated diamond*. Appl. Surf. Sci., **457**: 411–416, 2018 ↑189, ↑207
- [385] M. WERNER. *Diamond metallization for device applications*. Semicond. Sci. Technol., **18** (3): S41–S46, 2003 ↑189
- [386] F. FÁVARO DE OLIVEIRA ET AL. *Effect of low-damage inductively coupled plasma on shallow nitrogen-vacancy centers in diamond*. Appl. Phys. Lett., **107** (7): 073107, 2015 ↑195, ↑206
- [387] Y. KATO ET AL. *Estimation of Inductively Coupled Plasma Etching Damage of Boron-Doped Diamond Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Phys. status solidi, **214** (11): 1700233, 2017 ↑195, ↑206
- [388] KURT J. LESKER COMPANY. *Elektronenstrahlverdampfung von Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>)*, Webseite ↑196
- [389] A. J. HÄUSSLER ET AL. *Optical depth localization of nitrogen-vacancy centers in diamond with nanometer accuracy*. Opt. Express, **22** (24): 29986, 2014 ↑200, ↑208
- [390] A. STACEY ET AL. *Nitrogen Terminated Diamond*. Adv. Mater. Interfaces, **2** (10): 1500079, 2015 ↑207
- [391] M. GONG, Q. WANG, N. GAO UND H. LI. *Structural and electronic properties of nitrogen-terminated diamond (100) surfaces*. Diam. Relat. Mater., **120**: 108601, 2021 ↑207
- [392] R. YOSHIDA ET AL. *Formation of atomically flat hydroxyl-terminated diamond (1 1 1) surfaces via water vapor annealing*. Appl. Surf. Sci., **458**: 222–225, 2018 ↑207

- [393] J. HEUPEL ET AL. *Development of a Planarization Process for the Fabrication of Nanocrystalline Diamond Based Photonic Structures*. Phys. status solidi a, **216** (21): 1900314, 2019 ↑208
- [394] R. BAETS, P. BIENSTMAN UND R. BOCKSTAELE. *Basics of dipole emission from a planar cavity*. In *Confin. Phot. Syst.*, S. 38–79. Springer Berlin Heidelberg, 2008 ↑209
- [395] D. BABIC UND S. CORZINE. *Analytic expressions for the reflection delay, penetration depth, and absorptance of quarter-wave dielectric mirrors*. IEEE J. Quantum Electron., **28** (2): 514–524, 1992 ↑209
- [396] N. ISMAIL, C. C. KORES, D. GESKUS UND M. POLLNAU. *Fabry-Pérot resonator: spectral line shapes, generic and related Airy distributions, linewidths, finesses, and performance at low or frequency-dependent reflectivity*. Opt. Express, **24** (15): 16366, 2016 ↑209
- [397] L. BALZERT. *Plan-sphärische Mikroresonatoren in Diamant*. Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2020 ↑209
- [398] S. B. VAN DAM, M. RUF UND R. HANSON. *Optimal design of diamond-air microcavities for quantum networks using an analytical approach*. New J. Phys., **20** (11): 115004, 2018 ↑210
- [399] N. H. WAN ET AL. *Efficient Extraction of Light from a Nitrogen-Vacancy Center in a Diamond Parabolic Reflector*. Nano Lett., **18** (5): 2787–2793, 2018 ↑211
- [400] Z. LIU ET AL. *Fabrication of Diamond Submicron Lenses and Cylinders by ICP Etching Technique with SiO<sub>2</sub> Balls Mask*. Materials (Basel), **12** (10): 1622, 2019 ↑211
- [401] S. AGHAEIMEIBODI ET AL. *Electrical Tuning of Tin-Vacancy Centers in Diamond*. Phys. Rev. Appl., **15** (6): 064010, 2021 ↑211
- [402] J. Q. GRIM ET AL. *Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance*. Nat. Mater., **18** (9): 963–969, 2019 ↑211
- [403] P. FUCHS ET AL. *Data for A cavity-based optical antenna for color centers in diamond*, Webseite, 2021 ↑253



# A | Anhang

## A.1 Rezepte für das reaktive Ionenätzen

### Rezept für tiefes Ätzen

Dieses Rezept wird für tiefe Ätzungen verwendet (engl. *deep etch*), etwa für das membrandefinierende Ionenätzen oder die ersten Schritte des rückseitigen Ausdünnens. Die Zahl  $N$  der Zyklen, bestehend aus 2+4 Ätzschritten, definiert die Ätztiefe. Der Abtrag beträgt pro Zyklus etwa  $(2,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$ .

- Evakuierung der Prozesskammer.
- Wafertemperatur auf  $20^\circ\text{C}$  regeln.
- Wiederhole folgende Abfolge  $N$  mal:

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** RF-Generator  $C_1 = 39\%$  und  $C_2 = 46\%$ , ICP-Generator  $C_1 = 30\%$  und  $C_2 = 38\%$ .

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** 10 sccm  $\text{SF}_6$  und 20 sccm Ar bei 9 mTorr.

**Ätzschritt  $\text{SF}_6$  Ar Etch:** 5 min mit 100 W RF-Leistung und 700 W ICP-Leistung, Vorspannung bei etwa 190 V.

**Kühlschritt:** Setze Gasfluss auf 30 sccm Ar ohne Plasma für 5 min.

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** Wie zuvor.

**Ätzschritt  $\text{SF}_6$  Ar Etch:** Wie zuvor.

**Kühlschritt:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** RF-Generator  $C_1 = 47\%$  und  $C_2 = 47\%$ , ICP-Generator  $C_1 = 30\%$  und  $C_2 = 37\%$ .

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** 7,5 sccm  $\text{SF}_6$ , 15 sccm Ar und 22,5 sccm  $\text{O}_2$  bei 12 mTorr.

**Ätzschritt Etch:** 5 min mit 100 W RF-Leistung und 700 W ICP-Leistung, Vorspannung bei etwa 195 V.

**Kühlschritt:** Setze Gasfluss auf 30 sccm Ar ohne Plasma für 5 min.

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** Wie zuvor.

**Ätzschritt Etch:** Wie zuvor.

**Kühlschritt:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** Wie zuvor.

**Ätzschritt Etch:** Wie zuvor.

**Kühlschritt:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** Wie zuvor.

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** Wie zuvor.

**Ätzschritt *Etch*:** Wie zuvor.

**Kühlschritt:** Wie zuvor.

- Evakuierung der Prozesskammer, Rezept beendet.

### **Rezept für finales rückseitiges Ausdünnen**

Dieses Rezept wird für präzisere Ätzungen verwendet. Die Zeit  $T$  variiert zwischen 30 s bis 300 s, entsprechend eines Abtrags von etwa 80 nm bis 800 nm.

- Evakuierung der Prozesskammer.
- Wafertemperatur auf 20 °C

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** RF-Generator  $C_1 = 39\%$  und  $C_2 = 46\%$ , ICP-Generator  $C_1 = 30\%$  und  $C_2 = 38\%$ .

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** 10 sccm  $\text{SF}_6$  und 20 sccm Ar bei 9 mTorr.

**Ätzschritt *SF<sub>6</sub> Ar Etch*:** 100 W RF-Leistung und 700 W ICP-Leistung, Vorspannung bei etwa 190 V. Zünde Plasma für Zeit  $T$ .

**Kühlschritt:** Setze Gasfluss auf 30 sccm Ar ohne Plasma für Zeit  $T$ .

**Setze und stabilisiere Kapazitäten:** RF-Generator  $C_1 = 47\%$  und  $C_2 = 47\%$ , ICP-Generator  $C_1 = 30\%$  und  $C_2 = 37\%$ .

**Setze und stabilisiere Gasflüsse:** 7,5 sccm  $\text{SF}_6$ , 15 sccm Ar und 22,5 sccm  $\text{O}_2$  bei 12 mTorr.

**Ätzschritt *Etch*:** 100 W RF-Leistung und 700 W ICP-Leistung, Vorspannung bei etwa 195 V. Zünde Plasma für Zeit  $T$ .

- Evakuierung der Prozesskammer, Rezept beendet.

## A.2 Rezepte für die Elektronenstrahlverdampfung

Die Zieldicke entspricht derjenigen kalibrierten Dicke, die das Dickenmessgerät messen muss, um die eigentliche Wunschkicke im jeweiligen Versuch zu erreichen.

### Versuch 1, Vorderseite, Silber + Siliziumdioxid

| Material                   | Silber                           | Siliziumdioxid                   |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Zieldicke                  | 37,5 nm                          | 115 nm                           |
| <i>rise to soak time</i>   | 01:30                            | 00:30                            |
| <i>soak power</i>          | 4 %                              | 3 %                              |
| <i>soak time</i>           | 00:10                            | 01:00                            |
| <i>rise to predeposit</i>  | 01:00                            | 00:20                            |
| <i>predeposit power</i>    | 5 %                              | 6 %                              |
| <i>predeposit time</i>     | 01:30                            | 01:00                            |
| <i>max. power ist rate</i> | 32,1 %                           | 5,5 %                            |
|                            | $1 \text{ \AA s}^{-1}$           | $2 \text{ \AA s}^{-1}$           |
| Druck bei Bedampfung       | $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ | $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ |

### Versuch 1, Rückseite, Silber

| Material                   | Silber                           |
|----------------------------|----------------------------------|
| Zieldicke                  | 150 nm                           |
| <i>rise to soak time</i>   | 01:30                            |
| <i>soak power</i>          | 4 %                              |
| <i>soak time</i>           | 00:10                            |
| <i>rise to predeposit</i>  | 01:00                            |
| <i>predeposit power</i>    | 5 %                              |
| <i>predeposit time</i>     | 01:30                            |
| <i>max. power ist rate</i> | 33,4 %                           |
|                            | $1 \text{ \AA s}^{-1}$           |
| Druck bei Bedampfung       | $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ |

### Versuch 2 & Schottky-Experiment, Gold

| Material                   | Gold                   |
|----------------------------|------------------------|
| <i>rise to soak time</i>   | 01:00                  |
| <i>soak power</i>          | 20 %                   |
| <i>soak time</i>           | 00:10                  |
| <i>rise to predeposit</i>  | 00:20                  |
| <i>predeposit power</i>    | 25 %                   |
| <i>predeposit time</i>     | 00:30                  |
| <i>max. power ist rate</i> | 32,8 %                 |
|                            | $5 \text{ \AA s}^{-1}$ |

|            | Vorders. Nov19-E       | Rücks. Nov19-E           | Nov19-F vor Oxid.      | Nov19-F nach Oxid.     |
|------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Zieldicke  | 22,1 nm                | 100 nm                   | 22,1 nm                | 22,1 nm                |
| Gem. Dicke | 25 nm                  | 111 nm                   | 25 nm                  | 25 nm                  |
| Druck      | $4 \cdot 10^{-6}$ mbar | $8,8 \cdot 10^{-6}$ mbar | $7 \cdot 10^{-6}$ mbar | $1 \cdot 10^{-5}$ mbar |

### Versuch 3, Vorderseite, Siliziumdioxid + Silber

| Material                  | Siliziumdioxid         | Silber                   |
|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| Zieldicke                 | 50 nm                  | 20 nm                    |
| <i>rise to soak time</i>  | 00:30                  | 01:00                    |
| <i>soak power</i>         | 3 %                    | 25 %                     |
| <i>soak time</i>          | 01:00                  | 00:10                    |
| <i>rise to predeposit</i> | 00:20                  | 01:00                    |
| <i>predeposit power</i>   | 6 %                    | 30 %                     |
| <i>predeposit time</i>    | 01:00                  | 01:00                    |
| <i>max. power ist</i>     | 7,1 %                  | 43,8 %                   |
| <i>rate</i>               | $5 \text{ \AA s}^{-1}$ | $2 \text{ \AA s}^{-1}$   |
| Druck                     | $2 \cdot 10^{-6}$ mbar | $1,2 \cdot 10^{-6}$ mbar |

### Versuch 3, Rückseite, Siliziumdioxid + Silber

| Material                  | Siliziumdioxid           | Silber                   |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Zieldicke                 | 50 nm                    | 125 nm                   |
| <i>rise to soak time</i>  | 00:30                    | 01:00                    |
| <i>soak power</i>         | 3 %                      | 25 %                     |
| <i>soak time</i>          | 01:00                    | 00:10                    |
| <i>rise to predeposit</i> | 00:20                    | 01:00                    |
| <i>predeposit power</i>   | 6 %                      | 30 %                     |
| <i>predeposit time</i>    | 01:00                    | 01:00                    |
| <i>max. power ist</i>     | 6 %                      | 43,8 %                   |
| <i>rate</i>               | $5 \text{ \AA s}^{-1}$   | $2 \text{ \AA s}^{-1}$   |
| Druck bei Bedampfung      | $7,5 \cdot 10^{-6}$ mbar | $1,8 \cdot 10^{-6}$ mbar |



## A.3 Daten zu Kapitel 5

### A.3.1 Statistik über zehn SnV<sup>-</sup>-Zentren

#### Vor der thermischen Oxidation

**Tabelle A.1:** Anpassungsergebnisse für die Sättigungsmessungen und  $g^{(2)}$ -Funktionen bei moderaten Laserleistungen  $P \approx 2 \text{ mW}$  und  $P_b = 0 \text{ mW}$ .  $I_{\text{sat}}$ , Median  $I$  und SA  $I$  sind in kcps und  $P_{\text{sat}}$  in mW angegeben.

$P_b = 0 \text{ mW}$

|    | $P_{\text{sat}}$ | $I_{\text{sat}}$ | $g^{(2)}(0)$      | Jitterlimit       | Hintergrundlimit  | Median $I$ | SA $I$ | VarKoef. |
|----|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|--------|----------|
| A  | $5,89 \pm 0,37$  | $294,5 \pm 5,4$  | 0,181             | 0,079             | $0,110 \pm 0,054$ | 88 514     | 1351   | 0,0153   |
| B  | $5,52 \pm 0,37$  | $234,1 \pm 4,5$  | 0,206             | 0,082             | $0,135 \pm 0,048$ | 65 649     | 2447   | 0,0373   |
| D  | $2,43 \pm 0,26$  | $176,2 \pm 3,5$  | 0,245             | 0,091             | $0,170 \pm 0,064$ | 64 855     | 2346   | 0,0362   |
| F  | $5,67 \pm 0,34$  | $307,0 \pm 5,3$  | 0,207             | 0,076             | $0,141 \pm 0,048$ | 74 318     | 2316   | 0,0312   |
| G  | $4,12 \pm 0,28$  | $216,8 \pm 3,6$  | 0,163             | 0,115             | $0,054 \pm 0,084$ | 71 816     | 868    | 0,0121   |
| I  | $3,40 \pm 0,25$  | $239,0 \pm 3,9$  | 0,152             | 0,092             | $0,066 \pm 0,065$ | 86 919     | 1433   | 0,0165   |
| K  | $2,87 \pm 0,33$  | $166,6 \pm 3,9$  | 0,349             | 0,137             | $0,246 \pm 0,064$ | 94 585     | 3221   | 0,0341   |
| S  | $3,0 \pm 0,3$    | $211,9 \pm 4,4$  | 0,172             | 0,091             | $0,089 \pm 0,051$ | 94 261     | 1559   | 0,0165   |
| T  | $4,58 \pm 0,30$  | $199,6 \pm 3,4$  | 0,245             | 0,114             | $0,148 \pm 0,062$ | 77 468     | 1993   | 0,0257   |
| AB | $6,20 \pm 0,33$  | $189,8 \pm 3,1$  | 0,196             | 0,084             | $0,122 \pm 0,059$ | 60 347     | 1068   | 0,0177   |
| MW | $4,4 \pm 0,5$    | $224 \pm 16$     | $0,212 \pm 0,019$ | $0,096 \pm 0,007$ | $0,128 \pm 0,018$ | 77 873     | 1861   | 0,0243   |

$P_b = 2 \text{ mW}$

|    |                 |                  |                   |                   |                   |        |      |        |
|----|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|------|--------|
| A  | $8,42 \pm 0,69$ | $359,2 \pm 10,1$ | 0,283             | 0,123             | $0,182 \pm 0,084$ | 84 938 | 3648 | 0,0430 |
| B  | $5,63 \pm 0,44$ | $227,6 \pm 5,0$  | 0,359             | 0,099             | $0,289 \pm 0,052$ | 71 377 | 4574 | 0,0641 |
| D  | $4,05 \pm 0,41$ | $146,4 \pm 3,6$  | 0,496             | 0,161             | $0,399 \pm 0,060$ | 46 601 | 3601 | 0,0773 |
| F  | $5,62 \pm 0,33$ | $300,8 \pm 5,0$  | 0,29              | 0,087             | $0,223 \pm 0,040$ | 79 361 | 1371 | 0,0173 |
| G  | $5,10 \pm 0,36$ | $208,5 \pm 4,0$  | 0,377             | 0,143             | $0,273 \pm 0,081$ | 61 906 | 2587 | 0,0418 |
| I  | $4,44 \pm 0,35$ | $207,1 \pm 4,2$  | 0,382             | 0,126             | $0,292 \pm 0,091$ | 65 877 | 3528 | 0,0536 |
| K  | $3,82 \pm 0,35$ | $143,6 \pm 3,2$  | 0,503             | 0,154             | $0,413 \pm 0,079$ | 55 594 | 2451 | 0,0441 |
| S  | $4,80 \pm 0,42$ | $216,6 \pm 5,0$  | 0,335             | 0,103             | $0,259 \pm 0,073$ | 73 236 | 1694 | 0,0231 |
| T  | $5,72 \pm 0,37$ | $187,4 \pm 3,6$  | 0,402             | 0,139             | $0,306 \pm 0,071$ | 69 120 | 1373 | 0,0199 |
| AB | $6,00 \pm 0,38$ | $198,9 \pm 3,8$  | 0,31              | 0,087             | $0,244 \pm 0,059$ | 65 081 | 863  | 0,0133 |
| MW | $5,4 \pm 0,4$   | $220 \pm 22$     | $0,374 \pm 0,026$ | $0,122 \pm 0,009$ | $0,288 \pm 0,024$ | 67 309 | 2569 | 0,0397 |

## Nach der thermischen Oxidation

**Tabelle A.2:** Anpassungsergebnisse für die Sättigungsmessungen und  $g^{(2)}$ -Funktionen bei einer grünen Laserleistung von  $P \approx 2 \text{ mW}$  und  $P_b = 0 \text{ mW}$ ,  $2 \text{ mW}$  und  $20 \text{ mW}$ . Für  $P_b = 20 \text{ mW}$  ist keine Auswertung von Jitterlimit und Hintergrundlimit mehr sinnvoll durchführbar, da  $\tau_1$  in die Nähe des Jitters kommt. Für Emitter A sind vor der Oxidation für  $P_b = 2 \text{ mW}$  aufgrund eines Messfehlers keine Daten vorhanden.  $I_{\text{sat}}$ , Median  $I$  und SA  $I$  sind in kcps und  $P_{\text{sat}}$  in mW angegeben.

$P_b = 0 \text{ mW}$

|    | $P_{\text{sat}}$ | $I_{\text{sat}}$ | $g^{(2)}(0)$      | Jitterlimit       | Hintergrundlimit  | Median $I$ | SA $I$ | VarKoeff. |
|----|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|--------|-----------|
| A  | $6,88 \pm 0,80$  | $60,2 \pm 5,0$   | 0,15              | 0,077             | $0,079 \pm 0,042$ | 25 495     | 369    | 0,0145    |
| B  | $3,72 \pm 0,66$  | $15,8 \pm 1,4$   | 0,289             | 0,16              | $0,153 \pm 0,080$ | 13 798     | 335    | 0,0243    |
| D  | $2,99 \pm 0,51$  | $50,7 \pm 3,9$   | 0,118             | 0,074             | $0,047 \pm 0,043$ | 35 141     | 551    | 0,0157    |
| F  | $3,19 \pm 0,28$  | $48,3 \pm 1,9$   | 0,174             | 0,096             | $0,087 \pm 0,043$ | 32 318     | 398    | 0,0123    |
| G  | $3,59 \pm 0,30$  | $64,4 \pm 2,8$   | 0,152             | 0,124             | $0,032 \pm 0,053$ | 45 882     | 449    | 0,0098    |
| I  | $6,10 \pm 0,75$  | $136,7 \pm 11,6$ | 0,145             | 0,09              | $0,060 \pm 0,048$ | 72 391     | 1144   | 0,0158    |
| K  | $4,50 \pm 0,61$  | $93,6 \pm 7,5$   | 0,173             | 0,112             | $0,070 \pm 0,047$ | 55 151     | 757    | 0,0137    |
| S  | $11,08 \pm 2,45$ | $195,0 \pm 38,9$ | 0,124             | 0,071             | $0,057 \pm 0,046$ | 72 762     | 404    | 0,0056    |
| T  | $8,18 \pm 1,33$  | $95,7 \pm 11,5$  | 0,154             | 0,079             | $0,081 \pm 0,044$ | 27 636     | 316    | 0,0114    |
| AB | $4,12 \pm 0,55$  | $36,4 \pm 2,5$   | 0,23              | 0,124             | $0,121 \pm 0,046$ | 21 903     | 383    | 0,0175    |
| MW | $5,6 \pm 1,0$    | $85 \pm 19$      | $0,171 \pm 0,017$ | $0,101 \pm 0,010$ | $0,079 \pm 0,012$ | 40 248     | 511    | 0,0141    |

$P_b = 2 \text{ mW}$

|    |                  |                   |                   |                   |                   |        |     |        |
|----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|-----|--------|
| A  | $6,22 \pm 0,65$  | $98,4 \pm 6,9$    | –                 | –                 | –                 | –      | –   | –      |
| B  | $1,23 \pm 0,32$  | $33,5 \pm 2,3$    | 0,183             | 0,123             | $0,069 \pm 0,064$ | 59 303 | 418 | 0,0070 |
| D  | $2,36 \pm 0,40$  | $67,8 \pm 4,5$    | 0,099             | 0,081             | $0,020 \pm 0,048$ | 68 843 | 722 | 0,0105 |
| F  | $3,72 \pm 0,56$  | $90,9 \pm 7,0$    | 0,157             | 0,084             | $0,080 \pm 0,048$ | 64 016 | 417 | 0,0065 |
| G  | $3,83 \pm 0,43$  | $92,3 \pm 5,6$    | 0,159             | 0,111             | $0,054 \pm 0,055$ | 57 180 | 369 | 0,0065 |
| I  | $7,69 \pm 0,83$  | $199,5 \pm 16,9$  | 0,141             | 0,073             | $0,073 \pm 0,049$ | 87 499 | 438 | 0,0050 |
| K  | $19,02 \pm 4,04$ | $267,5 \pm 63,5$  | 0,138             | 0,074             | $0,068 \pm 0,047$ | 79 547 | 564 | 0,0071 |
| S  | $28,81 \pm 8,99$ | $395,4 \pm 160,9$ | 0,149             | 0,065             | $0,090 \pm 0,047$ | 67 205 | 650 | 0,0097 |
| T  | $10,61 \pm 0,95$ | $152,6 \pm 11,4$  | 0,123             | 0,080             | $0,046 \pm 0,046$ | 45 446 | 389 | 0,0086 |
| AB | $1,31 \pm 0,20$  | $52,5 \pm 0,9$    | 0,163             | 0,092             | $0,079 \pm 0,046$ | 42 531 | 436 | 0,0102 |
| MW | $8,5 \pm 3,0$    | $145 \pm 38$      | $0,146 \pm 0,009$ | $0,080 \pm 0,007$ | $0,064 \pm 0,008$ | 63 507 | 489 | 0,0079 |

$P_b = 20 \text{ mW}$

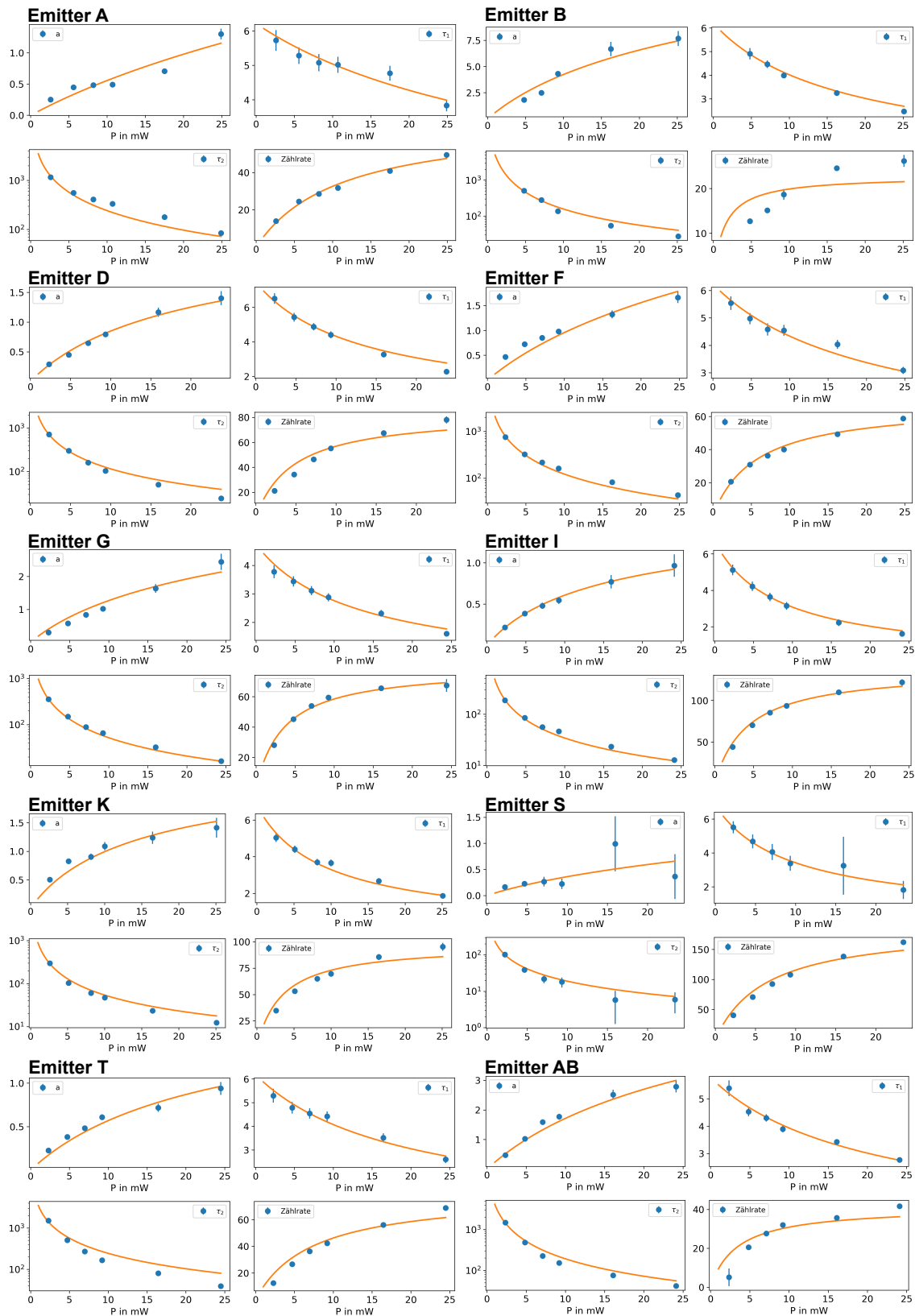
|    |                   |                   |                   |  |  |  |  |  |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|--|--|--|
| A  | $18,03 \pm 4,00$  | $224,7 \pm 54,7$  | 0,211             |  |  |  |  |  |
| B  | $6,64 \pm 1,51$   | $86,8 \pm 13,6$   | 0,158             |  |  |  |  |  |
| D  | $5,72 \pm 0,99$   | $125,1 \pm 13,9$  | 0,186             |  |  |  |  |  |
| F  | $16,17 \pm 2,94$  | $222,3 \pm 42,6$  | 0,188             |  |  |  |  |  |
| G  | $10,06 \pm 1,28$  | $174,8 \pm 19,5$  | 0,192             |  |  |  |  |  |
| I  | $17,85 \pm 2,87$  | $336,2 \pm 60,7$  | 0,21              |  |  |  |  |  |
| K  | $27,95 \pm 5,54$  | $358,3 \pm 90,6$  | 0,192             |  |  |  |  |  |
| S  | $30,00 \pm 13,86$ | $339,2 \pm 205,5$ | 0,227             |  |  |  |  |  |
| T  | $12,69 \pm 1,35$  | $167,0 \pm 16,2$  | 0,187             |  |  |  |  |  |
| AB | $8,93 \pm 0,27$   | $161,1 \pm 1,7$   | 0,184             |  |  |  |  |  |
| MW | $15,4 \pm 2,8$    | $220 \pm 32$      | $0,194 \pm 0,006$ |  |  |  |  |  |

### A.3.2 Photophysik nach der thermischen Oxidation

**Tabelle A.3:** Anpassungsergebnisse für  $P_b = 0$  mW.  $r_{21}^0$ ,  $r_{13}^0$  und  $r_{23}^0$  sind in MHz/mW angegeben und  $\tau$  in ns.  $\tau = r_{31}^{-1}$  wurde aus TCSPC-Messungen ermittelt, alle weiteren Parameter aus Anpassungen des Ratengleichungsmodells.

| Emitter | $\tau$ | $r_{21}^0$ | $r_{13}^0$ | $r_{32}^0$ | $\eta \cdot \chi$ | $n_{3,\text{sat}}$ |
|---------|--------|------------|------------|------------|-------------------|--------------------|
| A       | 6,216  | 0,26759    | 2,90444    | 0,98546    | 0,00214           | 0,19912            |
| B       | 6,2    | 0,12384    | 7,63       | 1,66       | 0,00197           | 0,06839            |
| D       | 7,461  | 0,47616    | 9,11193    | 0,96546    | 0,00192           | 0,31913            |
| F       | 6,243  | 0,42587    | 5,9379     | 1,49597    | 0,00202           | 0,20988            |
| G       | 4,746  | 0,87062    | 13,36877   | 2,76127    | 0,00165           | 0,22841            |
| I       | 6,709  | 1,88431    | 16,71314   | 1,9048     | 0,00196           | 0,47062            |
| K       | 6,807  | 0,95545    | 14,72472   | 1,77603    | 0,00197           | 0,33563            |
| S       | 6,82   | 4,08069    | 13,46734   | 2,2488     | 0,00221           | 0,58205            |
| T       | 6,181  | 0,26349    | 8,07307    | 0,44311    | 0,00135           | 0,36542            |
| AB      | 5,783  | 0,19443    | 7,31369    | 1,12568    | 0,00166           | 0,14402            |
| Median  | 5,783  | 0,451      | 8,59       | 1,58       | 0,001 96          | 0,27               |

Abbildung A.1: Anpassungen der Parameter  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $I$  in Abhängigkeit von  $P$  für  $P_b = 0$  mW für die einzelnen Emittor.



**Tabelle A.4:** Anpassungsergebnisse für  $P_b > 0$  mW.  $r_{21}^b$  ist in MHz,  $r_{21}^0$ ,  $r_{13}^0$  und  $r_{23}^0$  in MHz/mW und  $\tau$  in ns angegeben. Für Emittter A lagen keine ausreichenden Messdaten vor.

$$P_b = (2,0 \pm 0,3) \text{ mW}$$

| Emittter | $r_{21}^b$ | $r_{21}^0$ | $r_{13}^0$ | $r_{32}^0$ | $\eta \cdot \chi$ | $n_{3,\text{sat}}$ | $n_{3,\text{max}}$ |
|----------|------------|------------|------------|------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| A        | –          | –          | –          | –          | –                 | –                  | –                  |
| B        | 3,60016    | 1,55867    | 17,96564   | 4,64192    | 0,00179           | 0,23604            | 0,23861            |
| D        | 2,14896    | 1,48462    | 17,2       | 1,7089     | 0,00173           | 0,44436            | 0,44436            |
| F        | 4,52678    | 2,02056    | 14,0282    | 3,34677    | 0,00182           | 0,34543            | 0,34543            |
| G        | 2,10423    | 1,06953    | 15,21118   | 1,8831     | 0,00138           | 0,34668            | 0,34668            |
| I        | 0,001      | 4,61931    | 18,9191    | 1,97164    | 0,0018            | 0,65315            | 0,65315            |
| K        | 0,001      | 2,90465    | 16,82484   | 1,73302    | 0,00188           | 0,58836            | 0,58836            |
| S        | 0,001      | 7,96014    | 22,74516   | 1,25082    | 0,00147           | 0,825              | 0,825              |
| T        | 0,001      | 1,01368    | 11,47724   | 1,22491    | 0,00147           | 0,43194            | 0,43194            |
| AB       | 1,57796    | 1,00304    | 12,75113   | 2,3814     | 0,00141           | 0,28082            | 0,28082            |
| Median   | 1,58       | 1,56       | 16,8       | 1,88       | 0,00173           | 0,43               | 0,43               |

$$P_b = (9,3 \pm 1,4) \text{ mW}$$

|        |          |          |          |         |         |         |         |
|--------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| A      | 18,77806 | 1,1115   | 10,95669 | 1,32    | 0,00163 | 0,43326 | 0,59494 |
| B      | 34,36761 | 1,61926  | 21,66309 | 3,28159 | 0,00168 | 0,31466 | 0,59013 |
| D      | 28,10624 | 1,47442  | 18,1437  | 1,47463 | 0,00166 | 0,48044 | 0,69066 |
| F      | 36,27202 | 0,80059  | 9,36788  | 1,55594 | 0,00177 | 0,32158 | 0,5927  |
| G      | 7,50016  | 2,2034   | 26,46369 | 1,10588 | 0,001   | 0,6478  | 0,66628 |
| I      | 44,55    | 3,90369  | 13,58557 | 0,43929 | 0,00176 | 0,87346 | 0,87361 |
| K      | 0,001    | 11,67019 | 15,59253 | 0,54597 | 0,00163 | 0,92439 | 0,92439 |
| S      | 48,9103  | 0,001    | 24,57339 | 0,05174 | 0,00114 | 0,01896 | 0,94859 |
| T      | 0,001    | 2,30821  | 15,75369 | 1,14898 | 0,00128 | 0,63665 | 0,63665 |
| AB     | 15,42055 | 0,79332  | 12,15762 | 2,07456 | 0,00154 | 0,26415 | 0,50021 |
| Median | 23,4     | 1,55     | 15,7     | 1,23    | 0,00163 | 0,46    | 0,65    |

$$P_b = (21 \pm 3) \text{ mW}$$

|        |          |         |          |         |         |         |         |
|--------|----------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|
| A      | 55,16773 | 1,17555 | 9,17873  | 1,46704 | 0,00162 | 0,41532 | 0,69444 |
| B      | 65,44589 | 1,99689 | 23,69296 | 2,12122 | 0,00158 | 0,46473 | 0,77843 |
| D      | 74,48106 | 0,39505 | 17,10454 | 0,88454 | 0,00156 | 0,30388 | 0,8454  |
| F      | 87,65335 | 2,49701 | 20,22077 | 0,99927 | 0,00126 | 0,68984 | 0,85483 |
| G      | 13,46872 | 1,95662 | 23,94564 | 0,67217 | 0,001   | 0,72907 | 0,79592 |
| I      | 8,321    | 0,26232 | 15,96271 | 0,001   | 0,00174 | 0,99614 | 0,99614 |
| K      | 9,34232  | 0,14163 | 23,1756  | 0,001   | 0,00125 | 0,99295 | 0,99321 |
| S      | 8,12317  | 0,31651 | 26,3421  | 0,001   | 0,00101 | 0,99681 | 0,99681 |
| T      | 2,92879  | 1,01983 | 26,45209 | 0,15215 | 0,001   | 0,86584 | 0,8693  |
| AB     | 0,001    | 3,87072 | 13,94263 | 2,47611 | 0,00152 | 0,55027 | 0,55027 |
| Median | 11,4     | 1,10    | 21,7     | 0,78    | 0,00139 | 0,71    | 0,85    |

Abbildung A.2: Anpassungen der Parameter  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $I$  in Abhängigkeit von  $P$  für  $P_b = (2,0 \pm 0,3)\text{mW}$  für die einzelnen Emittor.

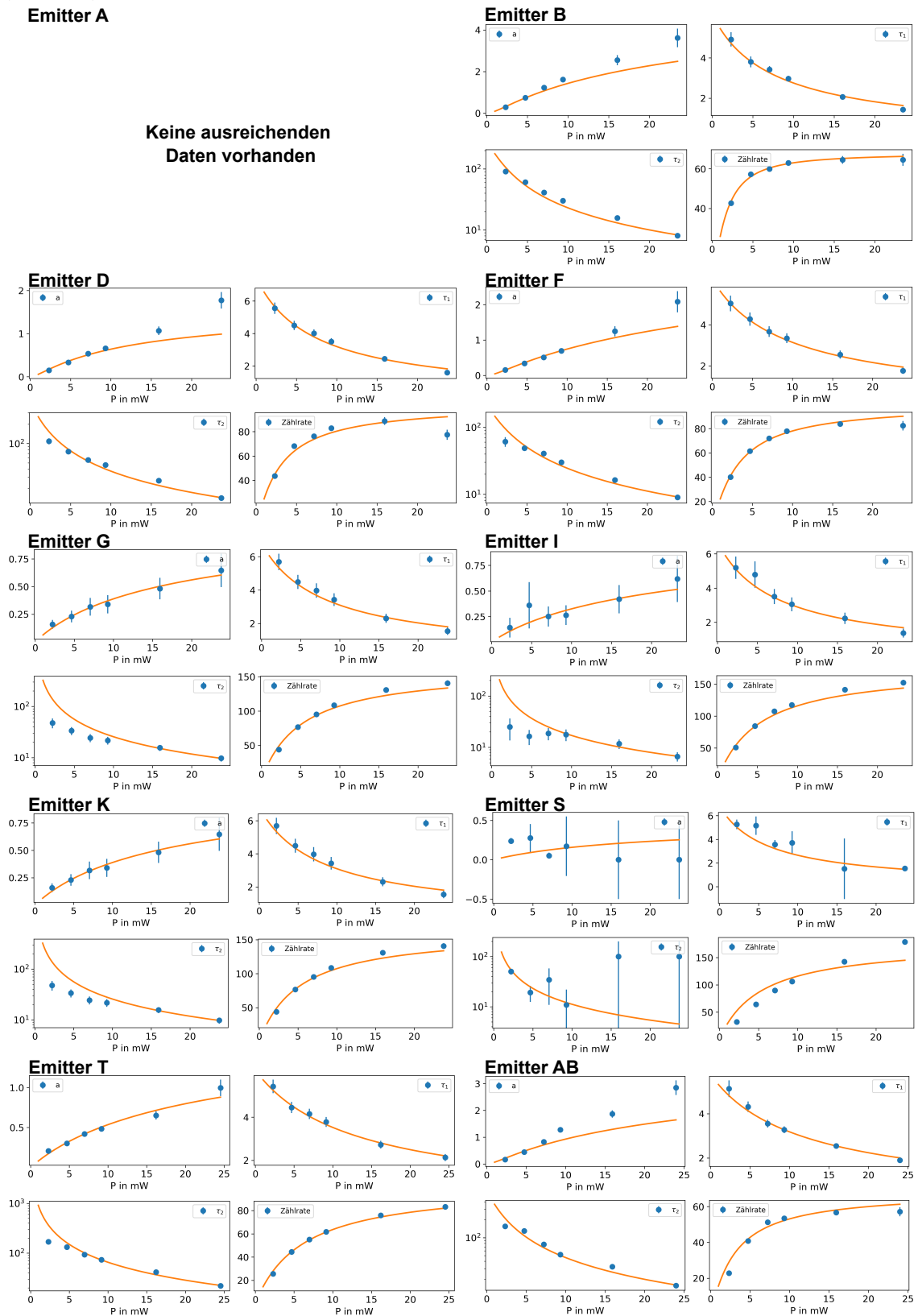


Abbildung A.3: Anpassungen der Parameter  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $I$  in Abhängigkeit von  $P$  für  $P_b = (9,3 \pm 1,4)$  mW für die einzelnen Emittter.

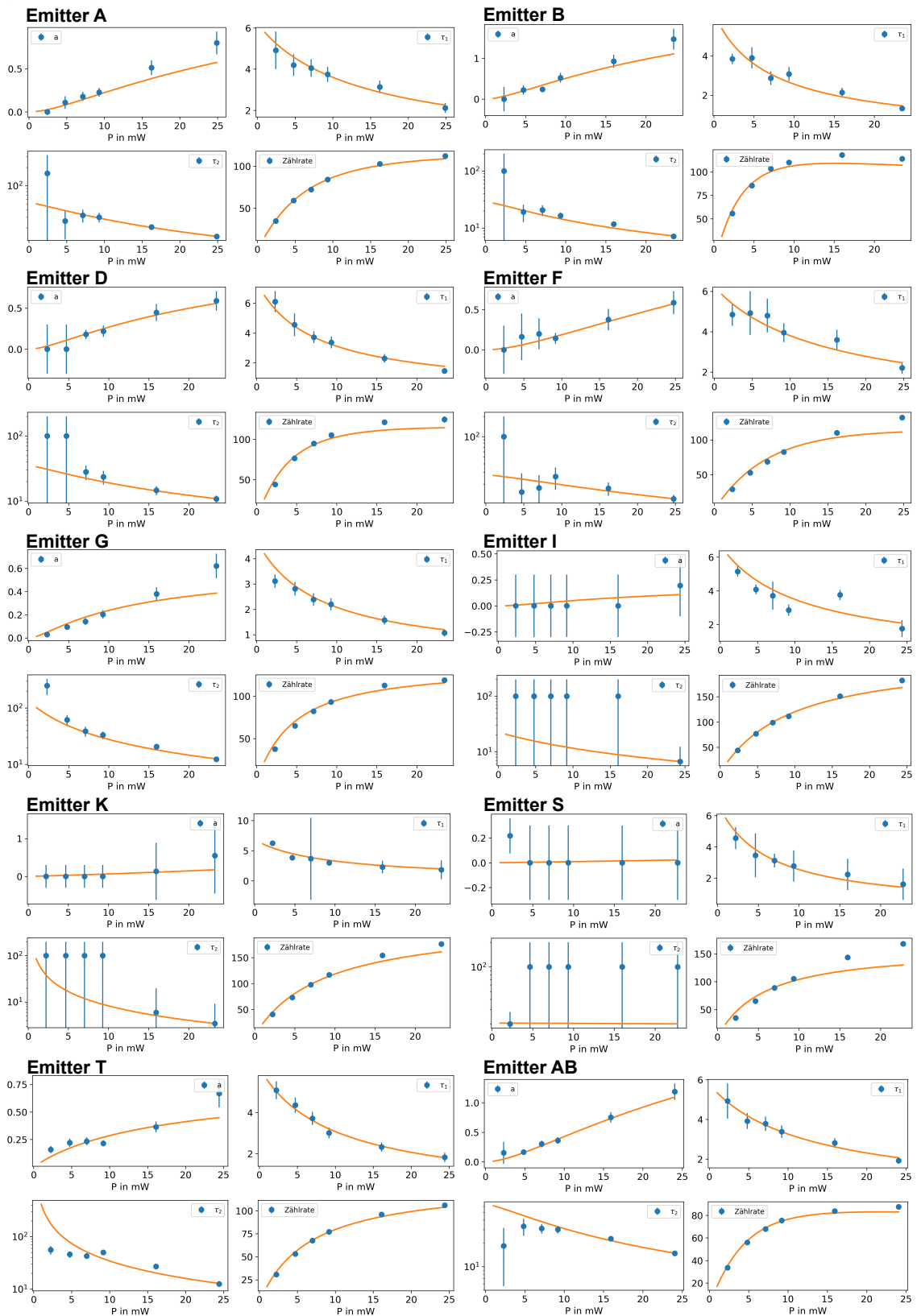
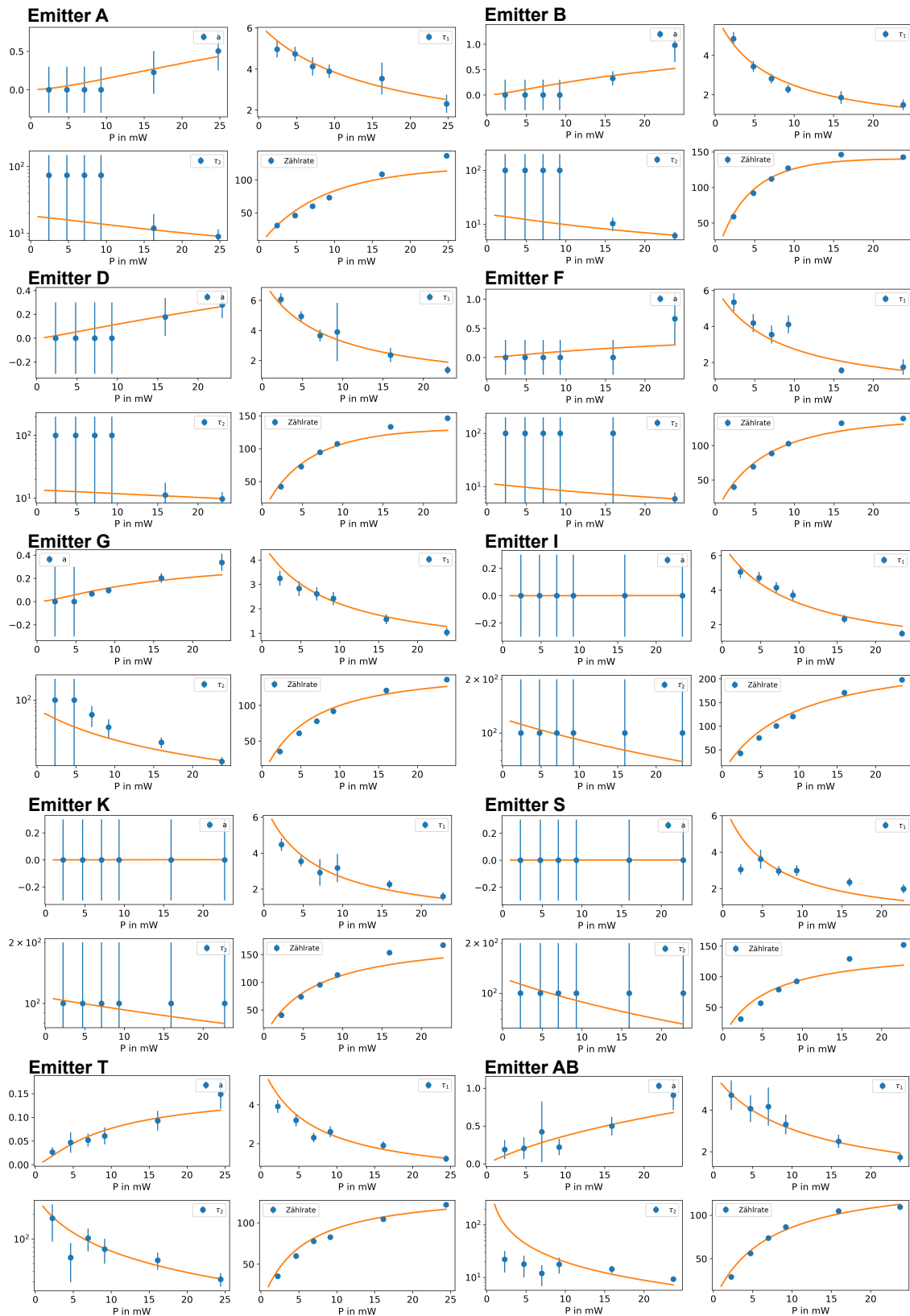


Abbildung A.4: Anpassungen der Parameter  $a$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $I$  in Abhängigkeit von  $P$  für  $P_b = (21 \pm 3)$  mW für die einzelnen Emittor.





## **A.4 Daten zu Kapitel 6**

### **A.4.1 Versuch 1**

Die Daten zu diesem Versuch sind öffentlich verfügbar hinterlegt [403].



# Publikationen

Richard Nelz, Philipp Fuchs, Oliver Opaluch, Selda Sonusen, Natalia Savenko, Vitali Podgursky und Elke Neu, „*Color center fluorescence and spin manipulation in single crystal, pyramidal diamond tips*“, Appl. Phys. Lett. **109**, 193105 (2016)

Philipp Fuchs, Michel Challier und Elke Neu, „*Optimized single-crystal diamond scanning probes for high sensitivity magnetometry*“, New J. Phys. **20**, 125001 (2018) - Special Issue: *Focus on Nanoscale Quantum Optics*

Johannes Görlitz, Dennis Herrmann, Gergő Thiering, Philipp Fuchs, Morgane Gandil, Takayuki Iwasaki, Takashi Taniguchi, Michael Kieschnick, Jan Meijer, Mutsuko Hatano, Adam Gali und Christoph Becher, „*Spectroscopic investigations of negatively charged tin-vacancy centres in diamond*“, New J. Phys. **22**, 013048 (2020)

Philipp Fuchs, Thomas Jung, Michael Kieschnick, Jan Meijer und Christoph Becher, „*A cavity-based optical antenna for color centers in diamond*“, APL Photonics **6**, 086102 (2021) - Special Issue: *Integrated Quantum Photonics*, Selected as Editor's Pick, August 2021.

Stefan Kück, Marco López, Helmuth Hofer, Hristina Georgieva, Justus Christinck, Beatrice Rodiek, Geiland Porrovecchio, Marek Šmid, Stephan Götzinger, Christoph Becher, Philipp Fuchs, Pietro Lombardi, Costanza Toninelli, Marco Trapuzzano, Maja Colautti, Giancarlo Margheri, Ivo Pietro Degiovanni, Paolo Traina, Sven Rodt und Stephan Reitzenstein, „*Single photon sources for quantum radiometry: a brief review about the current state-of-the-art*“, Appl. Phys. B **128**, 28 (2022)

Johannes Görlitz, Dennis Herrmann, Philipp Fuchs, Takayuki Iwasaki, Takashi Taniguchi, Detlef Rogalla, David Hardeman, Pierre-Olivier Colard, Matthew Markham, Mutsuko Hatano und Christoph Becher, „*Coherence of a charge stabilised tin-vacancy spin in diamond*“, npj Quantum Inf **8**, 45 (2022)



# Danksagung

Am 20.08.2012, also vor knapp zehn Jahren, hat mich Prof. Dr. Christoph Becher mündlich über den Inhalt der Vorlesung Experimentalphysik IIIa/IIIb geprüft. Dafür, dass er in dieser Prüfung die Thermodynamik zugunsten der Atomphysik vernachlässigt hat, möchte ich ihm danken - sonst hätte ich jetzt vielleicht keinen Anlass, diese Zeilen zu schreiben. Die Prüfung war sehr fair und hat mich motiviert, das Physikstudium trotz einiger durchwachsener Klausurergebnisse durchzuziehen. In den folgenden zehn Jahren habe ich meine Bachelor-, Master- und letztlich auch meine Doktorarbeit bei Christoph geschrieben. Obwohl Saarländer ja dafür bekannt sind, gerne im Saarland zu bleiben, wäre ich nicht bei Christoph geblieben, wenn es nicht auch einfach gepasst hätte. Eine etwaige Reiselust über die Grenzen des Auenlandes Saarlandes hinaus wurde nicht zuletzt durch die unzähligen Möglichkeiten gestillt, Christoph bei Projektmeetings überall in Europa (mal mehr mal weniger freiwillig) vertreten und meine Arbeit bei diversen Gelegenheiten der wissenschaftlichen Gemeinschaft vorstellen zu dürfen. Dazu kommt die Möglichkeit, nahezu frei forschen zu können und dabei zumeist auch moralische und finanzielle Rückendeckung zu bekommen - ein Privileg, das man erst einmal bei einer anderen Gruppe finden muss.

Für die vergangenen zehn Jahre möchte ich Dir, Christoph, daher herzlich danken!

Ein zweiter großer Dank geht an Prof. Dr. David Hunger für die Erstellung des Zweitgutachtens meiner Dissertation und an Jun.-Prof. Dr. Elke Neu-Ruffing als wissenschaftliche Begleiterin für die jederzeit offene Tür.

Wenn die Katze aus dem Haus ist, tanzen die Mäuse auf dem Tisch! In den vergangenen zehn Jahren habe ich mit vielen Kollegen nicht nur an meiner Promotion arbeiten, sondern auch lachen, zocken, grillen, wandern und T-Shirts auf Messen abstauben dürfen. Ein besonderer Dank geht dabei an Dr. Richard Nelz. Von unserer gepflegten Hassliebe, die sich in einem regelmäßigen Ausdruck kreativer gegenseitiger Verachtung geäußert hat, habe ich des Öfteren auch profitieren dürfen (*How to - Abgabe Bachelorarbeit*). Ich danke auch Tobias Bauer aka Tobse<sup>©</sup>, nicht nur für das sorgsame Korrekturlesen großer Teile meiner Dissertation, sondern auch für die teilweise Finanzierung meines Lebensunterhalts durch den fleißigen Konsum meiner bereitgestellten Süßigkeiten; Marcel Schmidt für seine Fähigkeit, andere durch regelmäßige Selbstverstümmelung zu unterhalten; David Groß für seinen unermüdlichen Drang, uns alle möglichst oft von der Physik abzulenken; Dr. Sarah Lindner für das Sammeln des Mensainventars und die lange Zeit als gemütliche Schreibtischnachbarin und Plaudertasche; Dr. Alexander Bommer und Robert Morsch für die lieblichen Gesänge unseres inoffiziellen Arbeitsgruppen-Chores; Dr. Matthias Bock für seinen Enthusiasmus, sowohl im Labor als auch beim Entfernen von Raufasertapete; Dr. Benjamin Kambs für die jahrelange Verwaltung der

Quelle der ewigen Jugend (Kaffeemaschine) und die Erkenntnis, dass Perfektionismus auch bei 6400 % Zoom nicht aufhört; Johannes Görlitz für viele Diskussionen über das SnV-Zentrum, bei denen ich lernen konnte, eine "verstehende" Mimik bei eigentlich völliger Ahnungslosigkeit aufzulegen; und allen anderen Kollegen und Mitstreitern, die ich jetzt nicht explizit erwähnt habe, die aber auch immer für eine gemütliche Atmosphäre gesorgt haben!

Nicht zu vergessen sind meine Betreuer Dr. Andreas Lenhard und Dr. Mareike Stolze während der Bachelorarbeit und Dr. Thomas Jung während der Masterarbeit, die den Grundstein für meine Promotion gelegt haben. Umgekehrt danke ich Nivethika Komathinathan und Lea Balzert, die mir als Betreuer ihrer Bachelor- und Masterarbeit vertraut haben.

Wer diese Arbeit gelesen hat, der merkt schnell, dass ich in ziemlich allen Bereichen arbeiten musste durfte, die die Forschung an Farbzentren in Diamant hergibt: Theorie, Simulation, Fabrikation und Experiment. Insbesondere die Fabrikation wäre ohne die Hilfe einer Vielzahl von Menschen nicht möglich gewesen. An erster Stelle ist hier das Team des Nano Structuring Center der TU Kaiserslautern zu nennen, namentlich Dr. Sandra Wolff, Dr. Bert Lägel, Dr. Thomas Löber, Alexander Frick und Christian Dautermann. Ebenfalls seit fast zehn Jahren bin ich regelmäßig bei euch im Reinraum zu Gast. Sei es Lithografie, (Rasterkraft)mikroskopie, Waferbonding, Sputtern, Evaporieren, Ellipsometrie, und und und - wann immer ich eine Frage oder ein Problem hatte, habt ihr mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Ohne euer Vertrauen („Du machst dann später das Licht aus, wenn du fertig bist?“) und den fast immer einsatzbereiten Reinraum wären viele Experimente sowohl in meiner Bachelor- und Masterarbeit als auch während der Promotion nicht möglich gewesen. Dafür ein ganz großes Dankeschön!

Ein weiterer Dank geht an Dr. Michael Kieschnick und die AG von Prof. Dr. Jan Meijer für die jederzeit kurzfristig möglichen Termine zur Ionenimplantation und das kurzweilige Rahmenprogramm.

Ein großer Dank geht auch an Dr. Christoph Pauly. Wann immer eine Probe in Fluoreszenz oder im Lichtmikroskop merkwürdig aussieht, geht Frau oder Mann zu Christoph Pauly. Alle REM-Bilder in dieser Arbeit wurden von ihm aufgenommen - dafür ein großes Dankeschön! Ein weiterer großer Dank geht an Oliver Opaluch. Nachdem die ICP lange mehr schlecht als recht funktioniert hat und ich dem Exitus oftmals sehr nahe war, hast du die ICP endlich wieder brauchbar gemacht und damit auch zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. An dieser Stelle sei auch Susanne Selzer und Dr. Réne Hensel gedankt, die sich stets bemüht haben, diese suizidgefährdete Ätzanlage am Leben zu halten. Abschließen danke ich auch Karin Kretsch, die das Chemielabor im dritten Stock am Laufen hält.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die mich schon immer einfach machen gelassen haben (möglicherweise hatten sie auch keine andere Wahl), auch wenn es dann doch sechs Jahre Promotion wurden.

Meiner Frau Anna gebührt mein letzter und größter Dank. Auch dafür, dass sie mir letztlich verziehen hat, dass ich sie im Praktikum damals wegen zu schlechter Vorbereitung schnell wieder nach Hause geschickt habe.