

Ni/Si-basierte Farbzentren in Diamant als Einzelphotonenquellen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
– Physik und Mechatronik –
der Universität des Saarlandes

von

David Steinmetz

Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums: 16.08.2011

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Helmut Seidel

Mitglieder des Prüfungsausschusses: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christian Wagner

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christoph Becher

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Gregor Jung

Dr.-Ing. Andreas Tschöpe

Zusammenfassung

In dieser Dissertation werden Untersuchungen an einzelnen Ni/Si-Farbzentren in Diamant vorgestellt. Bei diesen Systemen handelt es sich um vielversprechende Kandidaten für Einzelphotonenquellen, da sie schmale Emissionslinien im nahinfraroten Spektralbereich und hohe Photonenemissionsraten aufweisen. Die Zentren wurden über die Implantation von Ni- und Si-Ionen in Diamantproben zweier verschiedener Morphologien hergestellt und mit einem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Konfokalmikroskop untersucht. Dieses ermöglicht den Einsatz verschiedener Laser zur optischen Anregung; zur Untersuchung der Fluoreszenz können ein Gitterspektrometer und ein Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss verwendet werden. Die besten Emissionseigenschaften wurden mit Ni/Si-Zentren in einkristallinen Nanodiamanten auf Iridium erreicht: Es konnte eine Sättigungszählrate von knapp 1 MHz mit einer Bandbreite von 2,3 nm bei einer Wellenlänge von 767,7 nm erzielt werden. Weitere Untersuchungen unter kontinuierlicher Anregung legen ein Schema mit drei Energieniveaus und einem sättigenden Deshelving als Modell zur Beschreibung der Dynamik einzelner Ni/Si-Zentren nahe. Ferner wurde über eine gepulste Anregung die getriggerte Erzeugung einzelner Photonen mit einer Rate von ca. 90 kHz demonstriert. Mit Hilfe von spektroskopischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde abschließend der Einfluss spektraler Diffusion und lokaler Schwingungen auf die Emissionslinienbreite nachgewiesen.

Abstract

In this thesis, investigations on single Ni/Si color centers in diamond are presented. These systems are promising candidates for single photon sources because of their narrow emission lines in the near infrared spectral range and their high photon emission rates. The Ni/Si centers were created via implantation of Ni and Si ions into diamond samples of two different morphologies. The investigations of the emitters were performed using a confocal microscope that was constructed as part of this thesis. It enables the usage of different lasers for the optical excitation; the fluorescence can be analyzed by a grating spectrometer or a Hanbury Brown - Twiss interferometer. The best results were obtained with Ni/Si centers in single crystalline nanodiamonds on an iridium substrate: A saturation count rate of nearly 1 MHz with a spectral bandwidth of about 2.3 nm at an emission wavelength of 767.7 nm was achieved. Further investigations under continuous excitation suggest a model of three energy levels and a saturating deshelling process to describe the dynamics of the Ni/Si centers. The triggered creation of single photons with a rate of about 90 kHz was demonstrated via pulsed excitation. Spectroscopic investigations at different temperatures show the influence of spectral diffusion and local modes on the width of the Ni/Si centers' emission lines.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter | 7 |
| 2.1 | Die Intensitätsautokorrelationsfunktion | 7 |
| 2.2 | Klassisches Licht | 7 |
| 2.3 | Die Korrelationsfunktion für nichtklassisches Licht | 9 |
| 2.3.1 | Der quantenmechanische harmonische Oszillator | 10 |
| 2.3.2 | Die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes | 11 |
| 2.3.3 | Die Wechselwirkung mit einem einzelnen Zweiniveausystem | 11 |
| 2.3.4 | Die Ratengleichungen eines Zweiniveausystems | 14 |
| 2.3.5 | Die Berücksichtigung der Ratengleichungen | 15 |
| 2.3.6 | Eigenschaften der Korrelationsfunktion im nichtklassischen Fall | 16 |
| 2.4 | Das Dreiniveausystem | 17 |
| 2.4.1 | Das Deshelving | 19 |
| 2.5 | Das Sättigungsverhalten von Einzelphotonenemittern | 21 |
| 2.6 | Die experimentelle Bestimmung der Raten der verschiedenen Modelle | 22 |
| 3 | Farbzentren in Diamant | 27 |
| 3.1 | Diamant | 27 |
| 3.1.1 | Atomare Struktur | 27 |
| 3.1.2 | Optische Eigenschaften | 28 |
| 3.1.3 | Klassifizierung von Diamant | 28 |
| 3.2 | Farbzentren | 32 |
| 3.3 | Herstellung von Farbzentren in Diamant | 39 |
| 3.3.1 | CVD-Wachstum | 39 |
| 3.3.2 | Ionenimplantation | 40 |
| 4 | Der Messaufbau | 43 |
| 4.1 | Das konfokale Mikroskop | 43 |
| 4.1.1 | Das theoretische Auflösungsvermögen | 44 |
| 4.1.2 | Der Aufbau des konfokalen Mikroskops | 48 |
| 4.1.3 | Das Auflösungsvermögen unseres Mikroskops | 52 |
| 4.1.4 | Die Detektionseffizienz | 53 |
| 4.2 | Das Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss | 54 |
| 4.2.1 | Unsere Realisierung eines HBT-Aufbaus | 56 |
| 4.3 | Die Auswertung der Korrelationsmessungen | 58 |
| 4.3.1 | Die Normierung | 58 |

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.2 | Die Berücksichtigung systematischer Messfehler | 59 |
| 5 | Die Herstellung von Ni/Si-Zentren mittels Ionenimplantation | 63 |
| 5.1 | Koimplantation – Die Zusammensetzung der Farbzentren | 63 |
| 5.2 | Die Optimierung der Fluenzen | 64 |
| 5.3 | Die Auswirkungen verschiedener Implantationsenergien | 67 |
| 5.4 | Die Auswirkungen verschiedener Substrate | 69 |
| 5.5 | Zusammenfassung | 70 |
| 6 | Die Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren | 73 |
| 6.1 | Ni/Si-Farbzentren in einkristallinen Diamanten | 73 |
| 6.1.1 | Ein blinkendes Ni/Si-Zentrum | 78 |
| 6.1.2 | Offene Fragen und Probleme bei Ni/Si-Zentren in Einkristallen | 81 |
| 6.2 | Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur . . | 82 |
| 6.2.1 | Herstellung und Morphologie | 83 |
| 6.2.2 | Einzelne Ni/Si-Zentren in Nanokristallen | 86 |
| 6.2.3 | Erklärungen für die veränderten Sättigungsparameter | 88 |
| 6.2.4 | Korrelationsmessungen | 93 |
| 6.2.5 | Untersuchung des Blinkens | 97 |
| 6.2.6 | Charakterisierung eines weiteren Ni/Si-Zentrums | 99 |
| 6.3 | Die gepulste Anregung einzelner Ni/Si-Zentren | 104 |
| 6.3.1 | Die Lebensdauer des angeregten Zustandes | 105 |
| 6.3.2 | Die Effizienz der Emission einzelner Photonen | 107 |
| 6.3.3 | Die Dynamik bei der gepulsten Anregung | 108 |
| 6.4 | Einzelne Ni/Si-Zentren bei tiefen Temperaturen | 112 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 117 |
| | Anhang | 121 |
| | Literaturverzeichnis | 131 |
| | Publikationen | 143 |

1 Einleitung

Die Beschreibung von Licht durch einzelne Energiequanten geht auf Arbeiten von Max Planck aus dem Jahr 1900 und Albert Einstein aus dem Jahr 1905 zurück. So schloss Einstein unter anderem aus dem von Planck formulierten Gesetz für die spektrale Verteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers (vgl. [1]), „daß die Energie des Lichtes diskontinuierlich im Raume verteilt sei“ [2]. Der Begriff des „Photons“ für eine Anregung des quantisierten elektromagnetischen Feldes wurde 1926 von Gilbert. N. Lewis eingeführt [3].

Die Erforschung dieser „Lichtteilchen“ übt seitdem eine große Faszination aus. So wurden die ersten einzelnen Photonen von J. F. Clauser im Jahr 1974 über einen Kaskadenübergang von Calciumatomen erzeugt [4]. Seitdem wurden einige grundlegende Experimente mit einzelnen Photonen durchgeführt: Als Beispiele seien die Selbstinterferenz eines einzelnen Photons in einem Mach-Zehnder-Interferometer (P. Grangier, G. Roger und A. Aspect, 1986 [5]) und die Interferenz zweier Photonen an einem Strahlteiler (C. K. Hong, Z. Y. Ou und L. Mandel, 1987 [6]) genannt.

Anwendungen einzelner Photonen und Anforderungen an ihre Quellen

Es existieren allerdings auch sehr anwendungsbezogene Einsatzmöglichkeiten für einzelne Photonen. Eine davon ist die sog. *Quantenkryptographie*. Darunter versteht man die Verschlüsselung von Informationen unter Ausnutzung quantenmechanischer Effekte. Sie basiert auf dem Austausch des zur Chiffrierung und Dechiffrierung geheimer Informationen verwendeten Schlüssels mit einzelnen Quantensystemen als Informationsträger. Ein entsprechendes Schema, das auf einzelnen Photonen basiert, das sog. *BB84-Protokoll*, wurde im Jahr 1984 von Bennet und Brassard vorgestellt [7]. Als eigentliche Informationseinheit wird dabei die Polarisationsrichtung von Photonen verwendet, die über einen sog. *Quantenkanal* von Sender zu Empfänger geschickt werden. Dabei stehen zwei Basen zur Verfügung, die um 45° gegeneinander verkippt sind; Sender und Empfänger wählen für jedes einzelne Photon zufällig und unabhängig voneinander eine dieser Basen aus. Im Anschluss an die Übertragung werden nur diejenigen Photonen weiter berücksichtigt, für die Sender und Empfänger vorher zufällig die gleiche Basis gewählt haben. Für einen Teil dieser Photonen wird die vom Sender eingestellte mit der vom Empfänger detektierten Polarisationsrichtung verglichen. Der Versuch eines Lauschangriffs kann über eine erhöhte Fehlerrate bei diesen Polarisationsmessungen bewiesen werden. Dem liegt die zufällige Wahl der Basis und das sog. *No-Cloning-Theorem* zugrunde, nach dem es aufgrund des quantenmechanischen Messprozesses nicht möglich ist, den Zustand eines einzelnen Quantensystems exakt auf ein anderes zu übertragen, ohne seinen ursprünglichen Zustand zu verän-

1 Einleitung

dern [8]. Zeigt sich, dass die Übertragung abhörfrei stattgefunden hat, so können die Polarisationsrichtungen der übrigen übertragenen Photonen als geheimer Schlüssel verwendet werden. Das vorgestellte Protokoll kann einen Abhörversuch also nicht verhindern, es ermöglicht für ein ideales, verlustfreies System jedoch eine 100-prozentige Sicherheit bezüglich der Frage, ob der Schlüsselaustausch abhörfrei erfolgt ist.

Für eine höchst mögliche Sicherheit bei einer möglichst hohen Übertragungsrate ist die Verwendung „echter“ Einzelphotonen ideal: Laserpulse beispielsweise können zwar soweit abgeschwächt werden, dass jeder Puls im Mittel nur ein Photon enthält, wegen der zu Grunde liegenden Poisson-Statistik existieren dann jedoch immer noch einzelne Pulse, die zwei oder mehr Photonen enthalten (vgl. beispielsweise [9]). Diese Pulse stellen ein Sicherheitsrisiko dar, da es theoretisch möglich ist, eines der darin enthaltenen Photonen mit einem Strahlteiler abzufangen, ohne dass es von Sender und Empfänger bemerkt wird [10]. Zur Erhöhung der Übertragungssicherheit bei der Benutzung von Laserpulsen existieren inzwischen verschiedene Verfahren [11] – als Beispiel sei das sog. *Decoy-State-Protocol* genannt [12, 13]. Bei einer gegebenen Verlustrate im Quantenkanal ermöglichen ideale Einzelphotonenquellen jedoch immer höhere sichere Übertragungsraten, als sie mit Laserpulsen erreicht werden können [11]. Die Quantenkryptographie mit Einzelphotonenquellen wurde im Jahr 2002 demonstriert: Beveratos et al. verwendeten einzelne NV-Zentren in Diamant [14] während Waks et al. einzelne Quantenpunkte benutzten [15].

Neben der Quantenkryptographie existieren inzwischen auch verschiedene andere Ansätze zur Nutzung von einzelnen Photonen in der Quantentechnologie; ein Überblick darüber kann aus dem Übersichtsartikel von O’Brien et al. (Referenz [16]) gewonnen werden. Ein Forschungsfeld mit sehr großem Potential bildet dabei die *Quanteninformationsverarbeitung* (QIV), wobei sog. *Quantenbits* als Informationseinheit verwendet werden. Darunter versteht man einzelne Zweizustandsquantensysteme, die aufgrund ihrer quantenmechanischen Eigenschaften jedoch auch Superpositionszustände einnehmen können. Ein Beispiel sind einzelne gefangene Ionen mit zwei ihrer elektronischen Niveaus [17] oder auch die im Zusammenhang mit der Quantenkryptographie besprochenen einzelnen Photonen mit zwei möglichen senkrechten Polarisationsrichtungen. Mit Hilfe dieser Quantenbits können logische Gatter (sog. *Quantengatter*) realisiert werden, die eine Grundlage für einen möglichen *Quantencomputer* bilden [18]. Ein solcher Computer würde die wesentlich effizientere Ausführung bestimmter Aufgaben zulassen – ein Beispiel ist der Shor-Algorithmus zur Primfaktorzerlegung [19]. Einzelne Photonen kommen bei einem Quantencomputer für verschiedene Aufgaben in Frage: So ist es denkbar, sie als Mittler zwischen stationären Quantenbits einzusetzen werden (vgl. beispielsweise [20]), sie können jedoch auch selbst als Quantenbits eingesetzt werden: So wurde im Jahr 2001 von Knill et al. gezeigt, dass es theoretisch möglich ist, logische Quantengatter und Quantennetze lediglich aus linearen optischen Elementen (z. B. Strahlteilern oder Verzögerungsplatten), Detektoren und Einzelphotonenquellen aufzubauen [21]. Das erste rein optische logische Quantengatter wurde im Jahr 2003 von O’Brien et al. realisiert [22].

Sowohl das Beispiel der Quantenkryptographie als auch die möglichen Anwendungen in der Quanteninformationsverarbeitung machen das große Potential einzelner

Photonen deutlich. Gleichzeitig legen diese Ansätze die Anforderungen an die Quellen einzelner Photonen fest:

- So erfordert die Quantenkryptographie eine möglichst hohe Photonenrate, um hohe Geschwindigkeiten bei der Schlüsselübertragung zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang ist außerdem eine möglichst deterministische Erzeugung einzelner Photonen erwünscht, d. h. idealerweise soll durch jedes Triggersignal zur Emission genau eines Photons führen.
- Gleichzeitig ist in der Kryptographie eine Emission in eine wohldefinierte räumliche und spektrale Mode erwünscht: So sorgt eine gerichtete Photonenemission ebenfalls für eine hohe Effizienz bei der Übertragung, während eine geringe Liniensbreite eine effektive optische Filterung ermöglicht. Eine geringe Bandbreite ist außerdem für die QIV unabdingbar: So beinhalten die entsprechenden Konzepte die Interferenz zweier einzelner Photonen (vgl. erneut [16]), die nur möglich ist, wenn diese dem Fourier-Limit unterliegen.

Realisierungen von Einzelphotonenquellen

Bei Quellen einzelner Photonen handelt es sich immer um einzelne Quantensysteme mit diskreten Energieniveaus. Diese Systeme werden zyklisch zu Übergängen zwischen einem angeregten Zustand und einem energetisch niedrigeren Grundzustand getrieben. Idealerweise wird die Energiedifferenz bei jeder derartigen Relaxation in Form eines einzelnen Photons abgegeben. Das Vorliegen eines einzelnen Quantensystems kann über eine sub-Poissonsche Photonenstatistik nachgewiesen werden, was über die Messung der sog. *Intensitätsautokorrelationsfunktion* erfolgen kann (vgl. dazu [23, 24]).

Ein solcher Nachweis einzelner Emitter gelang erstmalig Kimble et al. im Jahr 1977, wobei es sich bei den untersuchten Systemen um einzelne Natriumatome in einem Atomstrahl handelte [25]. Zehn Jahre später gelang F. Diedrich und H. Walter der Nachweis der Resonanzfluoreszenz einzelner Mg^+ -Ionen, die in einer Paul-Falle gefangen waren [26]. Eine getriggerte Erzeugung einzelner Photonen mit vergleichbaren Systemen wurde im Jahr 2002 bzw. 2004 durchgeführt: So regten Kuhn et al. einzelne, mit Hilfe einer magnetooptischen Falle in einem optischen Resonator gefangene Rb-Atome über einen stimulierten adiabatischen Raman-Übergang (kurz: *STIRAP*) zu einer kohärenten Einzelphotonenemission an [27]. Ein solcher Prozess findet zwischen den beiden Grundzuständen eines sog. Λ -Systems statt, deren direkter Übergang dipolverboten ist. Er wird erst dadurch ermöglicht, dass ein leicht gegen die Resonanz verstimmt Laser den einen Arm des Raman-Überganges treibt, während der andere Arm durch die Anwesenheit des Resonator „stimuliert“ wird (vgl. beispielsweise [28]). Verwendet man einen gepulsten Laser, so kann mit jedem Puls ein einzelnes Photon erzeugt werden, wobei mit der spontanen Emission die Ursache für Dekohärenz bei einem solchen Prozess stark unterdrückt wird. Ein ähnliches Experiment wurde von Keller et al. mit einzelnen, in einer Paul-Falle gefangenen Ca^+ -Ionen im Jahr 2004 durchgeführt [29].

1 Einleitung

Die erste getriggerte Erzeugung einzelner Photonen war C. Brunel jedoch bereits 1999 mit einzelnen Dibenzanthanthrenmolekülen in einer n-Hexadecanmatrix gelungen. Dabei wurde ebenfalls ein gepulster Laser zum Pumpen verwendet; die Emission der Photonen lief spontan ab [30]. Im folgenden Jahr gelang Lounis et al. die Realisierung von Einzelphotonenquellen bei Raumtemperatur auf der Basis einzelner Terylenmolekülen in einer p-Terphenylmatrix [31].

Etwa zur selben Zeit wurde die Emission einzelner Photonen auch erstmals mit festkörperbasierten Systemen realisiert. Dabei handelte es sich um eindimensionale Nanostrukturen auf Halbleiterbasis, sog. *Quantenpunkte*. Konkret verwendeten Michler et al. InAs-Quantenpunkte in einer GaAs-Matrix [32]. Später wurden auch verschiedene andere Materialkombinationen erforscht; hierzu sei auf die Arbeit von Sebald et al. über CdSe-Quantenpunkten auf einem GaAs-Substrat aus dem Jahr 2003 verwiesen [33]. Bei den genannten Beispielen fand die Einzelphotonenerzeugung über eine gepulste optische Anregung statt, inzwischen wurden jedoch auch rein elektrisch gepumpte Quantenpunkte realisiert: 2002 verwendeten Yuan et al. dazu einen Quantenpunkt aus InAs auf einem GaAs-Substrat [34]. Im Jahr 2008 demonstrierten Högele et al. eine weitere Möglichkeit für eine Einzelphotonenquelle auf Festkörperbasis: Sie brachten Kohlenstoffnanoröhren mit einer mittleren Länge von 520 nm auf eine Immersionslinse auf und führten eine optische Anregung mit einem gepulsten Laser durch [35].

Die bis hierhin genannten Möglichkeiten für Einzelphotonenquellen bieten jeweils Vor- und Nachteile:

- Bei einzelnen Atomen oder Ionen handelt es sich um isolierte Quantensysteme, deren Wechselwirkung mit der Umgebung stark reduziert werden kann. Diese Systeme bieten dadurch die Möglichkeit einer sehr guten Kontrolle über ihre Quantenzustände. Diese ermöglicht eine sehr kontrollierte Emission einzelner Photonen, die infolgedessen eine sehr geringe spektrale Bandbreite aufweisen. Gleichzeitig ist allerdings die genaue Positionierung der Atome oder Ionen mit Hilfe von Fallen notwendig, was einen erheblichen experimentellen Aufwand zur Folge hat. Dies schränkt ihre Nutzbarkeit als praktikable Quelle einzelner Photonen stark ein.
- Bei einzelnen Quantenpunkten und Kohlenstoffnanoröhren ist dieser experimentelle Aufwand stark reduziert, da es sich um festkörperbasierte Systeme handelt. Allerdings müssen beide Systeme zur Nutzung als Einzelphotonenquelle auf Temperaturen zwischen 4,2 K und 100 K abgekühlt werden, was ihre zweckmäßige Nutzung immer noch stark einschränkt.
- Mit einzelnen organischen Moleküle ist die getriggerte Emission einzelner Photonen bei Raumtemperatur realisierbar, sie stellen also vielversprechende Kandidaten für praktikable Einzelphotonenquellen dar. Allerdings besteht bei ihnen teilweise das Problem, dass sie nicht langzeitphotostabil sind [36], was sie für eine dauerhafte Nutzung ungeeignet macht.

Der Gegenstand dieser Arbeit sind einzelne Farbzentren in Diamant – Systeme, die bezüglich der hier aufgeführten Vor- und Nachteile gewissermaßen einen Kompromiss darstellen. Bei diesen Emittlern handelt es sich um optisch aktive Punktdefekte im Diamantgitter, an denen atomare Verunreinigungen oder Leerstellen im Kohlenstoffgitter beteiligt sein können. Sie besitzen diskrete Energieniveaus in der elektronischen Bandlücke des Diamanten und stellen gewissermaßen „künstliche Atome“ dar, die zur Erzeugung einzelner Photonen eingesetzt werden können. Aufgrund der Festkörperumgebung ist eine Untersuchung bei Normalbedingungen möglich, gleichzeitig ist der Einfluss des Diamantgitters aufgrund der hohen Phononenenergie noch relativ gering, was zu den schmalsten Emissionslinienbreiten aller Festkörpersysteme führt. Darüber hinaus zeigen Farbzentren in Diamant tendenziell eine höhere Photostabilität als einzelne organische Moleküle [36]. Diese ist einerseits auf die hohe mechanische Stabilität und andererseits auf die Abschirmung der Emitter gegen aggressive Moleküle zurückzuführen.

Farbzentren in Diamant werden später (in Kapitel 3.2) ausführlich diskutiert, darum sollen hier nur einige in Bezug auf ihre Nutzung als Einzelphotonenquelle wichtige Schritte in ihrer Erforschung genannt werden: Der erste Nachweis eines einzelnen Farbzentrums in Diamant gelang Brouri et al. im Jahr 2000 [37]. Dabei handelte es sich um ein sog. *NV-Zentrum*, bestehend aus einem Stickstoffatom und einer benachbarten Gitterleerstelle. Die erste getriggerte Einzelphotonenerzeugung mit diesem Zentrum wurde zwei Jahre später von Beveratos et al. demonstriert [14]. Einzelne NV-Zentren bilden auch die Grundlage der ersten kommerziellen Quelle einzelner Photonen der Firma Quantum Communications Victoria.¹ Inzwischen wurden auch mit anderen Farbzentren, darunter Cr-haltige [38,39] und Si-haltigen Zentren [40,41], vielversprechende Ergebnisse erzielt, auf die ebenfalls erst in Kapitel 3.2 eingegangen werden soll.

Der Inhalt dieser Arbeit

In dieser Dissertation werden einzelne nickelhaltige Farbzentren in Diamant untersucht. Das große Potential dieser Emitter wird bereits in bisherigen Publikationen deutlich, dazu sei auf Arbeiten von Gaebel et al. [42] und Wu et al. [43] verwiesen. So zeigen die sog. *NE8-Zentren*, die nach Nadolinny et al. aus einem Nickel-, zwei Stickstoffatomen und zwei Kohlenstofffehlstellen bestehen [44], schmale Linienbreiten bei Raumtemperatur bei gleichzeitigen hohen Photonenemissionsraten. Untersuchungen an Zentren, die Nickel und möglicherweise Silizium enthalten, wurden 2008 und 2009 von Aharonovich et al. durchgeführt [45,46] und weisen ebenfalls auf die positiven Eigenschaften Ni-haltiger Farbzentren hin. Die hier angegebenen und weitere Referenzen werden in Kapitel 3.2 ausführlich diskutiert.

Insbesondere was die deterministische Herstellung und die genaue atomare Zusammensetzung Ni-haltiger Farbzentren angeht, bleiben in allen bisherigen Arbeiten jedoch einige Fragen offen. Deren Beantwortung stellt eines der Ziele dieser Arbeit dar.

¹<http://qcvictoria.com>

1 Einleitung

Darüber hinaus sollen die Emissionseigenschaften einzelner Ni-haltiger Farbzentren in Diamant über die systematische Variation der Herstellungsparameter optimiert werden. Dies soll detailliertere Untersuchungen ermöglichen und damit einen tieferen Einblick in die energetische Niveaustuktur und die Dynamik dieser Einzelphotonenemitter liefern.

Diese Dissertation ist wie folgt aufgebaut: Der Gegenstand des folgenden zweiten Kapitels ist die theoretische Beschreibung einzelner Emittter. Dabei wird insbesondere auf die sog. *Intensitätsautokorrelationsfunktion* eingegangen, die dazu dienen kann, das Vorliegen eines Emitters einzelner Photonen zu beweisen. In diesem Zuge werden auch verschiedene Energieniveauschemata vorgestellt, mit denen die Emissionsdynamik einzelner Quantensysteme beschrieben werden kann.

Im dritten Kapitel werden einige allgemeine Eigenschaften von Diamant vorgestellt, bevor die Arten von Farbzentren in Diamant genauer beschrieben werden, mit denen bis zum heutigen Zeitpunkt die Erzeugung einzelner Photonen realisiert wurde. Anschließend werden die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung von Farbzentren in Diamant diskutiert.

Das vierte Kapitel beinhaltet die Beschreibung des konfokalen Mikroskops, das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde. In diesem Zusammenhang wird insbesondere auf das Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss und die Messung der Korrelationsfunktion eingegangen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Ni/Si-Farbzentren wurden mit dem Verfahren der *Ionenimplantation* hergestellt. Die Optimierung der entsprechenden Parameter zum Erreichen einer möglichst hohen Dichte an Farbzentren und möglichst hohen Photonenemissionsraten ist das Thema von Kapitel fünf.

Kapitel sechs macht den umfangreichsten Teil dieser Arbeit aus: Hier werden die Messergebnisse zu den Untersuchungen an einzelnen Ni/Si-Farbzentren präsentiert. Dabei wird zunächst auf die Resultate eingegangen, die an einkristallinen Proben gewonnen wurden, bevor die Messungen an einzelnen Zentren in einkristallinen Nanodiamanten auf Iridium vorgestellt werden. Diese weisen sehr hohe Zählraten auf, so dass umfangreiche Messungen möglich sind, welche Schlussfolgerungen auf ein zur Beschreibung der Zentren adäquates Energieniveauschema ermöglichen. Darüber hinaus wird die Erzeugung einzelner Photonen durch ihre gepulste Anregung demonstriert und spektroskopische Messungen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt, die erste Erkenntnisse über die Verbreiterungsmechanismen der Emissionslinien liefern.

Im siebten und letzten Kapitel dieser Arbeit werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst und einige Perspektiven bezüglich weiterführender Experimente an einzelnen Ni/Si-Zentren aufgezeigt.

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emittter

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund zur Beschreibung verschiedener Lichtquellen eingeführt. Ein wichtiges Konzept stellt dabei die *Intensitätsautokorrelationsfunktion* dar, die die zeitliche Charakteristik des emittierten Lichtes beschreibt. Sie ermöglicht den direkten Nachweis eines einzelnen Quantensystems – eine Grundvoraussetzung für die Erzeugung einzelner Photonen – und lässt erste Rückschlüsse auf ein Schema von Energieniveaus zu, mit dem das emittierende System beschrieben werden kann. Es werden einige dieser Schemata vorgestellt und die zugehörigen Korrelationsfunktionen diskutiert. Darüber hinaus wird auf das Sättigungsverhalten der einzelnen Modelle eingegangen, d. h. auf die Abhängigkeit ihrer Photonenemissionsrate von der Anregungsleistung. Eine Messung dieser Abhängigkeit kann später zusammen mit Korrelationsmessungen bei verschiedenen Anregungsleistungen dazu verwendet werden, alle Parameter der vorgestellten Modelle zu bestimmen. Die entsprechenden Prozeduren werden zum Schluss dieses Kapitels diskutiert.

2.1 Die Intensitätsautokorrelationsfunktion

Zur Charakterisierung der Intensitätsfluktuationen einer Lichtquelle dient die so genannte *Korrelationsfunktion zweiter Ordnung*, die auch *Intensitätsautokorrelationsfunktion* genannt wird und folgendermaßen definiert ist:

$$g^{(2)}(\tau) := \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle \langle E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle}.$$

Dabei bezeichnet $E(t)$ die komplexe elektrische Feldstärke einer elektromagnetischen Welle und $I(t)$ die gemittelte Intensität über einen ihrer Schwingungszyklen. Bei $\langle \dots \rangle$ handelt es sich um den statistischen Mittelwert einer Größe. Im stationären Fall ist der Mittelwert der Intensität zeitlich konstant und die obigen Ausdrücke vereinfachen sich zu

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2}. \quad (2.1)$$

2.2 Klassisches Licht

Um sie später mit einzelnen Quantensystemen zu vergleichen, nehmen wir zunächst eine klassische Lichtquelle an. Für deren Intensität soll

$$I(t) = \langle I(t) \rangle + \Delta I(t)$$

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emittter

gelten, wobei ΔI die Fluktuationen um ihren Mittelwert $\langle I(t) \rangle$ bezeichnet. Wir betrachten nun einige Aspekte, die für die $g^{(2)}$ -Funktion von klassischen Lichtquellen charakteristisch sind:

- Wenn die Korrelationszeit τ wesentlich größer ist als die Kohärenzzeit τ_k der Lichtquelle, so sind die Intensitäten zu den Zeitpunkten t und $t + \tau$ vollkommen unkorreliert und es gilt:

$$\begin{aligned} \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_{\tau \gg \tau_k} &= \langle I \rangle \langle I \rangle + \langle I \rangle \cdot \langle \Delta I(t) + \Delta I(t + \tau) \rangle_{\tau \gg \tau_k} \\ &\quad + \langle \Delta I(t) \cdot \Delta I(t + \tau) \rangle_{\tau \gg \tau_k} \\ &= \langle I(t) \rangle^2, \end{aligned}$$

woraus nach Gleichung 2.1 folgt:

$$g^{(2)}(\tau \gg \tau_k) = 1.$$

- Im Gegensatz dazu gilt allerdings für $\tau = 0$:

$$g^{(2)}(\tau = 0) = \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \geq 1. \quad (2.2)$$

Diese Beziehung kann bewiesen werden, indem man die *Cauchy-Schwarz-Ungleichung* anwendet, was in Anhang B.1 beschrieben ist.

- Wir betrachten nun Werte von τ , die zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen. Wendet man die Cauchy-Schwarz-Ungleichung auf $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$ an und verwendet die Relation

$$\langle I(t) \rangle^2 = \langle I(t + \tau) \rangle^2,$$

so ergibt sich

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle \leq \langle I(t) \rangle^2,$$

Damit folgt aus Gleichung 2.1:

$$g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0). \quad (2.3)$$

Die beiden Ungleichungen 2.2 und 2.3 können zur formalen Unterscheidung von klassischem zu nichtklassischem Licht verwendet werden, die im nächsten Abschnitt behandelt werden. Zum Schluss dieses Abschnitts seien noch die beiden grundsätzlichen Möglichkeiten für klassisches Licht genannt:

Kohärentes Licht

Ein triviales Beispiel für klassisches Licht ist eine monochromatische Welle konstanter Amplitude und Phase. In einem solchen Fall ist die komplexe elektrische Feldstärke

$$E(t) = E_0 \cdot e^{i(kx + \omega t + \varphi)}.$$

$I(t)$ ist damit für alle Zeiten konstant und man erhält mit Gleichung 2.1:

$$g^{(2)}(\tau) = 1.$$

Chaotisches Licht

Chaotisches Licht wird von Lichtquellen emittiert, bei denen die Erzeugung von Photonen auf zeitlich zufälligen Prozessen beruht; Beispiele dafür sind thermische Lichtquellen und Gasentladungslampen. Da diese Quellen für diese Arbeit nicht relevant sind, wird auf eine Herleitung ihrer $g^{(2)}$ -Funktionen verzichtet – sie ist beispielsweise in Referenz [47] zu finden. Für uns sind an dieser Stelle nur einige der dort genannten Aspekte interessant:

- So gilt für chaotisches Licht allgemein:

$$g^{(2)}(0) = 2.$$

Dieses Phänomen kann im Ansatz folgendermaßen erklärt werden: Nimmt man als Beispiel für eine Quelle chaotischen Lichts eine Gasentladungslampe an, so finden die Photonenemissionen durch optische Übergänge einzelner Gasatome statt. Zwischen zwei Photonen, die von verschiedenen Atomen ausgesandt wurden, ist trotz des insgesamt chaotischen Charakters der Lichtquelle noch Interferenz möglich, wenn die Zeit zwischen ihrer Emission im Bereich der Kohärenzzeit der Lichtquelle liegt. Dann ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Emission von zwei Photonen gegeben – eine Folge konstruktiver Interferenz. Diese Koinzidenz mehrerer Photonen wird auch als *Bunching* (engl. für „Verklumpung“) bezeichnet.

- Die Form der Korrelationsfunktion hängt von dem jeweiligen spektralen Verbreiterungsmechanismus der Lichtquelle ab. So gilt für eine Lichtquelle mit einem Emissionsspektrum, das der Doppler-Verbreiterung unterliegt:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-\pi(\tau/\tau_k)^2}.$$

Der Term π/τ_k^2 entspricht der Varianz des zugehörigen spektralen Gauß-Profiles. Liegt hingegen Stoßverbreiterung vor oder betrachtet man nur die natürliche Linienbreite, so ergibt sich mit dem zugehörigen Lorentz-Profil des Spektrums:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2|\tau|/\tau_k}.$$

Dabei entspricht τ_k der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen bzw. der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands der beteiligten Atome.

2.3 Die Korrelationsfunktion für nichtklassisches Licht

Wenn man von der Beschreibung von Licht als klassische elektromagnetische Welle zu einer nichtklassischen Beschreibung durch einzelne Photonen übergeht, ist die Korrelationsfunktion genauso definiert wie im klassischen Fall, mit dem Unterschied, dass nun die quantenmechanischen Operatoren verwendet werden müssen:

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

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emittter

Ein Ziel dieses Abschnitts ist eine explizite Darstellung dieser Funktion unter Berücksichtigung der Eigenschaften einer nichtklassischen Lichtquelle. Der erste Schritt ist die Darstellung von $g^{(2)}$ durch das quantisierte elektrische Feld. Danach werden einige Überlegungen zur Wechselwirkung dieses Feldes mit dem einzelnen Quantensystem angestellt, das als Quelle einzelner Photonen dienen soll. Dieses wird in einem ersten Modell als ein getriebenes Zweiniveausystem angenommen. Über die Beschreibung seiner Dynamik durch ein System von Ratengleichungen kann schließlich ein Ausdruck für die Korrelationsfunktion gefunden werden.

Die folgenden Abschnitte 2.3.1 bis 2.3.6 basieren auf der Herleitung, die in dem Lehrbuch *The Quantum Theory of Light* von R. Loudon (Referenz [47]) ausführlich beschrieben ist. An dieser Stelle sollen lediglich die wichtigsten Schritte erläutert und die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse gezeigt werden.

2.3.1 Der quantenmechanische harmonische Oszillator

Zunächst soll an den quantenmechanischen harmonischen Oszillator erinnert werden, der von dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}$$

repräsentiert wird. Führt man die Operatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} ein mit den Definitionen

$$\hat{a}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{x} - i\hat{p}) \quad \text{und} \quad \hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{x} + i\hat{p}),$$

so lässt sich die Schrödinger-Gleichung mit den Energieeigenwerten E_n und den Eigenfunktionen $|n\rangle$ als

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger)|n\rangle = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \quad (2.4)$$

schreiben. Ist nun eine Eigenfunktion $|n\rangle$ gegeben und multipliziert man \hat{a}^\dagger bzw. \hat{a} von links an diese Gleichung, so kann man zeigen, dass die Funktionen $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ und $\hat{a}|n\rangle$ ebenfalls Eigenfunktion zu H sind, mit dem Eigenwerten

$$\hat{H}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)\hat{a}^\dagger|n\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}\hat{a}|n\rangle = (E_n - \hbar\omega)\hat{a}|n\rangle.$$

Die Eigenwerte zu den neuen Eigenfunktionen sind also genau um $\hbar\omega$ größer bzw. kleiner als der zu $|n\rangle$. Aus der Bedingung, dass $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ und $\hat{a}|n\rangle$, genauso wie schon $|n\rangle$, normiert sein müssen, kann man die folgenden Beziehungen ableiten:

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle =: \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad \text{und} \quad \hat{a}|n\rangle =: \sqrt{n}|n-1\rangle.$$

Aufgrund dieser Definitionen nennt man \hat{a}^\dagger und \hat{a} auch *Erzeugungs-* und *Vernichtungsoperator*: Während durch die Anwendung von \hat{a}^\dagger auf einen Eigenwert $|n\rangle$ die zusätzliche Energie $\hbar\omega$ „erzeugt“ wird, „vernichtet“ man durch die Anwendung von

2.3 Die Korrelationsfunktion für nichtklassisches Licht

\hat{a} denselben Energiebetrag. Betrachtet man Gleichung 2.4 unter diesen Gesichtspunkten erneut, so kann man die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators so interpretieren, dass sich die Gesamtenergie eines harmonischen Oszillators aus einer *Nullpunktsenergie* $\hbar\omega/2$ und einer bestimmten Anzahl n an Energiequanten $\hbar\omega$ zusammensetzt. Diese Anzahl erhält man als Eigenwert des sog. *Anzahloperators* $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ zu einer Eigenfunktion $|n\rangle$:

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (2.5)$$

Für die Operatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} gilt außerdem die Kommutatorrelation

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$$

2.3.2 Die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Das quantenmechanische elektromagnetische Feld kann nun mit Hilfe von solchen harmonischen Oszillatoren beschrieben werden. Dazu fasst man jede Mode (mit einem Wellenvektor \vec{k} und einer Wellenlänge λ) als Quantisierung eines harmonischen Oszillators gemäß dem letzten Abschnitt auf. Analog dazu sollen für jede Mode Erzeuger und Vernichter ($\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger$ und $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$) existieren, die allen oben aufgeführten Bedingungen genügen.

Analog zur klassischen Beschreibung über das elektromagnetischen Vektorpotential lässt sich der quantenmechanische Operator des elektrischen Feldes für eine Mode mit dem Erzeugungs- und dem Vernichtungsoperator als

$$\hat{E} = \hat{E}^- + \hat{E}^+ := \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V}} \cdot (\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{i\chi} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{-i\chi}) \cdot \vec{n}_{\vec{k}\lambda} \quad (2.6)$$

darstellen, wobei χ dem Phasenwinkel $\omega_k t - \vec{k}\vec{r} - \pi/2$ und $\vec{n}_{\vec{k}\lambda}$ einem Einheitsvektor in der Ausbreitungsrichtung der Mode entspricht. Mit dieser Schreibweise lässt sich außerdem die zugehörige quantenmechanische Intensität als

$$\hat{I} = 2\epsilon_0 c \hat{E}^- \hat{E}^+$$

schreiben. Die Herleitung der beiden letzten Ausdrücke ist in Anhang B.2 skizziert. Analog zur klassischen Beschreibung in Gleichung 2.1 liefert dies:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t+\tau) \hat{E}^+(t+\tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle^2} = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2}. \quad (2.7)$$

2.3.3 Die Wechselwirkung mit einem einzelnen Zweiniveausystem

Zur Bestimmung der Intensitätsautokorrelationsfunktion des Lichtes, das von einem einzelnen Quantensystem emittiert wird, muss nun der Zusammenhang zwischen diesem System und der allgemeinen Formulierung der $g^{(2)}$ -Funktion aus der letzten Gleichung hergestellt werden. In einem ersten Modell soll ein solcher Einzelphotonenemitter durch ein System mit zwei Energieniveaus beschrieben werden, einem Grundzustand $|1\rangle$ und einem angeregten Zustand $|2\rangle$. Zwischen diesen beiden Zuständen

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter

sollen die zur Photonenemission führenden Zyklen von Anregung und spontaner Relaxation stattfinden. Wir werden das Gesamtsystem aus Einzelphotonenemitter und Strahlungsfeld der Einfachheit halber zunächst noch im *Schrödinger-Bild* zeitunabhängiger Operatoren und zeitabhängiger Wellenfunktionen beschreiben und später in das *Heisenberg-Bild* übergehen, um die neuen, zeitanhängigen Ausdrücke für $\hat{E}^-(t)$ und $\hat{E}^+(t)$ zu finden.

Wir stellen zunächst den Hamilton-Operator des Gesamtsystems aus Emitter und Feld durch drei Einzelbeiträge dar:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_Q + \hat{H}_{ED}.$$

Hier entspricht \hat{H}_S dem Beitrag des Strahlungsfeldes, \hat{H}_Q steht für das ungestörte Quantensystem und \hat{H}_{ED} berücksichtigt dessen Wechselwirkung mit dem Feld.

- \hat{H}_S ist durch den Zusammenhang in Gleichung 2.4 gegeben.
- \hat{H}_Q : Zur Beschreibung des Einzelphotonenemitters soll davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um ein System handelt, das lediglich einen Grundzustand $|1\rangle$ und einen angeregten Zustand $|2\rangle$ besitzt. Der Energieunterschied zwischen beiden Zuständen soll $\hbar \cdot \omega_0$ betragen. Der Nullpunkt der Energie soll auf dem Niveau des Grundzustandes liegen. Der Hamilton-Operator dieses Quantensystems kann dann mit Hilfe der beiden Operatoren

$$\hat{\pi}^\dagger = |2\rangle\langle 1| \quad \text{und} \quad \hat{\pi} = |1\rangle\langle 2|$$

ausgedrückt werden. Diese werden auch als *Übergangsoperatoren* bezeichnet und beschreiben die Übergänge zwischen den beiden Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Sie verfügen über die folgenden Eigenschaften:

$$\hat{\pi}^\dagger \hat{\pi} = |2\rangle\langle 2| \quad , \quad \hat{\pi} \hat{\pi}^\dagger = |1\rangle\langle 1| \quad \text{und} \quad \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi}^\dagger = \hat{\pi} \hat{\pi} = 0,$$

außerdem gilt

$$\langle \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi}) = \sum_i \rho_i \cdot \langle i | \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi} | i \rangle = \rho_2. \quad (2.8)$$

Dabei steht i für alle möglichen Zustände des zu Grunde liegenden Quantensystems und ρ_i für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands $|i\rangle$. Berücksichtigt man nun die Energiedifferenz der beiden Zustände, so entspricht

$$\hat{H}_Q = \hbar\omega_0 |2\rangle\langle 2| = \hbar\omega_0 \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi} \quad (2.9)$$

dem Hamilton-Operator des Quantensystems.

- \hat{H}_{ED} : Für den Beitrag zum Gesamt-Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung zwischen Quantensystem und Feld beschreibt, berücksichtigen wir ausschließlich elektrische Dipolkräfte. Diese sind bei atomaren Übergängen dominierend, darum können sowohl Wechselwirkungen über höhere elektrische Multipole als auch Interaktionen mit dem Magnetfeld vernachlässigt werden [47].

2.3 Die Korrelationsfunktion für nichtklassisches Licht

Entspricht \hat{E}_S dem Operator des elektrischen Feldes im Schrödinger-Bild und \hat{D} dem des Dipolmomentes des Quantensystems, so ergibt sich die Energie dieses Dipols im Feld zu

$$\hat{H}_{\text{ED}} = \hat{D} \cdot \hat{E}.$$

Unter der Voraussetzung eines einmodigen Feldes lässt sich dieser Hamilton-Operator als

$$\hat{H}_{\text{ED}} = i\hbar g_{\vec{k}\lambda} \cdot (\hat{\pi}^\dagger \hat{a} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}^\dagger \hat{\pi} \cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \quad (2.10)$$

schreiben. Dabei ist $g_{\vec{k}\lambda}$ ein Faktor, der die Stärke des elektrischen Dipols und seine Orientierung in Bezug auf die betrachtete Mode des Feldes berücksichtigt. Die Berechnung dieses Hamilton-Operators ist in Anhang B.3 beschrieben.

Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems aus Strahlungsfeld und Quantensystem ergibt sich damit aus der Summe der Einzelbeiträge aus den Gleichungen 2.4, 2.9 und 2.10:

$$\hat{H}_{\vec{k}\lambda} = \hbar\omega_k \cdot \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_0 \cdot \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi} + i\hbar g_{\vec{k}\lambda} \cdot \left(\hat{\pi}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\lambda} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \hat{\pi} \cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right).$$

Der nächste Schritt ist der Übergang in das sog. *Heisenberg-Bild* (d. h. zeitabhängige Operatoren, zeitunabhängige Wellenfunktionen). Nach [47] hat der Hamilton-Operator dort die gleiche Form, die enthaltenen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren hängen jedoch von der Zeit ab:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\vec{k}\lambda} = & \hbar\omega_k \cdot \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{a}_{\vec{k}\lambda}(t) + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_0 \cdot \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \\ & + i\hbar g_{\vec{k}\lambda} \cdot \left(\hat{\pi}^\dagger(t) \hat{a}_{\vec{k}\lambda}(t) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right). \end{aligned}$$

Will man diesen Hamilton-Operator für den Fall eines einmodigen Feldes auf den Fall einer Verteilung mehrerer Moden verallgemeinern, so muss man die Summe über alle möglichen Wellenlängen λ und \vec{k} -Vektoren bilden:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Q}} + \sum_{\lambda} \sum_{\vec{k}} \left(\hat{H}_{\text{S},\vec{k}\lambda} + \hat{H}_{\text{ED},\vec{k}\lambda} \right). \quad (2.11)$$

Zum Schluss werden mit diesem Operator neue Ausdrücke für $\hat{E}^-(t)$ und $E^+(t)$ entwickelt, die dann in Gleichung 2.7 eingesetzt werden können. Dazu kann man die Bewegungsgleichung für beliebige Operatoren \hat{A}_{H} im Heisenberg-Bild verwenden:

$$i\hbar \frac{d\hat{A}_{\text{H}}(t)}{dt} = \left[\hat{A}_{\text{H}}(t), \hat{H} \right]. \quad (2.12)$$

Ausgehend von dieser Beziehung sind noch einige Rechenschritte bis zu dem gewünschten Ergebnis erforderlich. Diese sollen nur kurz angedeutet werden; sie sind ausführlich in [47] nachzulesen:

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter

- Zunächst werden die zeitabhängigen Operatoren $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger(t)$ und $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}(t)$ in Gleichung 2.12 eingesetzt. Anschließend berechnet man die entsprechenden Kommutatoren und integriert über die Zeit t , um explizite Ausdrücke für beide Operatoren zu erhalten. Dabei wird der Hamilton-Operator aus Gleichung 2.11 verwendet.
- Anschließend können beide Resultate in jeweils zwei Teile aufgespalten werden: Die ersten stehen für das zum Zeitpunkt 0 schon vorhandene, frei propagierende elektromagnetische Feld. Sie sind unabhängig vom Quantensystem und müssen nicht weiter berücksichtigt werden. Die beiden zweiten Teile repräsentieren das Feld, das mit dem Quantensystem koppelt.
- Diese beiden letzten Teile von $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger(t)$ und $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}(t)$ setzt man in die Definition des Operators des elektrischen Feldes aus Gleichung 2.6 ein.
- Man erhält Ausdrücke für $\hat{E}^-(t)$ und $\hat{E}^+(t)$, die folgenden Proportionalitäten genügen:

$$\hat{E}^-(t) \propto \hat{\pi}^\dagger(t) \quad \text{und} \quad \hat{E}^+(t) \propto \hat{\pi}(t).$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 2.7 für die $g^{(2)}$ -Funktion des Lichtes, das von einem Zweiniveausystem emittiert wird:

$$g^{(2)}(\tau) := \frac{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t+\tau) \hat{\pi}(t+\tau) \hat{\pi}(t) \rangle}{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle^2}. \quad (2.13)$$

2.3.4 Die Ratengleichungen eines Zweiniveausystems

Vor dem nächsten Schritt zu einem expliziten Ausdruck der $g^{(2)}$ -Funktion ist zunächst eine Überlegungen zu der Dynamik des angenommenen Zweiniveausystems notwendig: Dabei geht es um die Besetzungszahlen der vorhandenen Zustände, die mit Hilfe eines Ratengleichungssystems beschrieben werden können:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -\rho_1 \cdot r_{12} + \rho_2 \cdot r_{21} \\ \dot{\rho}_2 &= \rho_1 \cdot r_{12} - \rho_2 \cdot r_{21}. \end{aligned}$$

Dabei ist ρ_i die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes i und r_{ij} die Wahrscheinlichkeitsrate für den Übergang des Systems von Zustand i nach Zustand j (vgl. Abbildung 2.1). Der Parameter r_{12} kann als ein Maß dafür verstanden werden, wie stark das System getrieben wird (deswegen wird er auch *Pumprate* genannt).

Da sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem der beiden Zustände befinden muss, gilt die Randbedingung $\rho_1 + \rho_2 = 1$. Damit kann das obige Gleichungssystem analytisch gelöst werden und man erhält mit der anfänglichen Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho_2(t)$:

$$\rho_2(t+\tau) = \rho_{2\infty} \cdot (1 - e^{-\tau/\tau_1}) + \rho_2(t) \cdot e^{-\tau/\tau_1}, \quad (2.14)$$

wobei

$$\rho_{2\infty} := \frac{r_{12}}{r_{12} + r_{21}} \quad \text{und} \quad \tau_1 := \frac{1}{r_{12} + r_{21}}. \quad (2.15)$$

2.3 Die Korrelationsfunktion für nichtklassisches Licht

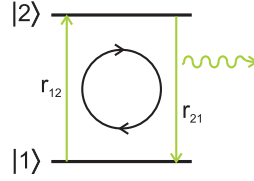


Abbildung 2.1: Schema mit zwei Niveaus und Zyklus zur Photonenerzeugung. r_{ij} entspricht der Wahrscheinlichkeitsrate für den Übergang von Zustand i nach Zustand j . Die Rate r_{12} entspricht derjenigen, mit der das System gepumpt wird, beim Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ wird ein einzelnes Photon emittiert.

2.3.5 Die Berücksichtigung der Ratengleichungen

Diese zeitliche Abhängigkeit kann mit der $g^{(2)}$ -Funktion in Zusammenhang gebracht werden, indem man die Lösung aus Gleichung 2.14 und die Beziehung $\langle \hat{\pi}^\dagger \hat{\pi} \rangle = \rho_2$ aus Gleichung 2.8 verwendet, woraus sich

$$\langle \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \rangle = \rho_{2\infty}(1 - e^{-\tau/\tau_1}) + e^{-\tau/\tau_1} \cdot \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle \quad (2.16)$$

ergibt. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs kann man den Zähler von Gleichung 2.13 zu

$$\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle = \rho_{2\infty}(1 - e^{-\tau/\tau_1}) \cdot \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle. \quad (2.17)$$

umzuformen, wenn man das sog. *Quantenregressionstheorem* anwendet (siehe dazu Anhang B.4). Das letzte Ergebnis wird nun in Gleichung 2.13 eingesetzt und es folgt:

$$\frac{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle}{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle^2} = \frac{\rho_{2\infty}(1 - e^{-\tau/\tau_1})}{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle} = \frac{\rho_{2\infty}}{\rho_2(t)}(1 - e^{-\tau/\tau_1}).$$

Geht man zum Schluss noch davon aus, dass die Messzeit so lang ist, dass der stationäre Falle erreicht wird, so kann man in der letzten Gleichung folgende Ersetzung vornehmen:

$$\rho_2(t) \rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_2(t) = \rho_{2\infty}.$$

Damit ergibt sich für die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, die man im Falle der Emission eines konstant getriebenem Zweiniveausystem misst:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-\tau/\tau_1}. \quad (2.18)$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Lösung des Ratengleichungssystems (Gl. 2.14), so ist zu erkennen, dass sich $g^{(2)}(\tau)$ direkt aus der Besetzungszahl $\rho_2(t + \tau)$ gewinnen lässt: Durch die Anwendung des Quantenregressionstheorems sind bei der Berechnung der erforderlichen Erwartungswerte (vgl. Gleichung 2.17) nur die Terme von $\rho_2(t + \tau)$ relevant, die unabhängig von der Anfangsbesetzungszahl $\rho_2(t)$ sind. Man darf also bei der Lösung des Ratengleichungssystems annehmen, dass $\rho_2(t) = 0$ ist. Oder anders formuliert: Man nimmt an, dass zum Zeitpunkt t eine Photonenemission stattgefunden hat und sich das System folglich bei $t = 0$ mit einer Wahrscheinlichkeit

von 1 im Grundzustand befindet. Wenn man also unter dieser Voraussetzung das Ratengleichungssystem löst und die Lösung auf ihren stationären Fall normiert, so entspricht sie direkt der Funktion $g^{(2)}(\tau)$. Diese Vorgehensweise werden wir später auch verwenden, um die Korrelationsfunktion für kompliziertere Systeme als das Zweiniveausystem zu berechnen.

2.3.6 Eigenschaften der Korrelationsfunktion im nichtklassischen Fall

Nachdem im vorherigen Abschnitt explizit die analytische Form der $g^{(2)}$ -Funktion berechnet wurde, sollen hier einige wichtige Eigenschaften der Korrelationsfunktion des Lichtes eines nichtklassischen Systems herausgestellt werden:

- Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung verknüpft nach ihrer ursprünglichen Definition aus Gleichung 2.1 Intensitäten zu verschiedenen Zeitpunkten. Im hier vorliegenden Fall eines einzelnen Quantensystems, das einzelne Photonen emittiert, kann sie darum als eine Art bedingte Wahrscheinlichkeit dafür aufgefasst werden, dass zum Zeitpunkt $t + \tau$ ein weiteres Photon emittiert wird, nachdem zur Zeit t bereits eines emittiert worden ist.

Der im letzten Abschnitt hergeleitete Ausdruck für $g^{(2)}(\tau)$ verfügt über einige Eigenschaften, die hier noch einmal ausdrücklich genannt werden sollen:

- $g^{(2)}(\tau) \leq 1$: Diese Beziehung ist charakteristisch für Systeme, die nur zwei Energieniveaus besitzen. Sie wird dann nicht mehr erfüllt, wenn das zu beschreibende System einen dritten Zustand besitzt, in dem es für eine gewisse Zeit „gefangen“ sein kann, ohne dass eine Photonenemission stattfindet.
- $g^{(2)}(0) < 1$: Diese Eigenschaft ist ein formales Unterscheidungsmerkmal von nichtklassischen zu klassischen Lichtquellen (vgl. Ungleichungen 2.2 und 2.3). Sie ist eine Folge des Einzelphotonencharakters des von einem einzelnen Emittter ausgesendeten Lichtes, bei dem die Photonen aufgrund der vorhandenen Lebensdauer der beteiligten Energieniveaus immer einen gewissen zeitlichen Abstand haben (engl. *antibunching*). Beim obigen Beispiel ist sogar $g^{(2)}(0) = 0$, was nur bei genau einem einzelnen Quantenemitter möglich ist: Für einen Beweis der letzten Aussage kehren wir noch einmal zu Gleichung 2.7 zurück und modifizieren die enthaltenen Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger derart, dass die Beschreibung einzelner Photonen möglich ist. D. h. wir gehen von einer einzelnen Mode zu kontinuierlichen Verteilungen $\hat{a}(\omega)$ und $\hat{a}^\dagger(\omega)$ über, woraus sich die zeitabhängigen Operatoren durch die Fourier-Transformationen

$$\hat{a}^{(\dagger)}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{a}^{(\dagger)}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

ergeben. Daraus folgt für die $g^{(2)}$ -Funktion:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}^\dagger(t + \tau) \hat{a}(t + \tau) \hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \rangle^2}.$$

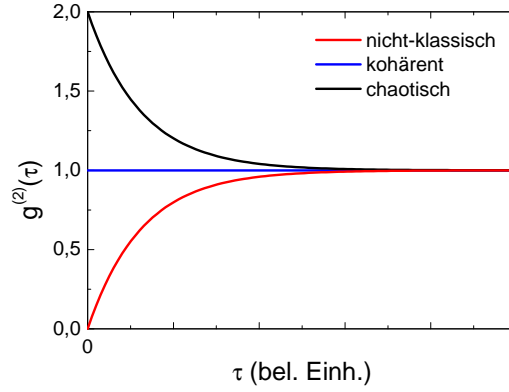


Abbildung 2.2: Die Korrelationsfunktionen der verschiedenen Typen von Lichtquellen. Im Falle des chaotischen Lichts ist die $g^{(2)}$ -Funktion einer Quelle mit einem Spektrum gezeigt, das einer Lorentz-Verbreiterung unterliegt.

Eine untere Schranke für $g^{(2)}(0)$ kann nun berechnet werden, indem man den Anzahloperator $\hat{n} := \hat{a}^\dagger \hat{a}$ auf diese Gleichung anwendet. \hat{n} ist jetzt ebenfalls zeitabhängig und liefert die Anzahl der zum Zeitpunkt t emittierten Photonen. Es folgt:

$$\begin{aligned} g^{(2)}(0) &= \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \rangle^2} = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t) (\hat{a}(t) \hat{a}^\dagger(t) - 1) \hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \rangle^2} \\ &= \frac{\langle \hat{n}(t)^2 \rangle - \langle \hat{n}(t) \rangle}{\langle \hat{n}(t) \rangle^2} = 1 + \frac{(\Delta \hat{n}(t))^2 - \langle \hat{n}(t) \rangle}{\langle \hat{n}(t) \rangle^2}. \end{aligned}$$

Die Varianz $(\Delta \hat{n})^2 := \langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2$ ist immer größer als 0, damit folgt:

$$g^{(2)}(0) \geq 1 - \frac{1}{\langle \hat{n}(t) \rangle}.$$

Der Wert $g^{(2)}(0) = 0$ kann also nur dann erreicht werden, wenn $\langle \hat{n}(t) \rangle = 1$ ist, was nur von einem einzelnen Quantensystem als Lichtquelle gewährleistet wird. Liegt mehr als ein einzelner Emittor vor, so wird $\langle \hat{n}(t) \rangle > 1$ und $g^{(2)}(0)$ wächst bis auf einen Wert von 1 im klassischen Grenzfall einer unendlichen Anzahl von Emittoren.

Zum Abschluss dieses Abschnittes sind in Abbildung 2.2 die Kurven der $g^{(2)}$ -Funktionen der drei verschiedenen Typen von Lichtquellen zum Vergleich gezeigt.

2.4 Das Dreiniveausystem

Wir erweitern das Modell mit zwei Energieniveaus aus den Kapiteln 2.3.3 bis 2.3.5 nun auf ein Schema mit drei Niveaus, wie es beispielsweise für einzelne Rhodamin 6G-Moleküle [48], NE8-Farbzentren in Diamant [49] oder in ähnlicher Form auch

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter

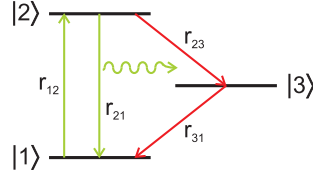


Abbildung 2.3: Schema mit drei Niveaus. Die Übergänge $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ und $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ sollen strahlungslos erfolgen. Eine Photonenemission soll lediglich bei dem Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ stattfinden.

für NV-Zentren in Diamant [50] vorgeschlagen wurde. Der zusätzliche Zustand $|3\rangle$ soll energetisch zwischen Grund- und angeregtem Zustand liegen, und wir gehen zunächst davon aus, dass nur folgende zusätzlichen Übergänge möglich sind: einer vom angeregten Zustand in das dritte Niveau und einer vom dritten Niveau in den Grundzustand (vgl. Abbildung 2.3). Dabei soll ausschließlich bei dem Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ eine Photonenemission stattfinden, d. h. die Übergänge $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ und $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ werden als strahlungslos angenommen. Im Zusammenhang mit den Messungen der $g^{(2)}$ -Funktion bedeutet diese Annahme keine Einschränkung: Selbst wenn bei den Übergängen $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ und $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ elektromagnetische Strahlung emittiert wird, so besitzt diese eine kürzere Wellenlänge als diejenige, die durch den Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ erzeugt wird. Wie in Kapitel 4.2.1 deutlich wird, findet bei unseren Korrelationsmessungen immer eine enge spektrale Filterung statt, sodass für uns nur die Photonen des Übergangs $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ relevant sind; damit ist die Annahme strahlungsloser Übergänge $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ und $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ gerechtfertigt. Das erweiterte Ratengleichungssystem für dieses Schema lautet:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -\rho_1 \cdot r_{12} + \rho_2 \cdot r_{21} + \rho_3 \cdot r_{31} \\ \dot{\rho}_2 &= \rho_1 \cdot r_{12} - \rho_2 \cdot (r_{21} + r_{23}) \\ \dot{\rho}_3 &= \rho_2 \cdot r_{23} - \rho_3 \cdot r_{31}.\end{aligned}\tag{2.19}$$

Wie in Abschnitt 2.3.5 erklärt wurde, ist es zur Bestimmung der $g^{(2)}$ -Funktion ausreichend, die Lösung für $\rho_2(\tau)$ mit der Anfangsbedingung $\rho_1(0) = 1$ zu lösen, wobei gleichzeitig $\rho_1(\tau) + \rho_2(\tau) + \rho_3(\tau) = 1$ erfüllt sein muss (d. h. $\rho_2(0) = \rho_3(0) = 0$). Diese Lösung kann wie auch schon beim Zweiniveausystem analytisch gewonnen werden und hat die Form

$$\rho_2(\tau) = \rho_{2\infty} \cdot (1 - (1 + a) \cdot e^{-\tau/\tau_1} + a \cdot e^{-\tau/\tau_2}).$$

Dabei entspricht

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \rho_2(\tau) = \frac{r_{12}r_{31}}{r_{12}r_{23} + r_{12}r_{31} + r_{21}r_{31} + r_{23}r_{31}} := \rho_{2\infty}$$

dem stationären Grenzfall. In $\rho_2(\tau)$ sind drei weitere Parameter enthalten, die folgendermaßen definiert sind:

$$\tau_{1,2} := \frac{2}{A \pm \sqrt{A^2 - 4B}} \quad \text{und} \quad a := \frac{1 - r_{31}\tau_2}{r_{31}(\tau_2 - \tau_1)},\tag{2.20}$$

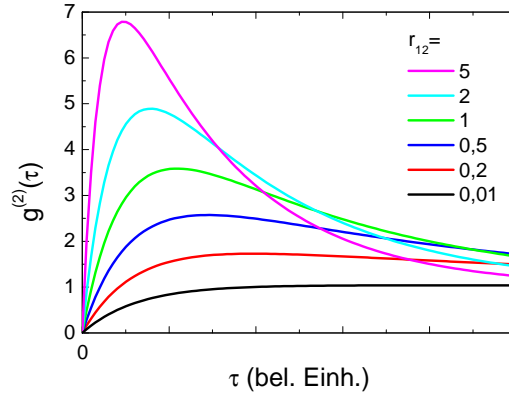


Abbildung 2.4: Korrelationsfunktion eines Dreiniveausystems für konstante Raten $r_{21} = 1$, $r_{23} = 1$ und $r_{31} = 0,1$ und verschiedene Pumpraten r_{12} .

mit den Abkürzungen

$$A := r_{12} + r_{21} + r_{23} + r_{31},$$

$$B := r_{12}r_{23} + r_{12}r_{31} + r_{21}r_{31} + r_{23}r_{31}.$$

Die Korrelationsfunktion des Dreiniveausystems ergibt sich aus der Normierung auf den stationären Grenzfall:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a) \cdot e^{-\tau/\tau_1} + a \cdot e^{-\tau/\tau_2}. \quad (2.21)$$

Diese Funktion weist wichtige Unterschiede zur Korrelationsfunktion eines Systems mit zwei Energieniveaus auf: Je nach Größe der Raten r_{ij} steigt sie deutlich über den Wert von 1, der für die $g^{(2)}$ -Funktion in Gleichung 2.18 eine Obergrenze darstellt. Die Ursache dafür ist das dritte Energieniveau, dessen Existenz dafür sorgt, dass die Besetzungszahl des angeregten Zustandes zwar zunächst ansteigt, dann aber zugunsten der Besetzung eben dieses dritten Niveaus wieder abfällt. Nach dem Erreichen des lokalen Maximums fällt die Funktion exponentiell auf 1 ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.4 verdeutlicht. Dort ist außerdem sichtbar, dass sich dieser Effekt bei ansonsten konstanten Raten um so mehr ausprägt, je größer die Pumprate r_{12} wird.

Die Ursache für die steigende Höhe des Überschingers liegt in der Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit für eine schnelle Besetzung des angeregten Niveaus umso höher ist, je stärker das System gepumpt wird. Mit steigender Pumpleistung steigt außerdem die Anzahl der Zyklen von Anregung und anschließender Relaxation, die das System pro Zeiteinheit durchläuft. Dies hat zur Folge, dass es seinen Gleichgewichtszustand mit stärkerem Pumpen schneller erreicht, was sich in der $g^{(2)}$ -Funktion in einem schnelleren Abfall auf 1 nach dem Überschwinger äußert.

2.4.1 Das Deshelving

Wie wir später sehen werden, kommt es bei einem Dreiniveausystem häufig vor, dass die Lebensdauer des Zustandes $|3\rangle$ wesentlich länger ist als die aller anderen

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter

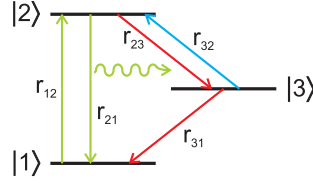


Abbildung 2.5: Schema mit drei Niveaus, indem ein Deshelving von Zustand (3) nach Zustand (2) möglich ist.

beteiligten Niveaus. Die Folge ist eine sehr kleine Rate r_{31} , verglichen mit den anderen Raten. In einem solchen Fall kann das System in einem Zyklus aus Anregung und Relaxation für eine gewisse Zeit in diesem Zustand gefangen werden. Man bezeichnet den Zustand $|3\rangle$ deshalb auch als *Shelvingzustand* und die Rate r_{31} als *Deshelvingrate*. Die Ursache für eine lange Lebensdauer des Zustands $|3\rangle$ kann zum Beispiel ein Dipolverbot für den Übergang $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ sein, falls Grund- und angeregter Zustand Tripletzustände sind und der Shelvingzustand ein Singulettzustand ist. Ein Beispiel für ein solches System ist das NV-Farbzentrum in Diamant [50].

In manchen Fällen stellt sich jedoch heraus, dass die Rate, mit welcher der Shelvingzustand entleert wird, von der Pumpleistung abhängig ist (z. B. bei einzelnen Terylenmolekülen [51]). Ein solches Verhalten kann z. B. mit der Annahme einer fünften Rate r_{32} beschrieben werden, die einen Übergang vom Shelvingzustand zurück in den angeregten Zustand beschreibt (vgl. Abbildung 2.5). Die für diesen Übergang notwendige Energie muss dem System von außen zugeführt werden, daher ist die Annahme sinnvoll, dass r_{32} mit steigender Pumpleistung anwächst, so wie dies auch für die Rate r_{12} der Fall ist. Die Leistungsabhängigkeiten beider Raten werden in den nächsten beiden Abschnitt diskutiert.

Für ein in solches System kann man ebenfalls ein Ratengleichungssystem aufstellen:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -\rho_1 \cdot r_{12} + \rho_2 \cdot r_{21} + \rho_3 \cdot r_{31} \\ \dot{\rho}_2 &= \rho_1 \cdot r_{12} - \rho_2 \cdot (r_{21} + r_{23}) + \rho_3 \cdot r_{32} \\ \dot{\rho}_3 &= \rho_2 \cdot r_{23} - \rho_3 \cdot (r_{31} + r_{32}).\end{aligned}\tag{2.22}$$

Auch dieses kann unter den Randbedingungen $\rho_1(\tau) + \rho_2(\tau) + \rho_3(\tau) = 1$ und $\rho_1(0) = 1$ (d. h. $\rho_2(0) = \rho_3(0) = 0$) analytisch gelöst werden, und es ergibt sich eine $g^{(2)}$ -Funktion derselben Form wie Gleichung 2.21, also

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a) \cdot e^{-\tau/\tau_1} + a \cdot e^{-\tau/\tau_2}.$$

Allerdings sind die enthaltenen Parameter anders definiert. So gilt jetzt:

$$\tau_{1,2} := \frac{2}{A \pm \sqrt{A^2 - 4B}} \quad \text{und} \quad a := \frac{1 - r_{31}\tau_2}{(r_{31} + r_{32}) \cdot (\tau_2 - \tau_1)},\tag{2.23}$$

mit

$$\begin{aligned}A &:= r_{12} + r_{21} + r_{23} + r_{31} + r_{32}, \\ B &:= r_{12}r_{23} + r_{12}r_{31} + r_{12}r_{32} + r_{21}r_{31} + r_{21}r_{32} + r_{23}r_{31}.\end{aligned}$$

2.5 Das Sättigungsverhalten von Einzelphotonenemittern

Zweiniveausystem

Ein entscheidender Faktor in Bezug auf die Leistungsfähigkeit einer Quelle für einzelne Photonen ist die Rate, mit der diese emittiert werden. Diese Rate entspricht dem Produkt der Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho_2(t)$ des angeregten Zustandes mit der Rate des strahlenden Übergangs. Geht man davon aus, dass der Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ in jedem Fall zu der Emission eines Photons führt (d. h. die Quanteneffizienz ist gleich 1), so entspricht diese Übergangsrate dem Parameter r_{21} . Experimentell wird immer die mittlere Photonenrate R bestimmt, darum muss man für die Besetzungswahrscheinlichkeit den stationären Fall annehmen:

$$R = \rho_{2\text{stat}} \cdot r_{21} = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_2(t) \cdot r_{21}.$$

Für ein Zweiniveausystem ergibt sich so zusammen mit Gleichung 2.14:

$$R_{2N} = \rho_{2\infty,2N} \cdot r_{21} = \frac{r_{12} \cdot r_{21}}{r_{12} + r_{21}}.$$

Im unseren Experimenten werden die Farbzentren mit Laserlicht angeregt, die Pump-rate r_{12} hängt darum direkt mit der Leistung P des Lasers zusammen. Nimmt man zwischen dieser Leistung und der Pumprate einen linearen Zusammenhang gemäß

$$r_{12}(P) =: \sigma \cdot P, \quad (2.24)$$

an, so folgt:

$$R_{2N}(P) = \frac{P \cdot r_{21}}{P + r_{21}/\sigma} =: R_{\infty,2N} \cdot \frac{P}{P + P_{S,2N}}. \quad (2.25)$$

R_{2N} folgt dem Verlauf einer typischen Sättigungskurve (siehe auch Abbildung 2.6). Darum wird der Parameter R_{∞} auch *Sättigungszählrate* genannt, während P_S als *Sättigungsleistung* bezeichnet wird.

Dreiniveausystem

Beim Dreiniveausystem ohne Deshelving weist die Zählrate im Prinzip die gleiche Leistungsabhängigkeit auf; die beiden enthaltenen Parameter sind jedoch anders definiert. Dies folgt aus dem stationären Wert von ρ_2 (vgl. Kapitel 2.4). So ergibt sich hier die Zählrate

$$R_{3N}(P) = \frac{r_{12} \cdot r_{31}}{r_{12}r_{23} + r_{12}r_{31} + r_{21}r_{31} + r_{23}r_{31}} =: R_{\infty,3N} \cdot \frac{P}{P + P_{S,3N}}, \quad (2.26)$$

allerdings mit den neuen Sättigungsparametern des Dreiniveausystems:

$$R_{\infty,3N} := \frac{r_{21}r_{31}}{r_{23} + r_{31}} \quad \text{und} \quad P_{S,3N} := \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{(r_{21} + r_{23}) \cdot r_{31}}{r_{23} + r_{31}}. \quad (2.27)$$

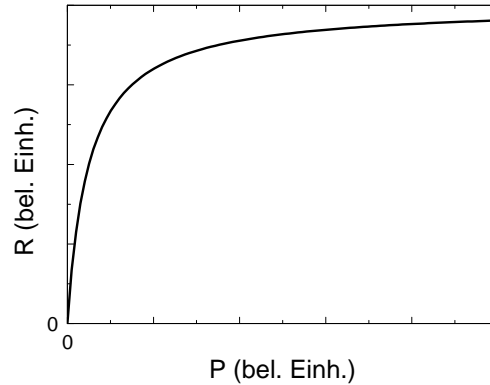


Abbildung 2.6: Allgemeine Sättigungskurve eines Zwei- oder Dreiniveausystems gemäß Gleichung 2.25: Aufgetragen ist die Photonenemissionsrate gegen die Anregungsleistung.

Dreiniveausystem mit Deshelving

Ein Dreiniveausystem mit Deshelving zeigt ebenfalls ein Sättigungsverhalten, dessen explizite Beschreibung ist jedoch wesentlich komplizierter als im Falle der beiden vorangegangenen Modelle. Die entsprechende Gleichung ist für diese Arbeit nicht von Relevanz, deswegen soll hier der Vollständigkeit halber lediglich auf ihre prinzipielle Form hingewiesen werden:

$$R_{3N,D}(P) = \frac{P \cdot (aP + b)}{cP^2 + dP + e}.$$

Auch diese Abhängigkeit kann über die Berechnung der stationären Besetzungszahl ρ_2 gewonnen werden. Die Parameter a , b , c , d und e hängen in verschiedener Weise von den Raten des Modells ab und beinhalten sowohl die genaue Leistungsabhängigkeit der Pump- als auch die der Deshelvingrate. Für die beiden Grenzfälle kleiner und großer Leistungen verhält sich die Funktion analog zu der des Dreiniveausystems ohne Deshelving, d. h. für kleine Leistungen geht sie in eine Ursprungsgerade über, während sie für große Leistungen gegen einen konstanten Wert strebt. Dieser kann mit Hilfe der stationären Lösung der Besetzungszahl des angeregten Zustandes aus Gleichungssystem 2.22 berechnet werden:

$$R_{\infty,3N,D} = \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} (\rho_{2\text{stat}} \cdot r_{21}) = \frac{(r_{31} + r_{32\infty}) \cdot r_{21}}{r_{23} + r_{31} + r_{32\infty}}. \quad (2.28)$$

2.6 Die experimentelle Bestimmung der Raten der verschiedenen Modelle

Ein Ziel unserer Untersuchungen ist die vollständige Beschreibung der Dynamik einzelner Farbzentren in Diamant durch ein einfaches Niveauschema vergleichbar mit denen, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden. Dazu müssen alle Raten bestimmt

2.6 Die experimentelle Bestimmung der Raten der verschiedenen Modelle

werden, die in dem entsprechenden Ratengleichungssystem auftreten. Die entsprechenden Verfahrensweisen hängen eng mit den Parametern des jeweiligen Modells zusammen und sollen darum schon an dieser Stelle beschrieben werden.

Zweiniveausystem

Im Falle des Zweiniveausystems enthalten die Ratengleichungen lediglich die beiden Raten r_{12} und r_{21} . Für ihre Bestimmung betrachtet man zunächst die Leistungsabhängigkeit der entsprechenden $g^{(2)}$ -Funktion (siehe Gleichung 2.18) bzw. des enthaltenen Parameters. So fällt auf, dass für den Grenzwert von τ_1 für niedrige Anregungsleistungen gilt:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \tau_1 = \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_1 = \frac{1}{r_{21}}.$$

Die Rate r_{21} kann also bestimmt werden, indem man die $g^{(2)}$ -Funktion für verschiedene Anregungsleistungen misst und die Daten mit der entsprechenden Funktion fittet. So gewinnt man die Leistungsabhängigkeit von τ_1 . Dessen extrapolierte Wert für $P \rightarrow 0$ entspricht dann der Rate r_{21} .

r_{12} , die zweite am Zweiniveaumodell beteiligte Rate, hat keinen konstanten Wert, sondern sie wächst mit steigender Leistung. Nimmt man den linearen Zusammenhang $r_{12} = \sigma \cdot P$ an, so kann man den Proportionalitätsfaktor σ auf zwei Arten bestimmen: Die erste Möglichkeit ist ein Fit der experimentell gewonnenen Werte von τ_1 mit dem Zusammenhang aus Gleichung 2.15:

$$\tau_1 = \frac{1}{r_{12} + r_{21}} =: \frac{1}{\sigma \cdot P + r_{21}},$$

mit dem vorher bestimmten r_{21} als festem Wert und σ als Fitparameter. Als zweite Möglichkeit kann man σ aus einer Sättigungsmessung bestimmen: Die Daten einer leistungsabhängigen Messung der Zählrate müssen dazu mit der Funktion

$$R(P) = R_\infty \cdot \frac{P}{P + P_S}$$

gefittet werden, wobei der Fitparameter P_S dem Quotienten r_{21}/σ entspricht (siehe Gleichung 2.25).

Dreineiveausystem

Im Falle des Dreineiveausystems ohne Deshelving existieren zusätzlich zur Pumprate drei weitere Raten, die bestimmt werden müssen. Dazu verwendet man zunächst den gleichen Grenzwert wie im Falle des Zweiniveausystems, d. h. man betrachtet τ_1 für kleine Leistungen. Außerdem benutzt man zwei weitere Grenzwerte der beiden zusätzlichen Parameter τ_2 und a aus der $g^{(2)}$ -Funktion gemäß Gleichung 2.21. Aus der leistungsabhängigen Darstellung aller drei Größen in Abbildung 2.7 geht hervor, dass sich sowohl für τ_2 als auch für a der Grenzwert für große Anregungsleistungen

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter

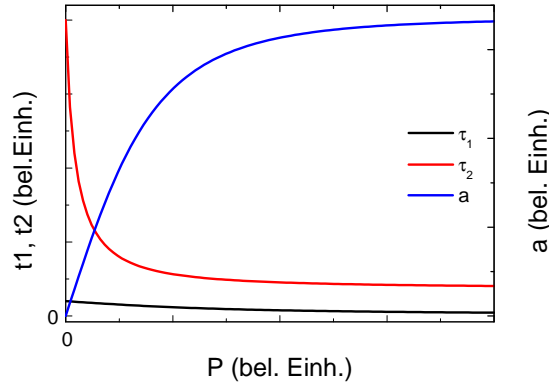


Abbildung 2.7: Leistungsabhängiger Verlauf der Parameter τ_1 , τ_2 und a aus der $g^{(2)}$ -Funktion eines Dreiniveausystems. Die Raten r_{21} , r_{23} , r_{31} und der Parameter σ sind als konstant angenommen.

anbietet. Aus den Zusammenhängen aus den Gleichungen 2.20 folgen die Bedingungen

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_1 = \frac{1}{r_{21} + r_{23}} \quad , \quad \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \tau_2 = \frac{1}{r_{23} + r_{31}} \quad \text{und} \quad \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} a = \frac{r_{23}}{r_{31}}. \quad (2.29)$$

Mit diesen drei durch Extrapolation der experimentellen Daten gewonnenen Werten lassen sich dann die drei Raten r_{21} , r_{23} und r_{31} berechnen.

Setzt man für die Pumprate erneut einen linearen Zusammenhang voraus, so kann der Faktor σ durch Fits an die Leistungsabhängigkeiten von τ_1 oder τ_2 gemäß Gleichung 2.23 gewonnen werden, in die man die zuvor bestimmten Raten und den linearen Zusammenhang $r_{12} = \sigma \cdot P$ einsetzt.

Auch hier ist alternativ eine Bestimmung über eine Sättigungsmessung möglich. Die entsprechende Fitfunktion ist zwar dieselbe wie die des Zweiniveausystems, allerdings gilt jetzt der veränderte Zusammenhang zwischen Sättigungsleistung und σ aus Gleichung 2.27 .

Dreiniveausystem mit Deshelving

Auch wenn man das Modell des „einfachen“ Dreiniveausystems um das Deshelving erweitert, ist eine Bestimmung aller beteiligten Raten möglich. Dazu benutzt man die gleichen Grenzwerte wie für das einfachere Modell, d. h.

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_1 \quad , \quad \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \tau_2 \quad \text{und} \quad \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} a \quad ,$$

allerdings wird aufgrund der zusätzlich in dem Modell enthaltenen fünften Rate eine vierte Gleichung benötigt, die man aus dem Grenzwert

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_2$$

2.6 Die experimentelle Bestimmung der Raten der verschiedenen Modelle

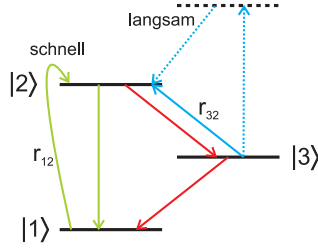


Abbildung 2.8: Schema mit drei Niveaus und Deshelving. Die gestrichelten Pfeile stellen den Deshelvingprozess dar, der effektiv durch den blauen, durchgezogenen Pfeil beschrieben werden kann.

gewinnen kann. Diese vier Grenzwerte sind, verglichen mit denen des einfacheren Modells jedoch um einiges komplizierter, aus diesem Grund machen wir zunächst einige Annahmen bezüglich der beiden leistungsabhängigen Raten r_{12} und r_{32} .

Für r_{12} nehmen wir nach wie vor eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsleistung an und auch für r_{32} ist ein solcher Zusammenhang zunächst naheliegend. Letzteres führt allerdings dazu, dass der Grenzwert von a für große Leistungen gleich 0 wird. Dieses Verhalten ist, wie wir später sehen werden, bei den von uns untersuchten Farbzentren nicht gegeben. Physikalisch bedeutet dies, dass die Entvölkerung des Shelvingzustandes nicht unendlich schnell erfolgen kann, sondern einer gewissen zeitlichen Beschränkung unterliegt. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Ein Zurückpumpen des Systems aus dem Shelvingzustand in den angeregten Zustand erfolgt nichtresonant, da der Shelvingzustand energetisch zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand liegen muss. Also muss ein zusätzliches Niveau vorliegen, über welches das Deshelving abläuft; ein vergleichbares Modell wird von Fleury et al. in Referenz [51] für einzelne Terylenmoleküle vorgeschlagen. Nimmt man nun an, dass die Übergangsrates von dem zusätzlichen Niveau in den angeregten Zustand endlich ist, so ist auch die Gesamtrate der Deshelvingprozesses nach oben begrenzt. Daher ist es sinnvoll, für die Rate r_{32} ein Sättigungsverhalten anzunehmen. Im Grunde muss man ein ähnliches Verhalten auch für das Pumpen vom Grundzustand in den angeregten Zustand annehmen, das ebenfalls nichtresonant erfolgt. Wir machen für r_{12} hier dennoch die Annahme eines linearen Zusammenhangs bzw. gehen davon aus, dass die Sättigung in ihrem Fall erst bei so hohen Anregungsleistungen bemerkbar wird, dass sie für uns nicht von Relevanz ist. Zur Verdeutlichung ist das beschriebene Schema in Abbildung 2.8 noch einmal gezeigt. Aufgrund dieser Überlegungen machen wir also die Ansätze:

$$r_{12} = \sigma \cdot P \quad \text{und} \quad r_{32} = \frac{P \cdot r_{32\infty}}{P + P_{32s}}, \quad (2.30)$$

mit den festen Parametern σ , $r_{32\infty}$ und P_{32s} . Damit vereinfachen sich die vier Grenzwerte zu

$$\begin{aligned} \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_1 &= \frac{1}{r_{21} + r_{23}} & \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} a &= \frac{r_{23}}{r_{31} + r_{32\infty}} \\ \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_2 &= \frac{1}{r_{31}} & \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \tau_2 &= \frac{1}{r_{23} + r_{31} + r_{32\infty}}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

2 Die theoretische Beschreibung einzelner Emitter

Nach den entsprechenden Extrapolationen können aus den resultierenden vier Gleichungen die vier Raten r_{21} , r_{23} , r_{31} und $r_{32\infty}$ bestimmt werden.

Für dieses Modell ist es jedoch nicht möglich, die verbliebenen Parameter σ und P_{32s} aus einer Sättigungsmessung zu gewinnen, da sich die Photonenzählrate hier nicht in der Form von Gleichung 2.25 darstellen lässt. Darum wählen wir eine andere Vorgehensweise, bei der wir die Beziehungen zwischen den Parametern τ_1 , τ_2 und a und den an dem Modell beteiligten Raten (siehe Gleichung 2.23) als Fitfunktionen verwenden. Da diese Ausdrücke recht kompliziert sind, sollen sie hier nicht explizit genannt werden; sie verhalten sich qualitativ jedoch genau wie die in Abbildung 2.7 gezeigten Kurven. Setzt man die schon bestimmten Raten r_{21} , r_{23} , r_{31} und $r_{32\infty}$ in die drei entsprechenden Funktionen ein, können die noch unbekanntenen Werte von σ und P_{32s} aus den Fits an $\tau_1(P)$, $\tau_2(P)$ und $a(P)$ gewonnen werden.

3 Farbzentren in Diamant

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Farbzentren in Diamant zur Erzeugung einzelner Photonen verwendet. Im folgenden Kapitel werden allgemeine Aspekte dieser Systeme vorgestellt: Zunächst werden einige Eigenschaften des Wirtsmaterials selbst genannt, die für unsere Untersuchungen wichtig sind. Neben strukturellen und optischen Merkmalen des Diamanten wird es dabei vor allem um seine Einteilung in verschiedene Klassen gehen. So ist neben einer Gruppierung aufgrund der Verunreinigungen eines Diamanten eine Unterscheidung bezüglich verschiedener Morphologien möglich. Dieser Aspekt ist im Hinblick auf diese Arbeit wichtig, da eine Vielzahl der vorgestellten Messungen an Diamanten durchgeführt wurden, bei denen es sich nicht um Einkristalle im eigentlichen Sinne, sondern vielmehr um einkristalline Nanodiamanten handelt. Anschließend werden die im Hinblick auf die Quanteninformationstechnologie wichtigen Vertreter der Farbzentren präsentiert; dies führt zu den in dieser Arbeit untersuchten Ni/Si-Zentren. Im letzten Teil des Kapitels werden unterschiedliche Möglichkeiten zur Herstellung von Farbzentren in Diamant vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die Technik der Ionenimplantation eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung einzelner Farbzentren angewandt wurde.

3.1 Diamant

3.1.1 Atomare Struktur

Diamant ist, wie auch Graphit, eine Modifikation des Kohlenstoffs. Graphit stellt dabei die bei Normalbedingungen stabile Variante dar, während Diamant streng genommen nur eine metastabile Modifikation ist [52]. Die Temperatur, bei der er in Graphit überzugehen beginnt, liegt im Vakuum jedoch bei 1500 °C [53]. Außerdem beginnt Diamant an Luft erst bei ca. 700 °C zu Kohlendioxid zu verbrennen [54], folglich ist Diamant bei Raumtemperatur und Normaldruck faktisch ebenfalls stabil. In Graphit liegen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen sp^2 -Bindungen vor, was zu einer Anordnung in Schichten aus kovalent gebundenen Sechsecken führt. Diese Ebenen sind aufeinander geschichtet und wechselwirken lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte. Im Gegensatz dazu liegen im Diamanten sp^3 -Bindungen zwischen allen benachbarten C-Atomen vor, was zu einer tetraedrischen Anordnung der nächsten Nachbaratome führt. Aus der sp^3 -Hybridisierung resultiert außerdem eine sehr hohe mechanische Stabilität, die Diamant zum härtesten aller natürlichen Mineralien auf der Skala nach Mohs macht. Diese Härte sorgt für eine erhöhte Langzeitstabilität einzelner Farbzentren gegenüber beispielsweise einzelnen organischen Molekülen [36], was einen wichtigen Aspekt im Hinblick auf die Nutzung von Farbzentren als Ein-

3 Farbzentren in Diamant

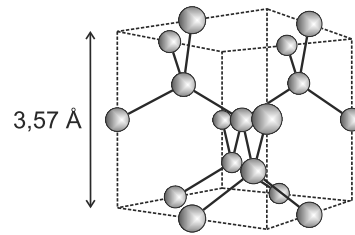


Abbildung 3.1: Schematische Struktur des Diamantgitters. Ein Kohlenstoffatom bildet mit seinen nächsten Nachbarn ein Tetraeder, was insgesamt eine kubische Struktur aus zwei gegeneinander verschobenen fcc-Gittern ergibt.

zelphotonenquellen ausmacht. Man kann die Anordnung von Tetraedern auch als eine kubische Struktur auffassen (vgl. Abbildung 3.1): Dabei wird der Kristall aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter aus C-Atomen mit zweiatomiger Kohlenstoffbasis gebildet. Diese beiden Atome sind um den Vektor $(\frac{a}{4}; \frac{a}{4}; \frac{a}{4})$ gegeneinander verschoben [55]. Dabei ist a die Kantenlänge einer der beiden fcc-Einheitszellen und wird als die Gitterkonstante des Diamantgittertyps bezeichnet. Im Falle des Diamanten selbst beträgt sie 3,57 Å [56], woraus mit der atomaren Masse des Kohlenstoffs von 12,01 u eine Dichte von 3,52 g/cm³ resultiert. Da die übrigen Kohlenstoffmodifikationen für diese Arbeit nicht relevant sind, soll auf diese nicht näher eingegangen werden.

3.1.2 Optische Eigenschaften

Im Hinblick auf Anwendungen in der Optik spielt die Größe der elektronischen Bandlücke des Diamanten eine wichtige Rolle. Im Zentrum der Brillouin-Zone liegt der energetische Abstand von Valenz- und Leitungsband bei 7,3 eV (direkte Bandlücke), seine minimale indirekte Bandlücke entspricht ca. 5,47 eV [57]. Diese führt dazu, dass Diamant für alle Wellenlängen transparent ist, die größer sind als 227 nm, also auch im ultravioletten Teil des elektromagnetischen Spektrums. Wie später (in Kapitel 3.2) deutlich wird, sorgt diese breitbandige Transparenz dafür, dass eine Vielzahl von optisch aktiven Komplexen existieren, für die der Diamant als eine transparente Matrix fungiert. Einen für uns negativen Aspekt stellt jedoch der hohe Brechungsindex von Diamant dar: Dieser liegt für sichtbares Licht zwischen 2,49 (bei 360 nm) und 2,40 (bei 800 nm) und ist nahezu temperaturunabhängig [58]. Der Unterschied dieses Brechungsindexes zu dem von Luft ($n = 1$) vermindert aufgrund von Brechung unter Umständen die Effizienz, mit der aus dem Diamant austretende Fluoreszenz aufgesammelt werden kann. Dieser Effekt wird im Zusammenhang mit unseren Messungen (Kapitel 6.2.3) noch ausführlicher diskutiert.

3.1.3 Klassifizierung von Diamant

Nach Verunreinigung

Aufgrund von Verunreinigungen im Diamantgitter, wie sie beispielsweise bei natürlichen Diamanten häufig vorkommen, können sich die oben genannten optischen Eigen-

schaften jedoch ändern. So führen beispielsweise Stickstoffeinschlüsse bei ausreichender Konzentration zu einer gelblichen Färbung der ansonsten farblos erscheinenden Kristalle. Die „klassische“ Einteilung verschiedener Diamanten beruht auf dem Grad dieser Verunreinigungen, insbesondere denen an Stickstoff und Bor.

- **Typ Ia:** Mit Abstand die meisten natürlichen Diamanten (ca. 98 %) gehören zu dieser Gruppe [58]. Sie weisen einen Stickstoffgehalt von bis zu 3000 ppm auf, der zumeist in aggregierter Form, d. h. in Clustern vorliegt. Ia-Diamanten werden nochmals unterteilt in IaA- und IaB-Typen: Bei ersteren liegen die Stickstoffatome in den Aggregaten noch paarweise vor und beeinflussen die Färbung der Diamanten so gut wie gar nicht. In IaB-Diamanten jedoch bilden die N-Atome ausgedehnte Cluster, die zu einer Absorption im blauen Teil des sichtbaren Spektrums und damit zu einer gelblichen bis braunen Verfärbung führen können.
- **Typ Ib:** Diese Klasse macht nur ca. 0,1 % aller natürlichen Diamanten aus [58]. Sie enthalten bis zu 500 ppm Stickstoff, der hier jedoch in substitutioneller Form vorliegt. Dadurch wird zusätzlich zu blauem auch grünes Licht absorbiert, was zu einer intensiveren gelben oder braunen Verfärbung führt, als dies bei den Ia-Diamanten der Fall ist. Trotz ihrer Seltenheit unter den natürlichen Diamanten sind sie von gewisser Bedeutung, da fast alle synthetischen Diamanten, die mit dem HPHT-Verfahren (engl. *high-pressure-high-temperature*) hergestellt werden, Ib-Diamanten sind.

Im Vergleich zu den bis hierhin vorgestellten Typen, enthalten Diamanten des Typs II wesentlich geringere Konzentrationen an Stickstoff. Von dem Diamanthersteller Element Six (Isle of Man) wird ein Grenzwert von 5 ppm genannt¹. Im Gegensatz zu Typ I-Diamanten transmittieren sie Strahlung mit kleineren Wellenlängen von bis zu 227 nm. In der Natur werden sie unter extrem hohem Druck über einen längeren Zeitraum hinweg gebildet.

- **Typ IIa:** Bis zu ca. 2 % aller natürlichen Diamanten sind diesen Typs [58]. Sie sind normalerweise farblos und außerdem elektrisch isolierend. Diesem Typ kommt erhöhte Bedeutung zu, da die meisten Diamanten, die mit dem CVD-Verfahren (siehe unten) hergestellt werden, in diese Kategorie fallen.
- **Typ IIb:** Dieser Typ hat unter den natürlichen Diamanten eine Häufigkeit von ca. 0,1 % [58]. Er enthält signifikante Anteile an Bor, das durch seine Absorption im roten bis gelben Teil des sichtbaren Spektrums je nach Konzentration zu einer grauen bis blauen Farbe führen kann. Der Einbau des Halbleiters Bor im Kohlenstoffgitter führt aufgrund der entstehenden Elektronenlöcher zu einer elektrischen Leitfähigkeit (*p-Leitung*) [59].

Für diese Arbeit verwendeten wir ausschließlich synthetische einkristalline Diamanten des Typs IIa, die von der Firma Element Six (Isle of Man) hergestellt wurden. Der

¹vgl. Webseite: <http://www.e6cvd.com>

3 Farbzentren in Diamant

| Hersteller | Element Six | |
|------------|-------------|------------------|
| Typ | Iia | Electronic Grade |
| [N] | < 1 ppm | < 0,005 ppm |
| [B] | < 0,05 ppm | < 0,001 ppm |

Tabelle 3.1: Parameter der in dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Diamanten (Herstellerangaben). Bei beiden Typen handelt es sich der klassischen Einteilung nach um Iia-Diamanten, der Typ Electronic Grade verfügt jedoch über eine erheblich höhere Reinheit und wurde bei einigen Proben verwendet, um einen möglichen Einfluss von Stickstoffverunreinigungen zu minimieren.

zugrunde liegende Dampfabscheidungs- bzw. CVD-Prozess (*chemical-vapour-deposition*) ist beispielsweise in [60] beschrieben und läuft prinzipiell folgendermaßen ab: In einem Reaktor wird ein Plasma aus Methan und Wasserstoff bei einem Druck von bis zu ca. 250 mbar gebildet. Der Wasserstoff wird radikalisiert und so hochreaktiv; die Methanmoleküle werden in Wasserstoffatome und Methylgruppen aufgespalten, welche daraufhin mit dem enthaltenen C-Atom an das Substrat adsorbieren. Der radikalisierte Wasserstoff sorgt anschließend für eine Abspaltung von H-Atomen und ermöglicht so die weitere Adsorption von Graphit. Unter den vorliegenden Randbedingungen wird hier zwar die Graphitmodifikation bevorzugt, diese weist allerdings unter dem Einfluss der Wasserstoffradikale eine 100-fach höhere Ätzrate als Diamant auf, was insgesamt zu der Bildung eines Diamantgitters führt.

Die Firma Element Six bietet zwei unterschiedliche für uns interessante Arten von Iia-Diamanten an, die sich nochmals in ihrer Reinheit unterscheiden. So wurden zwar für die große Mehrzahl aller Proben „normale“ CVD-Diamanten verwendet, allerdings benutzten wir für einige wenige Proben auch extrem reine Diamanten des Typs *Electronic Grade*. Diese weisen sowohl einen noch geringeren Stickstoff-, als auch einen geringeren Borgehalt auf. Die genauen Herstellerangaben sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Nach Morphologie

Da es im späteren Verlauf dieser Arbeit auch Diamantproben einer anderen Morphologie als der einkristallinen betrachtet werden, soll kurz auf die unterschiedlichen Formen von CVD-Diamanten eingegangen werden. Bei deren Herstellung spielen sowohl die Wachstumsparameter als auch die Art des verwendeten Substrates eine wichtige Rolle, da entsprechende Veränderungen die Morphologie der hergestellten Schichten deutlich verändern können. So ist es zur Herstellung eines Einkristalls notwendig, ein Substrat zu verwenden, dessen Gitterparameter möglichst gut mit denen des zu wachsenden Diamanten übereinstimmen. Dies betrifft zum einen Gitterkonstante ($3,57 \text{ \AA}$) und -struktur (fcc mit zweiatomiger Basis), als auch den niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Diamanten von ca. $0,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur [61]. Das nächstliegende Substrat ist Diamant selbst [62] – man

| Bezeichnung | Kristallitgröße | Herstellungsbedingungen |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Einkristalle | – | passende Substrate (siehe Text) |
| Polykristalle | 50 nm bis 10 μm | niedrige Methankonzentration |
| Nanokristalle | 10 nm bis 50 nm | hohe Methankonzentration |
| Ultrananokristalle | < 10 nm | hohe Methankonz., kaltes Substrat |

Tabelle 3.2: CVD-Diamanten mit verschiedenen Morphologien und die zugehörigen Entstehungsbedingungen.

spricht in einem solchen Fall von *Homoepitaxie*. So kann man z. B. einen mit dem HPHT-Verfahren hergestellten und damit weniger reiner Stein als Substrat für einen reineren CVD-Diamanten verwenden, der dann nach dem Wachstum beispielsweise durch Laserschneiden von dem Substrat gelöst wird. Inzwischen ist es jedoch ebenfalls gelungen, Diamant auf fremde Substrate zu wachsen. Je nach Material ist dabei eine vorherige Bekeimung (engl. *seeding*) notwendig oder das Wachstum findet direkt an dem Gitter des Fremdsubstrates statt (sog. *Heteroepitaxie*); das eigentliche Wachstum läuft bei beiden Verfahren im Prinzip genauso ab wie bei einer Homoepitaxie. Als optimales Substrat für die Heteroepitaxie einkristalliner Schichten hat sich Iridium erwiesen, das sowohl bezüglich seiner Gitterparameter als auch seines thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine gute Übereinstimmung zum Diamanten aufweist und so das heteroepitaktische Wachstum einkristalliner Schichten ermöglicht [63, 64].

Bei der Verwendung der meisten anderen Substrate, wie z. B. Glas, ist es jedoch nicht möglich, eine einkristalline Schicht zu wachsen. Selbst wenn die gleichen Parameter wie zum Wachstum eines Einkristalls verwendet werden, d. h. im Wesentlichen ein niedriger Methanpartialdruck und eine gemäßigte Substrattemperatur [65], ist höchstens die Herstellung einer sog. *polykristallinen* Schicht möglich [62]. Darunter versteht man eine Diamantschicht, die aus einzelnen, unterschiedlich orientierten Diamantkristalliten aufgebaut ist. Je nach Wahl der Wachstumsparameter verändert sich diese Morphologie jedoch erneut: Mit steigendem Methanpartialdruck verringert sich die Größe der einzelnen Polykristallite und man gelangt zu so genannten *nanokristallinen* Schichten. Erniedrigt man zusätzlich die Temperatur des Substrates, so ist das Ergebnis eine noch geringere Kristallitgröße und man spricht von einer *ultrananokristallinen* Morphologie [66]. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Morphologien und die zugehörigen Wachstumsparameter der vorgestellten Diamanten ist in Tabelle 3.2 gezeigt. Was ihre optischen Eigenschaften betrifft, so unterscheiden sich die ultranano- bis polykristallinen Diamanten von den Einkristallen vor allem durch eine erhöhte Absorption [67]. Diese wird durch Kohlenstoff an den Grenzflächen zwischen den Diamantkristalliten verursacht, der nicht in der Diamantphase vorliegt [68, 69], sondern in der Form von Graphit und amorphem Kohlenstoff. Der relative Anteil dieses Nichtdiamantkohlenstoffs wird mit steigendem Oberfläche/Volumen-Verhältnis größer, darum ist die Absorption im Falle ultrananokristalliner Diamantschichten am größten.

3.2 Farbzentren

Ein Farbzentrum ist ein optisch aktiver Punktdefekt in einem Kristallgitter, d. h. ein Defekt, der aus Kombinationen von Gitterleerstellen und Fremdatomen besteht und elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren kann. Besitzt er diskrete Energieniveaus, die in der Bandlücke des umgebenden Festkörpers liegen, so kann er als künstliches Atom interpretiert werden, das sich in einer transparenten Matrix befindet. Ein solches Farbzentrum kann, analog zu einem einzelnen Atom, als ein einzelnes Quantensystem gesehen werden, das dazu in der Lage ist, einzelne Photonen zu emittieren. Ein großer Vorteil der Farbzentren ist jedoch ihre Festkörperumgebung, die ihre Untersuchung bei Raumtemperatur erlaubt, was mit erheblich geringerem experimentellen Aufwand verbunden ist als beispielsweise die Untersuchung eines einzelnen Atoms [27], Ions [29] oder auch eines einzelnen Quantenpunktes [32, 34]. Außerdem ist durch die Festkörpermatrix eine erhöhte Photostabilität von Farbzentren z. B. gegenüber einzelnen organischen Molekülen gegeben. Diese ist einerseits auf die hohe mechanische Stabilität und andererseits auf die Abschirmung der Emitter gegen aggressive Moleküle durch den Festkörper zurückzuführen [36]. In Bezug auf Experimente zur Quanteninformation sind insbesondere Farbzentren in Diamant attraktiv, weil die Ursachen von Dekohärenz in diesem Wirtsmaterial verhältnismäßig gering sind: So sind Diamanten im Allgemeinen sehr isotopenrein, die Konzentration freier Elektronen ist sehr gering und selbst bei Raumtemperatur treten nur in einem sehr geringen Maße Phononenstreuungsprozesse auf [70, 71]. Es sind über 500 Arten von Farbzentren in Diamant bekannt [58], wovon im Hinblick auf ihre Eignung als Einzelphotonenemitter sind jedoch nur einige erforscht sind:

Das NV-Zentrum

Das erste Farbzentrum in Diamant, mit dem die Emission einzelner Photonen nachgewiesen wurde, ist das sog. *NV-Zentrum*, das aus einer Gitterleerstelle und einem benachbarten Stickstoffatom besteht (engl. *Nitrogen-Vacancy*) [72]. Der Zusammenhang dieses Farbzentrums mit Absorption und Lumineszenz elektromagnetischer Strahlung bei einer Wellenlänge von ca. 637 nm wurde 1976 von G. Davies und M. F. Hamer hergestellt [73]. Der Nachweis eines einzelnen NV-Zentrums über die Messung der Intensitätsautokorrelation der emittierten Strahlung wurde erstmals im Jahr 2000 geführt [37]. Die erste Erzeugung einzelner Photonen durch gepulste Anregung sowie die Implementierung eines Protokolls zur Quantenkryptographie mit einem einzelnen NV-Zentrum wurde 2002 demonstriert [14]. Dabei wurde auf eine Entfernung von 50 m eine sichere Übertragungsrate von 7700 Hz erreicht. Im Jahr 2003 wurde der Welle-Teilchen-Dualismus einzelner Photonen demonstriert, die von einem einzelnen NV-Zentrum emittiert wurden [74]. Bei Experimenten zur zeitlichen Kohärenz der einzelnen Photonen wurde im Jahr 2008 eine Dephasierungszeit von 80,2 ns erreicht [75]. Des Weiteren zeigen polarisationsabhängige Untersuchungen, dass NV-Zentren zwei aufeinander senkrecht stehende Absorptionsdipole aufweisen [76, 77]. Die von beiden aufgespannte Ebene ist demnach senkrecht zur Achse des NV-Zentrums

orientiert, d. h. sie entspricht einer einer $\{111\}$ -Ebene im Diamantgitter.

Darüber hinaus wurden mit NV-Zentren inzwischen verschiedene Experimente zur Quanteninformation durchgeführt: So wurden 2004 erstmals Rabi-Oszillationen zwischen den beiden Spinzuständen des Grundzustandes realisiert [78] und inzwischen Elektronenspinkohärenzzeiten von mehreren Millisekunden nachgewiesen [79]. Außerdem ist 2004 gelungen, Rabi-Oszillationen mit einem ^{13}C -Kernspin durchzuführen, der fest mit dem Elektronenspin eines benachbarten NV-Zentrums gekoppelt war [80]. Ein Quantenregister aus einem Kernspin und einem nichtlokal gekoppelten Elektronenspin wurde 2007 [81], die Verschränkung mehrerer ^{13}C -Kernspins mit Hilfe eines NV-Elektronenspins 2008 [82] und ein Quantenregister aus zwei NV-Zentren im Jahr 2010 realisiert [83]. Eine weitere Anwendung einzelner NV-Zentren ist die Messung von Magnetfeldern auf Nanoskala, wozu Spin-Echo-Messungen an dem Elektronenspin eines einzelnen NV-Zentrums in einem Diamantnanokristall genutzt wurden [84].

Allerdings weisen NV-Zentren in Bezug auf die Nutzung der emittierten Photonen in der Quanteninformationstechnologie einen entscheidenden Nachteil auf: Schon das Emissionsspektrum einzelner Zentren zeigt eine sehr große spektrale Bandbreite. Die Ursache dafür ist in der Kopplung des Farbzentrens an das Wirtsgitter zu suchen. Diese ermöglicht Übergänge, die nicht rein elektronischer Natur sind, sondern unter der Erzeugung von lokalen Schwingungen des Farbzentrens und der Erzeugung von Gitterphononen stattfinden. Man spricht bei den zugehörigen Charakteristika im Emissionsspektrum auch von *vibronischen Seitenbändern*. Diese schließen sich im Bereich größerer Wellenlängen an die Emissionslinie des entsprechenden rein elektronischen Übergangs an, die *Null-Phononen-Linie* (engl. *zero-phonon-line*, kurz: ZPL) genannt wird. Das Emissionsspektrum eines einzelnen NV-Zentrums sieht darum folgendermaßen aus: An die ZPL bei 637 nm schließt sich ein vibronisches Seitenband an, das insgesamt zu einer Emissionsbandbreite von etwa 100 nm (vgl. beispielsweise [50]) führt. Der Anteil der ZPL an der gesamten emittierten Intensität macht nach unseren eigenen Messungen an NV-Zentren nur etwa 3 % aus.

Cr-Zentren

Von Farbzentren in Diamant mit diesbezüglich besseren Emissionseigenschaften wurde 2009 von Aharonovich et al. berichtet [38]. Sie werden mit Chrom in Verbindung gebracht, das aus dem Saphirsubstrat stammt, welches zum Wachstum der untersuchten Nanokristalle verwendet wurde. Die in diesen Proben nachgewiesenen Zentren zeigen Emissionslinien zwischen 746 nm und 764 nm ohne sichtbare vibronische Seitenbänder. Die Photonenzählraten sind sehr hoch und erreichen Werte von bis zu 3,2 MHz. Die gleichen Farbzentren wurden im Jahr danach durch Ionenimplantation von Cr auch in einkristallinem Diamant hergestellt und die Erzeugung einzelner Photonen durch gepulste Anregung realisiert [39]. Hier war ein schwaches vibronisches Seitenband bei 771 nm sichtbar, dessen Intensitätsverhältnis zur ZPL jedoch nicht quantifiziert wird. In Referenz [39] wird außerdem von Untersuchungen zu der Orientierung einzelner Cr-Zentren im Diamantgitter berichtet, aus denen zusammen mit weiteren Messungen aus dem selben Jahr (Referenz [85]) folgende Schlussfolgerungen

3 Farbzentren in Diamant

gezogen werden: Die Emissionsdipole einzelner Cr-Zentren sind senkrecht zu den jeweiligen Absorptionsdipolen orientiert, und beide sind entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Achse des Diamantgitters ausgerichtet. Nach weiteren Untersuchungen an Emittlern in Nanokristallen aus dem Jahr 2010 lassen sich die Cr-Zentren in zwei Klassen einteilen [86]: Der eine Teil kann mit der $g^{(2)}$ -Funktion eines Zweiniveausystems beschrieben werden und weist im Emissionsspektrum eine Linienbreite von ca. 10 nm bei Raumtemperatur auf. Die andere Klasse zeigt das typische Verhalten eines Dreiniveausystems und eine geringere Linienbreite von etwa 4 nm. Als mögliche Ursache für diese Unterschiede wird eine unterschiedliche kristalline Umgebung der untersuchten Zentren genannt. Neueste Ergebnisse zur Erzeugung von Cr-Zentren durch Ionenimplantation zeigen, dass die Erzeugungseffizienz bei zusätzlicher Implantation mit Sauerstoff oder Schwefel um einen Faktor 10 bis 100 über derjenigen liegt, die sich mit der alleinigen Implantation von Cr erzielen lässt [87]. Als mögliche Erklärung für dieses Phänomen wird auf die Elektronendonatoreigenschaften von Schwefeldefekten in Diamant und die chemische Ähnlichkeit von Schwefel und Sauerstoff verwiesen.

Das SiV-Zentrum

Im Jahr 1980 wurden siliziumhaltige Zentren bei Kathodolumineszenzmessungen an polykristallinen Diamantfilmen nachgewiesen [88]. 1991 zeigten C. D. Clark und C. B. Dickerson durch Photolumineszenzuntersuchungen an mit Si-Ionen implantierten, einkristallinen Diamanten, dass eine Emissionslinie bei 738 nm mit der Anwesenheit von Silizium zusammenhängt [89]. Die Emissionslinie dieses Ensembles von Si-Defekten mit einer Breite von ca. 7,4 nm bei 77 K spaltet bei tieferen Temperaturen in vier einzelne Linien auf [90]. Die Ursache dieser Aufspaltung ist bis heute nicht geklärt; es existiert unter anderem die Vermutung, dass sich der sog. *Jahn-Teller-Effekt* bemerkbar macht [91], also eine Aufhebung der Energieentartungen durch Verzerrungen im Ligandenfeld und die resultierende Erniedrigung der Symmetrie [92]. Eine alternative Erklärung sind Tunnelprozesse zwischen zwei möglichen äquivalenten räumlichen Konfigurationen des Siliziumfarbzenters im Grundzustand [91]. Die genauen Wellenlängen des Quartetts verändern sich außerdem je nach dem am Farbzentrum beteiligten Si-Isotop (^{28}Si , ^{29}Si oder ^{30}Si). Darum sind in einem Emissionsspektrum eines Ensembles von Si-Zentren bei 10 K zwölf Linien sichtbar, die innerhalb eines Intervalls von 0,87 nm liegen [90]. Bei Raumtemperatur sind außerdem vibronische Seitenbänder sichtbar, deren stärkstes bei ca. 766 nm liegt [89]. Die Intensität dieser Seitenbänder ist jedoch um ein Vielfaches geringer als die der ZPL: Von Collins et al. wurde ein *Huang-Rhys-Faktor* von $S = 0,24$ bestimmt [93], woraus sich ein *Debye-Waller-Faktor* (DWF) von $e^{-0,24} = 0,79$ ergibt. Unter dem DWF versteht man den Anteil der ZPL-Fluoreszenz an der Gesamtfluoreszenz. Bezüglich der Struktur der Zentren entwickelten Goss et al. 1996 mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen das Modell eines interstitiellen Si-Atoms mit einer so genannten *Split-Vacancy* [94]. Demnach handelt es sich bei Si-Zentren um einzelne Si-Atome zwischen einer doppelten Gitterleerstelle, weshalb diese Zentren auch als *SiV-Zentren* bezeichnet werden. Die Annahme dieser Struktur wird durch weitere Rechnungen dieser Art in späteren

Jahren gestützt [91, 95].

Einzelne SiV-Zentren wurden von Wang et al. im Jahr 2006 nachgewiesen [40]. Sie wurden über die Implantation von Silizium in einkristalline Diamanten hergestellt und weisen Linienbreiten von etwa 5 nm auf. Über die Sättigungszählrate wird zwar keine Aussage gemacht, sie beläuft sich jedoch auf unter 10 kHz (Abschätzung aus Abb. 2(a) in Ref. [40]) und bleibt damit deutlich unter derjenigen der vorher beschriebenen Chromzentren. Gleichzeitig wurde jedoch für die Lumineszenzlebensdauer ein Wert von 1,2 ns gemessen, was theoretisch zu einer wesentlich höheren Zählrate führen würde. Diese Diskrepanz wird mit nichtstrahlenden Übergängen zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand begründet.

Kürzlich ist es unserer Gruppe gelungen, die Zählrate einzelner SiV-Zentren deutlich zu erhöhen (siehe Referenz [41] von E. Neu et al.). Dazu verwendeten wir eine Probe einkristalliner Nanodiamanten auf einer Iridiumschicht (zur Herstellung: vgl. letzter Abschnitt von Kapitel 3.3.1). In manchen dieser Kristalle konnten einzelne SiV-Zentren mit einem extrem geringen Fluoreszenzuntergrund nachgewiesen werden. Dieser ist damit zu erklären, dass das optisch angeregte Diamantvolumen im Falle eines einzelnen Nanokristalls gegenüber einkristallinen Volumenproben wesentlich geringer und unerwünschte Fluoreszenz darum vernachlässigbar ist. Bei Raumtemperatur wurden ZPLs mit Zentralwellenlängen zwischen 732 nm und 748 nm detektiert. Die Ursache für diese Schwankung sind möglicherweise verschiedene kristalline Umgebungen in den einzelnen Nanodiamanten. Diese Vermutung wird durch Messungen von SiV-Ensemblespektren in polykristallinen Diamanten gestützt, wo wir eine stark inhomogen verbreiterte Emissionslinie feststellten. Die ZPLs wiesen allerdings sehr schmale Breiten von teilweise lediglich 0,7 nm auf – einzelne SiV-Zentren in einkristallinen Diamanten zeigen eine Linienbreite, die mehr als fünfmal so hoch ist (vgl. Referenz [40]). Zusätzlich wurden mit den einzelnen Zentren in Nanodiamanten Sättigungszählraten von bis zu $4,5 \times 10^6$ Hz erreicht, was der bislang höchste nachgewiesene Wert bei einem einzelnen Farbzentrum in Diamant ist. Der Debye-Waller-Faktor betrug im Mittel ca. 80 %. Darüber hinaus wurde zum ersten Mal die charakteristische Aufspaltung in vier Linien für ein einzelnes Zentrum bei tiefen Temperaturen nachgewiesen. Als Erklärung für die Verbesserungen gegenüber einkristallinen Proben reicht eine mögliche bessere Auskoppelleffizienz von Nanokristallen alleine nicht aus; möglicherweise ist die Metalloberfläche unter den Nanokristallen für die erhöhte Emissionsrate verantwortlich. Beides wird in Kapitel 6.2.3 ausführlicher diskutiert.

Nickelhaltige Zentren

In dieser Arbeit werden Farbzentren untersucht, an denen Nickel beteiligt ist. Wie im folgenden Abschnitt über die bisherigen Untersuchungen an Ni-haltigen Zentren deutlich wird, bieten diese die Möglichkeit einer schmalbandigen Emission einzelner Photonen bei einer hohen Emissionsrate. Die Wellenlängen dieser Photonen liegen im nahinfraroten Spektralbereich, was einen weiteren Vorteil darstellt, da die Untergrundfluoreszenz des umgebenden Diamanten (z. B. aufgrund von NV-Zentren) dort verhältnismäßig gering ist.

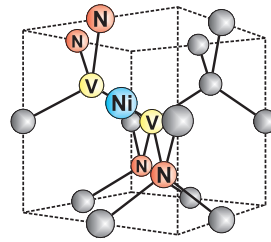


Abbildung 3.2: Schematische Struktur eines NE8-Zentrums nach Nadolinny et al. [44]. Es besteht demnach aus einem interstitiellen Ni-Atom, zwei benachbarten Gitterleerstellen („V“) und vier N-Atomen.

Im Jahr 1966 wurden Ni-haltige Zentren erstmals über ESR-Experimente in polykristallinen Diamanten nachgewiesen [96] und inzwischen werden zahlreiche Emissionslinien in Diamantproben auf Ni-Verunreinigungen zurückgeführt [97, 98]. Eines der entsprechenden Farbzentren ist das sog. *1,4 eV-Zentrum*. Mit diesem Zentrum ist die Erzeugung einzelner Photonen bis heute zwar nicht gelungen, da es jedoch im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch eine Rolle spielen wird, soll hier dennoch kurz darauf eingegangen werden: Gippius et al. [99] sowie A. T. Collins und P. M. Spears [100] äußerten 1983 die Vermutung, dass eine Emissionslinie bei einer Energie von 1,40 eV von Ni-Verunreinigungen in Diamant verursacht wird. Ein Beweis dieser Vermutung wurde 1989 von Davies et al. erbracht [101]. Die entsprechenden Zentren bestehen aus jeweils einem interstitiellen Ni-Atom zwischen einer doppelten Gitterleerstelle [102]. Wie Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, ist die Photonenemissionsrate von 1,40 eV-Zentren so niedrig, dass eine Nutzung als Einzelphotonenquellen nicht möglich ist; sie können lediglich im Ensemble nachgewiesen werden.

Nadolinny et al. gingen 1999 detailliert auf verschiedene andere Nickelkomplexe ein und untersuchten diese sowohl mit Elektronenspinresonanz (ESR)²- als auch mit Fluoreszenzmessungen [44]. Dabei wird unter anderem der sog. *NE8-Defekt* genannt, bestehend aus einem Ni-Atom, zwei benachbarten Gitterleerstellen und vier N-Atomen (vgl. Abbildung 3.2). Eine Fluoreszenzlinie bei 793,6 nm wird mit diesem Farbzentrum in Verbindung gebracht. Gaebel et al. berichteten 2004 von einzelnen NE8-Zentren in natürlichen IIa-Diamanten mit einer Emissionswellenlänge von 802 nm und einer ZPL-Linienbreite von 1,7 nm bei Raumtemperatur [42]. Sie zeigten ein nur schwaches vibronisches Seitenband (DWF: 70 %) und eine Sättigungszahlrate von 75 kHz. Die Erzeugung einzelner Photonen durch gepulste Anregung dieser Farbzentren wurde 2007 von Wu et al. demonstriert [43]. An dieser Stelle sei bemerkt, dass in der Literatur über Ni/N-haltige Zentren (Referenzen [42–44, 49, 103, 104]) unterschiedliche Aussagen zu deren Emissionswellenlängen gemacht werden: So sind verschiedene Werte zwischen 782 nm und 802 nm genannt. Außerdem wurden sie nie

²Bei einer Messung der Elektronenspinresonanz wird die Mikrowellenabsorption einer Probe in einem äußeren Magnetfeld gemessen. Über die Charakteristika in dem resultierenden Spektren kann auf die Bestandteile der Probe rückgeschlossen werden.

durch die gezielte Implantation beteiligten Atome hergestellt; sie lagen immer in natürlichen Diamanten vor oder entstanden während des CVD-Wachstums der untersuchten Diamanten. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass die Herstellung von NE8-Zentren mittels Implantation aufgrund der großen Anzahl der beteiligten Atome ($1 \times \text{Ni}$, $4 \times \text{N}$) problematisch ist [105], da diese zur Zentrenbildung alle in einen ausreichend geringen Abstand vorliegen müssen.

Weitere Experimente, die einzelne Ni-haltige Farbzentren in Diamant betreffen, wurden von Aharonovich et al. 2008 und 2009 durchgeführt. So wurden einzelne Zentren in Nanokristallen nachgewiesen, die Emissionswellenlängen zwischen 806 nm und 860 nm zeigten. Diese Zentren entstanden laut Referenz [45] durch die Implantation von Ni in Quarzglas und anschließendes Wachstum der Diamantkristallite auf diesem Substrat. Demnach wurde das Substrat durch das Plasma angeätzt und darin enthaltene Nickelatome konnten in die wachsenden Diamantkristallite diffundieren. Aus diesen Wachstumsbedingungen wird gefolgert, dass die beobachteten Zentren Ni und möglicherweise auch Si enthalten.

In einer zweiten Publikation werden Zentren beschrieben, die durch die Implantation von Ni in Nanokristalle auf Saphir hergestellt wurden [46]. Sie weisen eine Emissionswellenlänge von 768 nm und eine Linienbreite von 7 nm (Halbwertsbreite) auf. Die gemessene Photonensättigungszählrate ist größer als 200 kHz, die Quanteneffizienz wird mit nahezu 100 % angegeben. Anhand der Abweichung der Wellenlänge von denen der NE8-Zentren (s.o.) wird begründet, dass es sich um eine neue Sorte Farbzentren handelt, an der sowohl Ni als auch Si beteiligt ist. Als Herkunft des Si werden Komponenten der Wachstumsanlage genannt, als Beweis für seine Beteiligung werden Implantationsexperimente an einkristallinen Diamanten angeführt. Zu letzteren wird das Emissionsspektrum einer Probe gezeigt, die mit Ni und Si implantiert wurde, und mit dem einer Probe verglichen, bei der ausschließlich eine Ni-Implantation stattgefunden hat. Über den Unterschied der Spektren wird auf beide Bestandteile Ni und Si in den Farbzentren geschlossen. Wir halten diese Argumentation allerdings für problematisch, da eine alleinige Implantation von Si nicht durchgeführt wurde und folglich der alleinige Einfluss des Si auf das Emissionsspektrum außer Acht gelassen wurde. Hierzu sei auf den geringen Abstand der berichteten Wellenlänge der Zentren von 768 nm zu einem vibronischen Seitenband der SiV-Zentren bei 766,3 nm hingewiesen (vgl. beispielsweise [106]).

In Referenz [107] von Siyushev et al. sind Untersuchungen an denselben Proben bei tiefen Temperaturen beschrieben. Dabei ergaben spektroskopische Untersuchungen der Farbzentren Emissionslinien zwischen 755 nm und 785 nm. Messungen der Photolumineszenzanregung (engl.: *photoluminescence excitation*, kurz: PLE) an einem der Emitter bei einer Temperatur von 2 K ergab eine Linienbreite von 4 GHz, was bei einer Wellenlänge von 760 nm etwa 8 pm entspricht³. Manche der untersuchten Zentren zeigen spektrale Sprünge von mehreren Nanometern auf einer Zeitskala von Millisekunden. Darüber hinaus wurde die Erzeugung einzelner Photonen über eine

³Bei einer PLE-Messung wird die Anregungswellenlänge über die Resonanzfrequenz gescannt und z. B. die Photonenzählrate auf einem Seitenband als ein Maß für die emittierte Leistung detektiert.

3 Farbzentren in Diamant

| Referenz | Wellenlänge (nm) | Farbzentrum (laut Referenz) | Diamantart/ Erzeugung |
|----------------------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------|
| Nadolinny 1999 [44] | 793,6 | NE8 | CVD-Diamant, Fe-Ni-C Solvent/ Katalysator |
| Gaebel 2004 [42] | 802 | NE8 | natürlicher Diamant |
| Rabeau 2005 [103] | 797,6 | NE8 | CVD-Diamant, Substratbekeimung m. Ni/Diamant-Suspens. |
| Wu 2006 [49] | 780 | Ni/N | natürlicher Diamant |
| Wu 2007 [43] | 793,7 | Ni/N | CVD-Diamant, Substratbekeimung m. Ni/Diamant-Suspens. |
| Aharonovich 2008 [45] | 806 - 860 | Ni + Si(?) | CVD-Nanokristalle, Ni-Implantation in Saphirsubstrat |
| Aharonovich 2009 [46] Siyushev 2009 [107] | 755 - 785 | Ni/Si | CVD-Nano-Kristalle, Ni-Implantation in Kristalle |
| Marshall 2010 [104] | 795 | NE8 | CVD-Diamant, Substratbekeimung m. Ni/Diamant-Suspens. |

Tabelle 3.3: Übersicht über die Emissionswellenlängen der bisher nachgewiesenen einzelnen Ni-haltigen Farbzentren in Diamant.

gepulste Anregung demonstriert. Bezüglich der Zusammensetzung der Zentren wird von Siyushev et al. keine klare Aussage gemacht. Es wird allerdings explizit gesagt, dass es sich bei Ni nicht notwendigerweise um einen Bestandteil der untersuchten Farbzentren handeln muss. Als mögliche Alternative wird Cr genannt. Erklärungen für diese Diskrepanzen zu Referenz [46] werden nicht gegeben. Zusammenfassend sind in Tabelle 3.3 die Emissionswellenlängen aller Ni-haltigen Zentren aufgeführt, mit denen die Emission einzelner Photonen realisiert wurde.

Man erkennt also einerseits das große Potential einzelner Ni-haltiger Zentren – dazu sei nochmals auf die schmale Linienbreite der NE8-Zentren [42] und die hohe Sättigungszählrate der 768 nm-Zentren aus Referenz [46] verwiesen – allerdings verbleiben noch eine Reihe von Problemen und unbeantworteten Fragen:

1. Einzelne Ni/N-Zentren wurden bisher nicht deterministisch (z. B. per Ionenimplantation) hergestellt sondern ausschließlich im CVD-Wachstum. Darum ist die Frage offen, ob an den in der Literatur untersuchten einzelnen Emittlern nicht möglicherweise noch andere Bestandteile außer Ni und N beteiligt ist.

2. Die Untersuchungen zu den 768 nm-Zentren lassen keine gesicherte Schlussfolgerung auf die beteiligten Elemente zu.
3. Bei den untersuchten Farbzentren aus beiden Gruppen liegen großen Schwankungen in der Emissionswellenlänge vor. Darum lässt sich nicht ausschließen, dass es sich bei einzelnen Vertretern aus beiden Gruppen um denselben Zentrenotyp handelt.

Aufgrund der guten Eigenschaften, die diese Zentren bieten, lohnt sich eine Beantwortung dieser Fragen und eine Lösung der offenen Probleme. Einen Versuch dazu bilden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

3.3 Herstellung von Farbzentren in Diamant

3.3.1 CVD-Wachstum

In CVD-Diamanten können sich Farbzentren bilden, wenn in der Wachstumskammer die entsprechenden Verunreinigungen vorhanden sind. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung von Substraten geschehen, welche die gewünschten Fremdatome enthalten. Diese können dann während des Wachstums durch Anätzen des Substrates freigesetzt werden und in den Diamanten eindiffundieren, wo sie teilweise Farbzentren bilden (so z.B. SiV-Zentren bei CVD-Wachstum von Diamant auf Si [108]). Hinzu kommt, dass auch die Bauteile des Wachstumsreaktors durch das Methan-Wasserstoff-Plasma angeätzt werden. Dadurch können auch darin enthaltene Atome freigesetzt werden und ebenfalls zur Bildung von Farbzentren beitragen (vgl. z.B. 768 nm-Zentren in Referenz [46]). Beide Effekte sind höchstwahrscheinlich für die Bildung der im letzten Abschnitt angesprochenen einzelnen SiV-Zentren in Nanokristallen auf Iridium verantwortlich [41]: Hier war sowohl durch das Substrat als auch durch die Bauteile der Wachstumskammer Silizium beteiligt. Da diese Proben auch für diese Arbeit wichtig sind, wird im übernächsten Abschnitt noch genauer auf sie eingegangen.

Die Herstellung während des CVD-Wachstums hat jedoch zwei Nachteile:

1. Die räumliche Dichte der Fremdatome in einer gewachsenen Diamantschicht kann oft nicht reguliert werden, da die Menge an Verunreinigungen, die durch das Plasma-Ätzen von Substrat und Reaktorbauteilen freigesetzt werden, nicht kontrolliert werden kann.
2. Man hat keine absolute Kontrolle darüber, welche Verunreinigungen in den Diamant eingebaut werden. Beobachtet man also nach dem Wachstum Farbzentren in einem CVD-Diamanten, so ist ohne Vorwissen keine sichere Aussage über die Bestandteile dieser Zentren möglich. Im Falle der SiV-Zentren waren beispielsweise die spektralen Eigenschaften durch Ensemblemessungen schon hinlänglich bekannt und so konnten wir nach einigen Tests mit den Nanokristallen auf Iridium darauf schließen, dass es sich bei den beobachteten Emittlern um diese

Zentren handelt. Bei weniger ausführlich erforschten Zentren sind jedoch andere Herstellungsverfahren notwendig, um genauere Kenntnisse bezüglich ihrer Zusammensetzung zu gewinnen.

3.3.2 Ionenimplantation

Bei der Erforschung Ni-haltiger Zentren, bei denen die genaue Zusammensetzung unklar ist, ermöglicht die Technik der *Ionenimplantation* ein höheres Maß an Kontrolle über die eingebauten Verunreinigungen. Dabei werden Ionen durch eine elektrische Spannung beschleunigt und das gewünschte Substrat (in unserem Fall also Diamant) damit bestrahlt. Um bestimmte Farbzentren herzustellen, bringt man auf diese Weise die jeweils beteiligten Atome bzw. Ionen in den Diamantkristall ein; aus einem Teil dieser Verunreinigungen können sich dann Farbzentren bilden. Diese Technik wurde sowohl bei NV-Zentren (siehe z. B. Referenz [109]), als auch bei Cr- und SiV-Zentren [39, 40] bereits zur Erzeugung einzelner Zentren angewendet. Darüber hinaus wurden die in Referenz [45] untersuchten Ni-haltigen Zentren indirekt per Ionenimplantation hergestellt, indem (wie weiter oben beschrieben) ein zum Diamantwachstum verwendetes Saphirsubstrat zuvor mit Ni bestrahlt wurde. Eine dritte Möglichkeit der Erzeugung von Farbzentren über die Bestrahlung von Diamanten mit Ionen ist die „Aktivierung“ von bereits vorhandenen Verunreinigungen durch die Erzeugung von Gitterleerstellen. So wurde beispielsweise die Bildung von zusätzlichen NV-Zentren durch eine Bestrahlung eines Ib-Diamanten mit Galliumionen oder Elektronen demonstriert [110].

Wir führten die Ionenimplantationen in Zusammenarbeit mit der Zentralen Einrichtung für Ionenstrahlen und Radionuklide (kurz: RUBION) der Ruhr-Universität Bochum und mit Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bolse von der Universität Stuttgart durch. So hatten wir Zugang zu mehreren Ionenbeschleunigern, was Beschleunigungsspannungen von bis zu 4 MV ermöglichte, und zu einer Vielzahl von Sputtertargets als Ionenquellen, sodass unter anderem die Implantation von Ni, Si und N möglich war.

Bei der Implantation sind im Hinblick auf die Erzeugung von Farbzentren zwei Parameter entscheidend: Die sog. *Fluenz* gibt die Anzahl der implantierten Ionen pro Fläche an. Sie wird über den Strom der implantierten Ionen und die Bestrahlungsdauer reguliert. Der zweite wichtige Parameter ist die kinetische Energie der implantierten Ionen. Sie ist sowohl abhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung als auch von der Ladung der verwendeten Ionen. So handelt es sich beispielsweise bei dem 4 MV-Beschleuniger am RUBION um einen sog. *Tandembeschleuniger*, bei dem anfangs negativ geladene Ionen beschleunigt und mit Hilfe eines sog. *Strippergases* in positive Ionen umgeladen werden. Damit kann die Beschleunigungsspannung zweimal genutzt werden und es werden höhere Energien möglich (dieses Prinzip ist z. B. in Referenz [111] beschrieben). Diese Energie bestimmt die Tiefe, in der die Ionen in dem bestrahlten Substrat stoppen und damit auch die Tiefe, in der sich die meisten Farbzentren bilden. Um die Auswirkung unterschiedlicher Abstände zur Oberfläche zu studieren, wurden Ionenenergien zwischen 30 keV und 1,8 MeV verwendet.

3.3 Herstellung von Farbzentren in Diamant

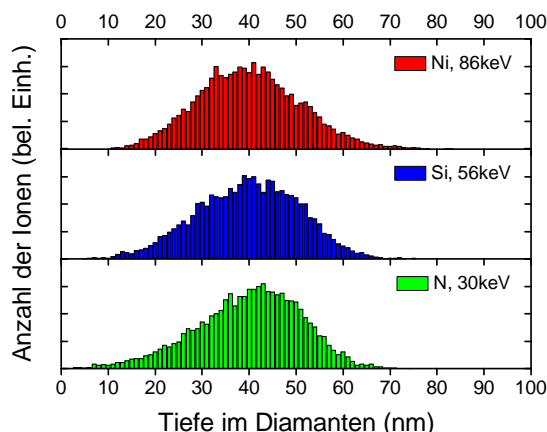


Abbildung 3.3: Tiefenverteilung dreier Ionensorten in Diamant nach Simulationen mit SRIM, deren mittlere Implantationstiefen bei etwa 39 nm liegen. Die entsprechenden Implantationsenergien sind im Graph angegeben.

Um einen Zusammenhang zwischen einer bestimmten Energie und der zugehörigen Implantationstiefe herzustellen, muss man die Wechselwirkung der Ionen mit dem Substrat berücksichtigen, d. h. außer der kinetischen Energie der Ionen fließen die Masse der Ionen und die Eigenschaften des Diamantgitters mit ein. Eine Abschätzung hierzu konnte bei jeder Implantation mit dem Softwarepaket SRIM gemacht werden, das von J. F. Ziegler, M. D. Ziegler und J. P. Biersack entwickelt wurde⁴ und unter anderem auf einer Arbeit von Biersack und Haggmark aus dem Jahr 1980 basiert [112]. Mit den in SRIM enthaltenen Programme werden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, wobei die Kollisionen zwischen den implantierten Ionen und den Atomen des Substrats quantenmechanisch behandelt werden. Das einzelne Ion wird dabei als Teilchen mit langreichweitiger Wechselwirkung angenommen, das elektronische Anregungen und Plasmonen im Target verursacht, so nach und nach Energie an das Gitter abgibt und schließlich komplett abgebremst wird⁵. Um die Tiefenverteilung in Diamant implantierter Ionen zu berechnen, benötigt man deren Masse und kinetische Energie, sowie die Dichte des Diamanten ($3,52 \text{ g/cm}^3$) und die atomare Masse des Kohlenstoffs (12,01 u). Für unterschiedliche Ionensorten lässt sich eine Übereinstimmung der mittleren Tiefe erreichen, indem die Beschleunigungsenergien entsprechend angepasst werden. In Abbildung 3.3 sind die Tiefenprofile von Ni, Si und N gezeigt, deren Energien so gewählt worden sind, dass die mittlere Tiefe aller drei Ionensorten bei ca. 39 nm liegt.

Durch die Bestrahlung mit Ionen findet immer eine gewisse Schädigung des Diamantgitters statt. Diese war bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Implantationen oft schon mit bloßem Auge an einer Eintrübung der ansonsten klaren und farblosen Diamanten zu erkennen. Diese Schäden konnten durch die folgende Pro-

⁴geladen von der Webseite der Entwickler: <http://www.srim.org>

⁵vgl. ebenfalls Webseite der Entwickler

zedur bis zu einem gewissen Maße wieder ausgeheilt werden: Zunächst wurden alle implantierten Proben für 1 h bei 1200 °C im Vakuum (Unterdruck: 10^{-5} mbar) ausgeheizt. Dazu wurde ein von uns um die Möglichkeit des Unterdruckbetriebs ergänzter Ofen verwendet. Anschließend wurden die Proben einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, um den während des Heizens an der Oberfläche des Diamanten entstandenen Graphit durch Plasmaätzen zu beseitigen. Zu diesem Zweck wurde ein Plasmaofen des Typs Pico RF der Firma Diener Electronic benutzt. Dabei wurde bei einer Generatorfrequenz von 13,56 MHz eine Leistung von 75 W und eine Ätzdauer von 15 min eingestellt.

Ionenimplantation in Nanokristalle auf Iridium

Wie bereits im Zusammenhang mit den SiV-Zentren angedeutet wurde, ermöglichte uns eine Kooperation mit der Gruppe von Herrn Dr. Matthias Schreck (Universität Augsburg) den Zugang zu Proben einkristalliner Nanodiamanten auf Iridium. Diese zeigen eine gute kristalline Qualität und einen extrem kleinen Fluoreszenzuntergrund. Verwendet man sie als Wirtsmaterial für SiV-Zentren, so werden extrem hohe Sättigungszählraten gegenüber Zentren in einkristallinen Proben gemessen [41]. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit verwendeten wir diese Proben, um herauszufinden, ob sich bei Ni-haltigen Zentren ein ähnlicher Effekte zeigt.

Die Substrate sind folgendermaßen aufgebaut: Die Ir-Schicht hat eine Dicke von 150 nm und befindet sich auf einer 40 nm dicken Pufferschicht aus mit Yttrium dotiertem Zirkoniumdioxid, die wiederum auf einen Si-Wafer aufgebracht ist. Diese Pufferschicht sorgt für eine Anpassung zwischen den Gitterkonstanten des Siliziums und des Iridiums und damit für eine verbesserte Qualität der Metallschicht [63]. Zum Wachsen der Nanodiamanten wurde das Iridium zunächst mit kleineren Kristalliten aus einer wässrigen Lösung bekeimt (mittlere Größe: ca. 17 nm) und anschließend für 25 min in eine Mikrowellen-CVD-Anlage gegeben. Dabei wurde ein Methan-Wasserstoff-Plasma mit einem Methananteil von 1 % bei einem Druck von 30 mbar verwendet; die Mikrowellenleistung betrug 2 kW. Das Ergebnis dieser Prozedur sind einzelne einkristalline Nanodiamanten, die auf REM-Bildern einen mittleren Durchmesser von ca. 130 nm besitzen und die dem Diamanten typische Facettierung zeigen. Ihr Abstand liegt oft im Bereich von 1 μ m, sodass sie mit unserem Konfokalmikroskop aufgelöst werden können (vgl. Kapitel 4.1.3 und Anfang von Kapitel 6.1). Die gesamte Herstellungsprozedur ist in Referenz [41] genauer beschrieben.

Zur Herstellung von Farbzentren wurden in diese Proben anschließend Ionen implantiert. Dabei war zu beachten, dass die verwendete Energie so klein sein musste, dass die Mehrzahl der Ionen in den Nanokristallen stoppte und nicht auf der Rückseite wieder austrat. So zeigt Abbildung 3.3, dass beispielsweise bei einer Ni-Implantation eine Energie von 86 keV für eine Tiefenverteilung sorgt, deren häufigster Wert nahe am Zentrum eines 100 nm-Kristalls liegt.

4 Der Messaufbau

Das folgende Kapitel beschreibt den Messaufbau, der im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung einzelner Farbzentren in Diamant entwickelt wurde. Es handelt sich um ein konfokales Mikroskop, an das wahlweise ein Gitterspektrometer oder ein Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss (HBT) angeschlossen werden kann. Zunächst wird das theoretische Auflösungsvermögen eines solchen Mikroskops diskutiert, bevor die von uns realisierte Version im Detail vorgestellt wird. Anschließend wird im Detail auf unsere Realisierung eines HBT-Aufbaus eingegangen, und die Methode zur Messung eines Korrelationshistogramms vorgestellt. Zum Schluss wird die Berücksichtigung systematischer Messfehler diskutiert und die Entwicklung der $g^{(2)}$ -Funktion aus dem gemessenen Korrelationshistogramm geschildert.

4.1 Das konfokale Mikroskop

Ein konfokales Mikroskop unterscheidet sich von einem konventionellen Lichtmikroskop insofern, als man die zu untersuchende Probe nicht großflächig beleuchtet, sondern das Anregungslicht auf die Probe fokussiert. Diese Fokussierung kann entweder durch ein zweites Objektiv erfolgen oder durch dasselbe, welches das von der Probe ausgehende Licht aufammelt; der Anregungsfokus fällt dabei mit dem der Detektion zusammen. Da auf diese Weise nur ein kleiner Teil der Probe beleuchtet wird, erhält man keine flächige Abbildung von ihrer Oberfläche, sondern lediglich ein Signal aus dem beleuchteten Bereich. Gleichzeitig wird ein störender Untergrund von anderen Punkten dabei stark unterdrückt, da diese im Idealfall gar nicht erst angeregt werden; die Größe des angeregten Volumens ist dabei durch die räumlichen Abmessungen des fokussierten Anregungslichtes gegeben. Eine zusätzliche räumliche Filterung wird dadurch erreicht, dass man das emittierte Licht im Nachweisstrahlengang auf eine Blende fokussiert, den gewünschten Detektor hinter dieser Blende platziert und so Licht unterdrückt, dessen Ausgangspunkt außerhalb des Anregungsfokus liegt (s. Abbildung 4.1). Auf diese Weise kann die Probe quasi punktweise auf ihre Fluoreszenz hin untersucht werden. Dabei können verschiedene Messmethoden zum Einsatz kommen: So besteht bei der von uns realisierten Version eines Konfokalmikroskops sowohl die Möglichkeit, spektroskopische Messungen durchzuführen, als auch die Intensitätsautokorrelation der Fluoreszenz zu bestimmen. Um ein ausgedehntes Bild der Probe zu erhalten, muss man Anregungs- und Nachweisfokus simultan über die Probe bewegen, bzw. die Probe muss in Form eines Rasters unter dem Objektiv bzw. den Objektiven verfahren werden. Misst man gleichzeitig die Fluoreszenzintensität an jedem Punkt dieses Rasters, erhält man hier eine Art „Fluoreszenzkarte“ der Pro-

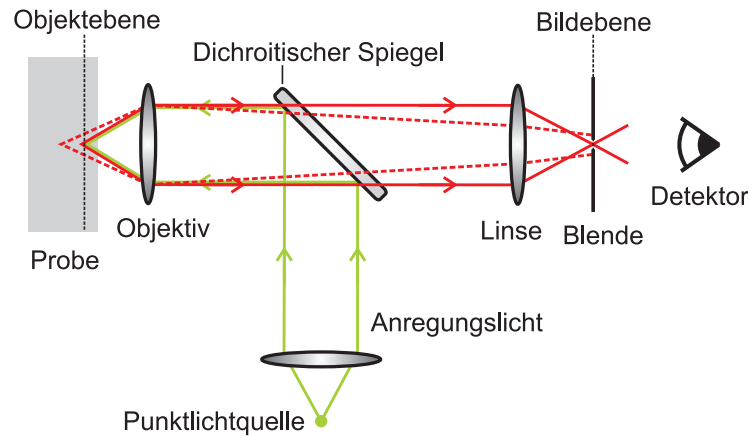


Abbildung 4.1: Schematische Skizze eines konfokalen Mikroskops. Die Fokuse des Anregungslichtes (grün) und des emittierten Lichtes (rot) liegen übereinander. Für eine zusätzliche Unterdrückung von Emission aus Punkten, die außerhalb der fokalen Ebene liegen, sorgen eine Linse und eine Blende vor dem Detektor. Eine Art „Fluoreszenzkarte“ erhält man durch Abrastern der Probe und gleichzeitige Detektion der Fluoreszenz.

be. Beispielsweise über geeignete Filter kann der gewünschte spektrale Bereich der Fluoreszenz ausgewählt werden.

4.1.1 Das theoretische Auflösungsvermögen

Bevor der im Rahmen dieser Arbeit realisierte Messaufbau im Detail vorgestellt wird, soll zunächst das theoretische Auflösungsvermögen eines konfokalen Mikroskops diskutiert werden.

Das Auflösungsvermögen eines konventionellen Mikroskops

Dazu stellen wir zunächst einige Überlegungen zu dem Auflösungsvermögen eines konventionellen Lichtmikroskops an: Betrachtet man mit einem solchen Mikroskop zwei inkohärente punktförmige Lichtquellen, so ist ihr minimal noch auflösbarer lateraler Abstand nach Abbe durch die Beugung des von beiden Objekten ausgehenden Lichtes an den Aperturen der verwendeten Optiken limitiert [113]. Sie können demnach nur dann aufgelöst werden, wenn die der Beugung unterliegenden Abbildungen beider Objekte räumlich voneinander getrennt sind. Diese Abbildungen punktförmiger Objekte in die Bildebene des Mikroskops werden auch als (laterale) *Punktspreizfunktionen* (PSF) bezeichnet. Im Falle runder Aperturen entspricht diese Funktion (beispielsweise nach Referenz [114]) der sog. *Airy-Funktion*:

$$I(r) \propto \left[2 \frac{J_1(2\pi\tilde{r})}{2\pi\tilde{r}} \right]^2 \quad \text{wobei} \quad \tilde{r} = \frac{\text{NA} \cdot r}{M \cdot \lambda}. \quad (4.1)$$

Dabei entspricht NA der numerischen Apertur des verwendeten Objektivs, r dem Abstand von der optischen Achse, M der Vergrößerung des Mikroskops und λ der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Die Funktion J_1 ist eine sog. *Bessel-Funktion erster Ordnung*¹. Das zentrale Maximum der Airy-Funktion entspricht einer Scheibe, die auch als *Airy-Scheibe* bezeichnet wird, und den Radius

$$r_{\text{Airy}} = 0,61 \cdot \frac{M \cdot \lambda}{\text{NA}} \quad (4.2)$$

besitzt.

Das sog. *Rayleigh-Kriterium* besagt nun, dass die Beugungsbilder der beiden betrachteten punktförmigen Lichtquellen nur dann als „voneinander getrennt“ aufgefasst werden können, wenn das zentrale Maximum des ersten mit dem ersten Minimum des zweiten Beugungsbildes zusammenfällt (vgl. erneut Referenz [114]). Dies bedeutet, dass ihre PSFen mindestens um den Radius der Airy-Scheibe gegeneinander verschoben sein müssen. Berücksichtigt man die optische Abbildung des Mikroskops, so ist dies genau dann der Fall, wenn die beiden Punktquellen in der Objektebene des Mikroskops einen Abstand aufweisen, der größer ist als

$$\Delta r_{\text{lat.}} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{\text{NA}}. \quad (4.3)$$

Dieser Abstand wird im Allgemeinen als das laterale Auflösungsvermögen eines Mikroskops nach dem Rayleigh-Kriterium angesehen. Eine alternative Formulierung dieses Kriteriums gibt R. H. Webb in Referenz [115]: Zwei Objekte können dann als „aufgelöst“ bezeichnet werden, wenn der Einbruch zwischen den PSFen zweier Objekte eine Tiefe aufweist, die mindestens 26 % des aus der Summe beider PSFen resultierenden Maximalwertes beträgt. Dieser Wert von 26 % ergibt sich demnach aus der Summe zweier Airy-Funktionen, die einen Abstand haben, welcher dem Radius der Airy-Scheibe entspricht.

Die Beschreibung der lateralen PSF eines Objektes durch die Airy-Funktion gilt streng genommen nur unter paraxialer Näherung, das heißt für kleine numerische Aperturen. Die Veränderungen bei großen Werten von NA sind jedoch vernachlässigbar, da sie lediglich zu einer leichten Verbreiterung der PSF führen und dafür sorgen, dass in den Beugungsminima der Wert 0 nicht mehr ganz erreicht wird [115, 116].

Zwei punktförmige Lichtquellen, die auf der optischen Achse liegen und lediglich axial gegeneinander verschoben sind, können ab einem gewissen Abstand ebenfalls aufgelöst werden, wenn man in der Bildebene des angenommenen konventionellen Mikroskops eine Lochblende platziert, die idealerweise den Durchmesser der Airy-Scheibe aufweist. In diesem Fall wird die axiale Komponente der PSF der Lichtquellen

¹ Diese ist definiert laut [114] definiert als

$$J_1(u) := \frac{-i}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(\nu + u \cos \nu)} d\nu.$$

relevant, für die z. B. nach L. Novotny und B. Hecht [117] gilt:

$$I(z) \propto \left[\frac{\sin(\pi \tilde{z})}{\pi \tilde{z}} \right] \quad \text{wobei} \quad \tilde{z} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{NA}^2 \cdot z}{n \cdot M^2 \cdot \lambda}. \quad (4.4)$$

Dabei wurde allerdings vorausgesetzt, dass in Objekt- und Bildbereich derselbe Brechungsindex vorliegt. Analog zu den Überlegungen zur lateralen Auflösung zweier Objekte folgt für das axiale Auflösungsvermögen bei optimalem Blendendurchmesser:

$$\Delta r_{\text{konf.,ax.}} = 2 \cdot \frac{n \cdot \lambda}{\text{NA}^2}. \quad (4.5)$$

Die Fokussierung des kollimierten Anregungslasers

Mit dem Konzept der Punktspreadfunktion kann man auch die Intensitätsverteilung im fokussierten Anregungslicht aus Abbildung 4.1 erklären: So kann man sich die Fokussierung des kollimierten Anregungsstrahles als die Abbildung einer Punktlichtquelle in die Objektebene vorstellen. Daraus folgt, dass die laterale Intensitätsverteilung des fokussierten Lichtes einer Airy-Funktion mit einem Airy-Scheiben-Radius gemäß Gleichung 4.1 entspricht. Die axiale Intensitätsverteilung auf der optischen Achse entspricht dem Ausdruck in Gleichung 4.4.

Beide Verteilungen gelten allerdings nur dann, wenn die Apertur des verwendeten Objektivs homogen ausgeleuchtet ist. Häufig ist diese Voraussetzung jedoch nicht mehr gegeben, da zur Beleuchtung ein Laser mit seinem Gaußschen transversalen Intensitätsprofil verwendet wird, d. h.

$$I_{\text{Anr.}}(r) = I_0 e^{-2r^2/w^2}.$$

Dabei entspricht r wiederum dem Abstand von der optischen Achse und w der Strahltaile, bei der die Intensität dem Wert I_0/e^2 entspricht. Die Fokussierung eines solchen Gaußschen Strahles hat nach [115] eine Überlagerung der Airy-Funktion mit einem Gauß-Profil zur Folge: Je kleiner w verglichen mit der Eingangsapertur des Objektivs ist, desto größer wird demnach die Abweichung vom Airy-Profil. Entspricht die Strahltaile andererseits beispielsweise dem doppelten Aperturdurchmesser, so ist die Abweichung bereits vernachlässigbar. Bei unserem Mikroskop wird die Apertur des Objektivs gerade von einem solchen Laser ausgefüllt, darum kann man davon ausgehen, dass w im Bereich der Aperturgröße liegt. Auch in diesem Fall ist die Abweichung der PSF von der Airy-Funktion bzw. Gleichung 4.4 nach [115] noch sehr gering und kann vernachlässigt werden.

Das Auflösungsvermögen eines konfokalen Mikroskops

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein konfokales Mikroskop zur Untersuchung einzelner Farbzentren in Diamant aufgebaut. Diese werden dabei mit dem im einem fokussierten Laser optisch angeregt und ihre Fluoreszenz wird detektiert; eine schematische Skizze der beiden Strahlengänge dieses Mikroskops ist in Abbildung 4.1

gezeigt. Wie alle konfokalen Mikroskope enthält es zwei Abbildungen: Zum einen wird der Anregungslaser in die Objektebene abgebildet, so dass der Fokus auf dem zu untersuchenden Objekt liegt. Dies hat zur Folge, dass andere Objekte, die sich nicht im Bereich des Fokus befinden, weniger stark beleuchtet werden und die von ihnen ausgehende Fluoreszenz weniger stark zu dem gemessenen Gesamtsignal beiträgt. Zum anderen wird das zu untersuchende Objekt in die Bildebene abgebildet, wo eine Lochblende platziert ist. Durch sie wird eine zusätzliche laterale und axiale Filterung erreicht: Das Signal von Objekten, die außerhalb des Anregungsfokus liegen, kann die Lochblende nicht passieren und wird stark unterdrückt. Die Bezeichnung „konfokal“ soll die Tatsache verdeutlichen, dass die Fokusse von Anregung und Detektion übereinander liegen.

Um die laterale Auflösung eines solchen Mikroskops zu berechnen, müssen die Punktspreizfunktionen beider Abbildungen in der Objektebene kombiniert werden, um die Gesamt-PSF zu erhalten. Für eine Abschätzung machen wir die folgenden Annahmen:

- Der Zusammenhang zwischen Anregungs- und Fluoreszenzintensität soll linear sein. Dies hat zur Folge, dass die PSFen zur Berechnung der Gesamt-PSF miteinander multipliziert werden können [117].
- Darüber hinaus setzen wir voraus, dass die Anregungswellenlänge und die detektierte Wellenlänge nur so wenig voneinander abweichen, dass man eine mittlere Wellenlänge λ ansetzen kann.
- Die dritte Annahme ist eine optimale Größe der Lochblende, d. h. ihr Radius soll dem der Airy-Scheibe in der Bildebene gemäß Gleichung 4.2 entsprechen, wobei die Gesamtvergrößerung M des Systems aus Objektiv und Fokussierlinse berücksichtigt werden muss.

Nach R. M. Webb [115] ergibt sich nach der Multiplikation beider PSFen unter Anwendung des Rayleigh-Kriteriums (26 %-Einbruch, s.o.) eine laterale Auflösung von

$$\Delta r_{\text{konf.,lat.}} = 0,44 \cdot \frac{\lambda}{\text{NA}}. \quad (4.6)$$

Vergleicht man dies mit dem Auflösungsvermögen aus Gleichung 4.3, so zeigt sich also, dass sich die laterale Auflösung beim konfokalen Mikroskop im optimalen Fall um einen Faktor 0,72 von dem eines konventionellen Mikroskops mit demselben Objektiv unterscheidet.

Die axiale Auflösung des konfokalen Mikroskops ergibt sich aus der Kombination der PSFen beider Abbildungen in axialer Richtung. Unter denselben Voraussetzungen, die für die laterale Auflösung gemacht wurden, ergibt sich (ebenfalls nach Referenz [115]) für die axiale Auflösungsbegrenzung

$$\Delta r_{\text{konf.,ax.}} = 1,5 \cdot \frac{n \cdot \lambda}{\text{NA}^2}. \quad (4.7)$$

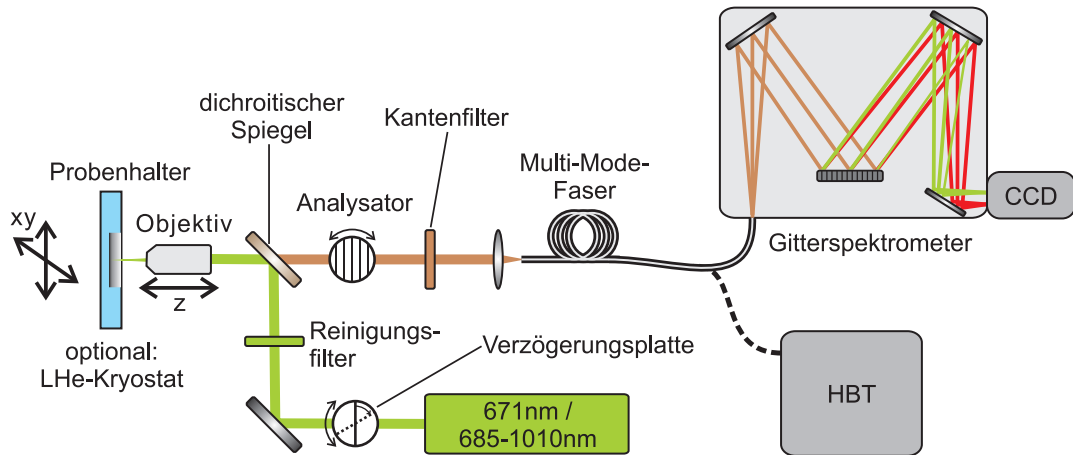


Abbildung 4.2: Schematische Zeichnung unseres konfokalen Aufbaus. Auf das Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss wird später eingegangen. Die übrigen Komponenten sind im Text dieses Abschnitts besprochen.

Die Größe n entspricht dem Brechungsindex des Umgebungsmaterials der zu untersuchenden Objekte.

Das Auflösungsvermögen unseres Mikroskops unter Berücksichtigung der verwendeten Komponenten wird in Abschnitt 4.1.3 diskutiert.

4.1.2 Der Aufbau des konfokalen Mikroskops

Objektiv und Probenhalter

Unsere Version des im letzten Abschnitt theoretisch beschriebenen konfokalen Mikroskops ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Das Anregungslicht wird mit einem auf unendlich korrigierten Mikroskopobjektiv der Firma Olympus (Plan-Halbachromat, Typ: LMPLFLN100x) fokussiert, das gleichzeitig auch die Fluoreszenz der untersuchten Proben aufsammelt. Es weist eine numerische Apertur von 0,8 und einen Arbeitsabstand von 3,4 mm auf; seine Transmission beträgt laut Hersteller bei 770 nm etwa 75 %. Die Wellenlänge von 770 nm ist deswegen von Bedeutung, weil die Emissionslinien der in dieser Arbeit untersuchten Ni/Si-Zentren etwa bei dieser Wellenlänge liegen (siehe Kapitel 5 und 6). Das Objektiv ist auf einem Verschiebetisch montiert (Newport, M-UMR8.25), dessen Position über einen elektronischen Schrittmotor eingestellt wird (Newport, LTA-HL). Der Motor verfügt über einen Verstellweg von 25 mm und in Kombination mit den verwendeten Controllern (Newport, SMC100CC) laut Hersteller über eine minimale Schrittweite von 50 nm. In der Praxis ist die minimale verwendbare Schrittweite allerdings aufgrund der Wiederholgenauigkeit bei der Positionierung auf 100 nm beschränkt.

Die zu untersuchende Probe wird auf zwei motorisierten Verschiebetischen desselben Typs montiert, die zu einem Zweiachsensystem verbunden sind und eine beliebige Positionierung der Probe in der lateralen Ebene ermöglichen. Der große Arbeitsab-

stand des Objektivs ermöglicht zusätzlich die Benutzung eines Mikroskopkryostaten (Janis Research, ST-500LN), der mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben werden kann. Es handelt sich dabei um einen Durchflusskryostaten, d. h. das Kühlmittel verdampft beim Fluss durch den Kryostaten und entzieht seiner Umgebung dadurch Wärme. Die Probe befindet sich in thermischem Kontakt zu einem Halter aus Kupfer, in dem diese Verdampfung stattfindet, wodurch eine Kühlung stattfindet. Je nach Kühlmittel sind auf diese Weise Temperaturen zwischen 4 K und Raumtemperatur möglich. Die Regelung der Temperatur wird von einem Controller (LakeShore, 331) übernommen, der prinzipiell eine auf 0,01 K genaue Einstellung erlaubt. Probe und Halter sind von einem Isolationsvakuum umgeben, die optische Anregung findet durch ein 350 nm dickes Saphirfenster statt.

Die optische Anregung

Zur kontinuierlichen Anregung verwenden wir einen frequenzverdoppelten diodengepumpte Festkörperlaser (Firma Shanghai Dream, SDL-671-LN-050T). Dieser liefert Licht bei einer Wellenlänge von 671 nm bei einer Linienbreite von 170 GHz. Eine gepulste Anregung kann über einen gepulsten Ti:Saphir-Laser (Newport, Tsunami) erfolgen. Dieser emittiert Pulse mit einer Dauer von ca. 100 fs mit einer Repetitionsrate von 80 MHz und kann zwischen Emissionswellenlängen von ca. 700 nm bis 1080 nm durchgestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit verwendeten wir eine Zentralwellenlänge von 705 nm die spektrale Breite beträgt hier etwa 9,5 nm.

Das Anregungslicht wird jeweils mit einer Einmodenfasern in den Aufbau eingebracht. Durch einen Polarisator (PTW1, polarisierender Strahlteilerwürfel mit Luftspalt, Bernhard Halle Nachf.) am Faserausgang wird eine definierte Polarisation in horizontaler Richtung eingestellt. Eine dahinter platzierte $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte (Bernhard Halle Nachf., RAC 5.2) ermöglicht eine definierte Drehung dieser Polarisation; alternativ kann auch eine $\lambda/4$ -Platte (Bernhard Halle Nachf., RAC 5.4) eingesetzt werden, um für zirkuläre Polarisation zu sorgen. Letzteres ist in solchen Fällen sinnvoll, in denen die Orientierungen der zu untersuchenden Farbzentren unbekannt sind. Die zirkuläre Polarisation sorgt dafür, dass eine Anregung in allen Dipolrichtungen innerhalb der Lateralebene möglich ist. Hinter den Polarisationsoptiken sorgen entsprechende Reinigungsfilter für eine Unterdrückung unerwünschten Lichtes abseits der Wellenlängen der Anregungslaser. Die Ursachen dieses Untergrundes liegen beispielsweise in der Raman-Streuung des eingekoppelten Lichtes im Kern der Faser, einer dort durch das Anregungslicht verursachten Fluoreszenz oder auch in einem Restsignal des optischen Pumpsystems des Ti:Saphir-Lasers. Diese unerwünschte Strahlung ist zwar um mehrere Größenordnungen schwächer als die eigentliche Laserlinie, da wir jedoch Untersuchungen mit einer Empfindlichkeit auf dem Niveau einzelner Photonen durchführen, ist diese Reinigung unbedingt erforderlich. Bei den verwendeten Reinigungsfiltern handelt es sich um die Typen FB670-10 und FB700-10 aus Tabelle 4.1.

Das so gereinigte Anregungslicht wird mit Hilfe eines sog. *dichroitischen Spiegels* auf das Objektiv gelenkt. Diese dielektrischen Filter transmittieren Licht oberhalb

| Hersteller | Thorlabs | Thorlabs | Omega Optical |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Bezeichnung | FB670-10 | FB700-10 | 3rd720LP |
| Transmissionsfenster (nm) | $769,9 \pm 4,9$ | $700,5 \pm 4,5$ | $> 724,7$ |
| max. Transmission (%) | 70,4 | 51,8 | 94,9 |
| Kantenbreite (nm) | 4,2 | 4,5 | 8,5 |
| Unterdrückung | 6×10^{-5} | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} |

Tabelle 4.1: Parameter der im konfokalen Mikroskop verwendeten Reinigungs- und Kantenfilter. Zur Bestimmung des Transmissionsfensters wurden die Wellenlängen mit halber Maximaltransmission verwendet. Für die Breitenbestimmung der Kanten wurden die Transmissionswerte $0,1 \cdot T_{\max}$ und $0,9 \cdot T_{\max}$ benutzt; die Unterdrückung wurde in 30 nm Entfernung zu den Kanten gemessen. Für diese Untersuchungen wurde ein Photospektrometer des Typs U-3501 der Firma Hitachi verwendet.

der spezifizierten Wellenlängenkante und reflektieren kürzerwelliges Licht. Die beiden von uns verwendeten Filter sind so konstruiert, dass ihre Kanten unter einem Einstrahlwinkel von 45° im Mittel bei 687,4 nm (Typ zq670rdc) bzw. 710,2 nm (XF2083) liegen (vgl. Tabelle 4.2). Unglücklicherweise sorgen sie für eine gewisse elliptische Polarisation des Anregungslichtes, was bei allen Untersuchungen relevant ist, welche die Reaktion eines Emitters auf unterschiedliche Polarisationsrichtungen betreffen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden derartige Messungen ausschließlich mit dem 671 nm-Laser und mit dem zq670rdc-Spiegel durchgeführt. Diese Kombination ergibt in Reflexion einen Strahl, der je nach Polarisationswinkel des einfallenden Lichtes einen Polarisationskontrast zwischen 90 % und 100 % aufweist.

Die Untersuchung der Fluoreszenz

Das Objektiv fokussiert das Anregungslicht auf die Probe und sammelt gleichzeitig die von der Probe ausgehende Fluoreszenz auf. Diese fällt dann der Anregung entgegengesetzt auf den dichroitischen Spiegel, der in Transmission für eine erste Trennung der zu untersuchenden Fluoreszenz von dem an der Probe reflektiertem Teil des Anregungslichtes sorgt. Eine zusätzliche Filterung wird durch zwei Langpassfilter mit einer Kante bei ca. 725 nm (vgl. Tabelle 4.1) erreicht. Außerdem kann ein Analysator (Polarisationsfilm, Edmund Optics) dazu verwendet werden, die Fluoreszenz im Hinblick auf ihre Polarisations-eigenschaften zu untersuchen. Dieser weist bei Einfall linear polarisierten Lichtes bei 770 nm einen Polarisationskontrast von 94,7 % auf.

Die gefilterte Fluoreszenz wird in eine Mehrmodenfaser (Thorlabs, GIF625) mit einem Kerndurchmesser von $62,5 \mu\text{m}$ eingekoppelt, wozu wir eine achromatische Linse mit einer Brennweite von 5 cm verwenden. Mit dieser Kombination lässt sich eine Transmission von 84 % erreichen. Zur Untersuchung der Fluoreszenz kann diese Faser mit einem Spektrometer verbunden werden. Dieses besteht aus einem Gittermonochromator und einer CCD-Kamera. Ersterer (Horiba Jobin Yvon, iHR550) ist

| Hersteller | Chroma | | Omega Optical | |
|---------------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------|
| Bezeichnung | zq670rdc | | XF2083 | |
| Polarisation | p | s | p | s |
| Transmissionsbereich (nm) | > 684,8 | > 690,0 | > 706,7 | > 713,7 |
| max. Transmission (%) | 94,9 | 91,1 | 99,1 | 97,8 |
| Kantenbreite (nm) | 9,1 | 6,9 | 11,7 | 8,8 |
| Unterdrückung | 2×10^{-2} | 2×10^{-3} | 0,13 | 0,12 |

Tabelle 4.2: Parameter der im konfokalen Mikroskop verwendeten dichroitischen Spiegel. Zur Bestimmung der Filterkanten wurden die Wellenlängen mit halber Maximaltransmission verwendet. Für die Breitenbestimmung der Kanten wurden die Transmissionswerte $0,1 \cdot T_{\max}$ und $0,9 \cdot T_{\max}$ benutzt; die Unterdrückung wurde im Falle des Filters zq670rdc bei einer Wellenlänge von 671 nm und für den XF2083 bei 700 nm gemessen. Der Einfallswinkel wurde auf 45° eingestellt und die beiden untersuchten Polarisationen entsprachen der s- und p-Polarisation. Auch diese Messungen wurden mit dem U-3501 von Hitachi durchgeführt.

ein Abbildungsmonochromator, d. h. sein Eingangsspalt wird auf den CCD-Chip der Kamera abgebildet. Das zu untersuchende Licht wird auf diesen Eingangsspalt fokussiert und zunächst räumlich aufgefächert, um eine möglichst gute Ausleuchtung des Reflexionsgitters (wahlweise eines mit 600, 1200 oder 1800 Strichen/mm) zu gewährleisten, das dann für eine spektrale Aufspaltung der Fluoreszenz sorgt. Die einzelnen spektralen Komponenten werden auf unterschiedliche Positionen auf dem Chip der CCD-Kamera fokussiert. Dabei handelt es sich um ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Modell mit 1024×256 Pixeln, jeweils mit einer Größe von $13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$ (Horiba Jobin Yvon, Symphony BIDD). Die Kamera verfügt laut Hersteller über eine maximale Quanteneffizienz von ca. 95 % bei ca. 775 nm. Die Werte, bei denen diese Effizienz auf ca. 20 % abgefallen ist, sind demnach 300 nm und 1000 nm. Die räumliche Verteilung der Intensität auf dem CCD-Chip wird über den Kamera-Controller in die spektrale Zusammensetzung des Lichtes umgerechnet. Dieser Controller steuert außerdem einen Shutter am Eingang des Monochromators, so dass kurze Integrationszeiten bis zu 5 ms möglich sind. Verwendet man das Gitter mit 1800 Strichen/mm und stellt den Eingangsspalt auf seine minimale Breite ein (ca. $15 \mu\text{m}$), so ergibt sich mit dem Strahlweg von 55 cm zwischen Gitter und CCD-Chip eine Auflösung des Spektrometers von 0,06 nm bei 500 nm.

Als zweite Möglichkeit zur Untersuchung des Fluoreszenzlichtes kann die Faser an ein Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss (HBT) angeschlossen werden. Dieses wird zur Messung der Photonenstatistik verwendet, was in Kapitel 4.2 noch genauer besprochen wird. Alternativ können die gemessenen Zählraten auch zur Erstellung der oben angedeuteten Fluoreszenzkarten verwendet werden. Dazu werden die Detektoren mit Bandpassfiltern versehen, die den gewünschten Teil des Fluoreszenzspektrums transmittieren. Die Probe wird anschließend rasterförmig unter dem

Objektiv verfahren während man gleichzeitig die Zählrate an jedem Punkt aufnimmt.

4.1.3 Das Auflösungsvermögen unseres Mikroskops

Das Auflösungsvermögen unseres konfokalen Mikroskops ist prinzipiell durch die Parameter des Objektivs begrenzt: Verwendet man die Gleichungen 4.6 und 4.7, so ergeben sich für eine Wellenlänge von 770 nm die Werte von

$$\Delta r_{\text{lat.,ideal}} = 424 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \Delta r_{\text{ax.,ideal}} = 1,80 \text{ } \mu\text{m}.$$

Die tatsächlichen Auflösungsgrenzen unseres konfokalen Mikroskops liegen jedoch über diesen Werten. Eine Ursache dafür ist die Tatsache, dass die Kombination aus der Größe des als Lochblende wirkenden Mehrmodenfaserkerns und der verwendeten Fokussierlinse in Bezug auf die Auflösung nicht optimal ist:

Wir bestimmen zunächst den Durchmesser der Airy-Scheibe bei 770 nm in der Bildebene (vgl. Abbildung 4.1). Dazu setzen wir Gleichung 4.3 für die Airy-Scheibe in der Objektebene an und berechnen ihre optische Vergrößerung durch die Kombination aus Objektiv und Fokussierlinse. Da das verwendete Objektiv auf unendlich korrigiert ist, muss man dazu die Brennweite dieser Linse mit einbeziehen. Die angegebene Vergrößerung des Objektivs von $M_{\text{Obj.}} = 100$ bezieht sich laut Hersteller auf eine Fokussierlinse der Brennweite $f_{\text{L}} = 180 \text{ mm}$. Aus beiden Angaben lässt sich die Brennweite des Objektivs bestimmen:

$$f_{\text{Obj.}} = \frac{f_{\text{L}}}{M_{\text{Obj.}}} = 1,8 \text{ mm}.$$

Da die verwendete Linse eine Brennweite von 50 mm besitzt, beträgt die in unserem Mikroskop vorliegende Gesamtvergrößerung

$$M_{\text{ges}} = \frac{50 \text{ mm}}{1,8 \text{ mm}} = 27,8.$$

Der Radius der Airy-Scheibe in der Objektebene ergibt sich mit der numerischen Apertur von $NA = 0,8$ und einer angenommenen Emissionswellenlänge von 770 nm nach Gleichung 4.3 zu

$$r_{\text{Airy}} = 0,61 \cdot \frac{770 \text{ nm}}{0,8} = 587 \text{ nm}.$$

Mit der berechneten Gesamtvergrößerung von 27,8 ergibt sich also ein optimale Blendendurchmesser von $d_{\text{Blende,opt.}} = 32,6 \text{ } \mu\text{m}$. Der Durchmesser des Faserkerns liegt mit $62,5 \text{ } \mu\text{m}$ also einen Faktor 1,9 über dem Optimum.

Die Benutzung einer anderen Fokussierlinse mit einer in Bezug auf den Faserkern-durchmesser optimalen Brennweite hätte allerdings den Nachteil, dass der Aufwand bei der Justage des Mikroskops und seine Empfindlichkeit (beispielsweise auf mechanische Verformungen aufgrund äußerer Temperaturschwankungen) stark zunimmt. Für andere Experimente ist außerdem häufig ein Wechsel der Anregungswellenlänge und damit auch des dichroitischen Spiegels notwendig. Dies hat immer gewisse

Veränderungen im Nachweisstrahlengang zur Folge und macht eine erneute Justage erforderlich. Aus Gründen der Flexibilität nehmen wir daher einen gewissen Verlust im räumlichen Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops in Kauf und bleiben bei der achromatischen Linse mit $f_L = 50$ mm.

Geht man aufgrund des zu großen Faserkerndurchmessers davon aus, dass die Auflösung unseres Mikroskops im wesentlichen von der Abbildung des Anregungslasers in die Objektebene bestimmt ist, so müssen anstelle der Gleichungen 4.6 und 4.7 die Gleichungen für die PSF des Anregungslasers in der Objektebene (4.3 und 4.5) verwendet werden. Mit seiner Anregungswellenlänge von 671 nm ergibt sich:

$$\Delta r_{\text{lat.,real}} = 512 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \Delta r_{\text{ax.,real}} = 2,10 \mu\text{m}. \quad (4.8)$$

Das tatsächliche optische Auflösungsvermögen unseres Mikroskops wird in Kapitel 6.1 mit Hilfe einzelner Farbzentren experimentell bestimmt.

4.1.4 Die Detektionseffizienz

Ein weiterer Parameter des Mikroskops, der insbesondere im Hinblick auf die Untersuchung einzelner Emittierer wichtig ist, ist seine Detektionseffizienz: Nur wenn bekannt ist, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein emittiertes Photon auch nachgewiesen wird, kann man beispielsweise eine Aussage über die wahre Maximalzählrate des Emitters und damit über seine Quanteneffizienz machen.

Für eine Abschätzung dieser Detektionseffizienz gehen wir zunächst von einem Emittierer aus, für den die räumliche Verteilung der Photonenemission einer Kugelwelle entspricht. Das Objektiv besitzt eine numerischen Apertur von 0,8, d. h. sein halber Öffnungswinkel beträgt $53,1^\circ$. Der durch diesen Winkel aufgespannte Raumwinkel lässt sich durch Integration über den entsprechenden Ausschnitt der Einheitskugeloberfläche berechnen, und ergibt sich zu $2\pi(1 - \cos(53,1^\circ)) = 0,8\pi$. Das Verhältnis dieses Raumwinkels zum gesamten Raumwinkel beträgt $0,8\pi/4\pi = 0,2$, d. h. das Objektiv sammelt einen Anteil von $\eta_S = 20\%$ eines kugelförmigen Emissionsprofils auf. Multipliziert man diesen Wert mit den Transmissionswerten aller im Nachweisstrahlengang befindlichen optischen Komponenten (Objektiv, dichroitische Spiegel, $2 \times$ Kantenfilter, Faser), so ergibt dies einen Wert von 10,8%. Zusätzlich muss die Nachweiseffizienz des HBT-Aufbaus berücksichtigt werden. Dazu werden auch hier die einzelnen Transmissionen multipliziert und zusätzlich die Effizienz der Detektoren mit einbezogen. Die entsprechenden Werte können dem nachfolgenden Abschnitt entnommen werden; sie ergeben nach Multiplikation einen Faktor von 37,8%. Damit beträgt die Detektionseffizienz des konfokalen Mikroskops mit dem HBT-Aufbau als Detektor bei einer Wellenlänge von 770 nm insgesamt

$$\eta_{\text{Det,Kugel}} = 4,1\%.$$

Geht man jedoch anstelle einer Kugelwelle von einem emittierenden Dipol aus, so muss man das räumlich Profil der Abstrahlung eines solchen Dipols berücksichtigen. So leiten Plakhotnik et al. in [118] her, dass der Anteil der von einem Dipol insgesamt

abgestrahlten Leistung, der mit einem Objektiv mit einem halben Öffnungswinkel θ aufgesammelt werden kann, dem Faktor

$$\eta_S = \frac{1}{8}[4 - 3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 3(\cos^3 \theta - \cos \theta) \cdot \cos^2 \phi] \quad (4.9)$$

entspricht. Dabei bezeichnet ϕ den Winkel zwischen dem Dipol und der optischen Achse. Entspricht dieser Winkel 90° und nimmt man den halben Öffnungswinkel unseres Objektivs von $53,1^\circ$ an, so ist

$$\eta_{S\perp} = 24,8\%.$$

Damit ergibt sich eine veränderte Detektionseffizienz von

$$\eta_{\text{Det},\perp} = 5,1\%. \quad (4.10)$$

Ist der Dipol im Gegensatz dazu parallel zur optischen Achse ausgerichtet, d. h. $\phi = 0$, so ist

$$\eta_{S\parallel} = 10,4\%$$

und man erhält

$$\eta_{\text{Det},\parallel} = 2,1\%. \quad (4.11)$$

Je nach Orientierung des Dipols variiert die Detektionseffizienz unseres Mikroskops also um einen Faktor 2,4.

Ein weiterer wichtiger Parameter in Bezug auf die Detektionseffizienz ist der Abstand des Dipols zu einer Grenzfläche zweier Dielektrika. So verändert sich sein räumliches Abstrahlprofil (und damit auch die Sammeleffizienz η_S) mit dem Abstand zu dieser Grenzfläche. Dieser Effekt soll hier nicht weiter behandelt werden; er wird in Kapitel 6.2.3 ausführlich diskutiert, wo auch entsprechende Referenzen angegeben sind.

4.2 Das Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss

Der Aufbau, mit dem wir die Photonenstatistik eines fluoreszierenden Objektes untersuchen, entspricht prinzipiell dem von R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss 1954 vorgestellten Interferometer. Dieses hatte ursprünglich den Zweck, den Winkeldurchmesser sog. *Radioquellen* zu bestimmen [23]. Darunter versteht man astronomische Objekte, die elektromagnetische Strahlung im spektralen Bereich der Radiowellen emittieren. Zur Rechtfertigung der Interpretation der gewonnen Messergebnisse wurde zwei Jahre später die Korrelation von Photonen zweier kohärenter Lichtstrahlen mit einem im Prinzip gleichen Interferometer nachgewiesen [24]. Es bestand im Wesentlichen aus einem halbdurchlässigen Spiegel, der eintreffendes Licht auf zwei Photomultiplier lenkte, die an einen Korrelator angeschlossen waren. Um die räumlichen Kohärenzeigenschaften der betrachteten Lichtquelle zu vermessen, konnte der Abstand der Detektoren verändert werden.

Einen ähnlichen Aufbau kann man verwenden, um Lichtquellen bezüglich ihrer Intensitätsautokorrelation zu charakterisieren, wenn man Detektoren benutzt, die für den Nachweis einzelner Photonen ausreichend empfindlich sind: Da die Anzahl der auf den Detektoren auftreffenden einzelnen Photonen $n(t)$ multipliziert mit $\hbar \cdot \omega$ direkt den Wert einer Energie ergibt, ist $n(t)$ ebenso proportional zu der auf den Detektoren auftreffenden Intensität $I(t)$. Damit kann man die $g^{(2)}$ -Funktion durch

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle n(t)n(t+\tau) \rangle}{\langle n(t) \rangle^2}. \quad (4.12)$$

ausdrücken. Wie oben schon erwähnt, enthält ein HBT-Aufbau zwei Detektoren. Dies ist aus zwei Gründen erforderlich: Erstens kann das Eintreffen *eines* Photons mit einem einzigen Detektor nicht von dem *gleichzeitigen Eintreffen mehrerer* Photonen unterschieden werden. Verwendet man jedoch zwei Detektoren und einen halbdurchlässigen Spiegel, so gilt zumindest, dass zwei gleichzeitige Photonen mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % von einem einzigen unterschieden werden können. Umgekehrt kann man formulieren: Weist man niemals auf *beiden Detektoren gleichzeitig* ein Photon nach, so kann man sicher sein, dass es sich bei dem untersuchten Licht um einen Strom einzelner Photonen handelt. Der zweite Grund, warum zwei Detektoren unabdingbar sind, ist die Tatsache, dass jeder Einzelphotonendetektor technologisch bedingt nach einem Zählereignis eine gewisse Totzeit aufweist. Diese begrenzt den von einem einzelnen Detektor minimal nachweisbaren Zeitunterschied nach unten, was die Detektion sehr kurzer zeitlicher Abstände unmöglich macht.

Eine $g^{(2)}$ -Messung mit zwei Detektoren kann beispielsweise so ablaufen, dass Detektor 1 ein Startsignal gibt und die Messung einer Zeitdifferenz startet, während Detektor 2 diese Messung beendet. Die Zeitdifferenz τ_i wird dann von dem angeschlossenen Korrelator ausgegeben. Trägt man nun die Häufigkeiten der Zeitdifferenzen in ein Histogramm $C(\tau_i)$ ein, so ergibt sich daraus ein Wert, der proportional zur $g^{(2)}$ -Funktion ist, d. h.

$$C(\tau_i) \propto \frac{\langle n(t)n(t+\tau_i) \rangle}{\langle n(t) \rangle^2}. \quad (4.13)$$

Ein Problem dieser Messprozedur bildet die Tatsache, dass viele Zählereignisse nicht berücksichtigt werden: Wird eine Start-Stop-Messung beispielsweise durch ein Photon auf Detektor 1 gestartet und durch eines auf Detektor 2 gestoppt, so wird keines der Photonen berücksichtigt, die zwischen diesen beiden Signalen noch auf Detektor 1 fallen – unabhängig davon, ob es noch in dessen Totzeit liegt oder nicht. Genauso wenig spielen alle Zählereignisse eine Rolle, die nach dem Stoppen einer Messung durch ein Photon auf Detektor 2 noch auf denselben Detektor fallen, bevor eine neue Start-Stop-Messung durch ein Ereignis auf Detektor 1 gestartet wurde. Dies führt im Falle hoher Photonenraten außerdem dazu, dass die Wahrscheinlichkeit zur der Detektion großer Korrelationszeiten τ_i abfällt, da die Start-Stop-Messung mit hoher Wahrscheinlichkeit schon vorher von einem anderen Photon gestoppt worden ist. Gleichung 4.13 gilt für lange Korrelationszeiten τ_i darum also nur dann, wenn das Produkt der mittleren Photonenrate \dot{N} mit der zeitlichen Breite der Intervalle $C(\tau_i)$ des Histogramms klein ist [119].

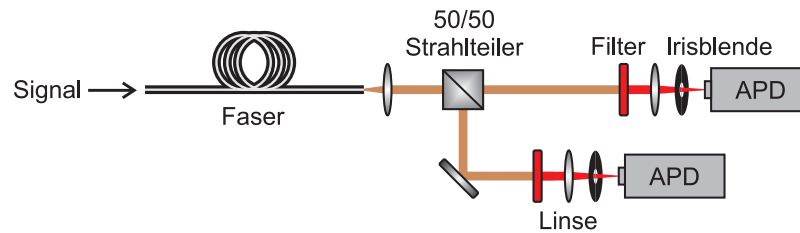


Abbildung 4.3: Schematische Abbildung unseres HBT-Aufbaus. Die beiden Strahlwege zwischen dem Strahlteiler und den Detektoren sind gleich lang. Die Blenden und Filter dienen der räumlichen und spektralen Filterung der zu untersuchenden Fluoreszenz und damit der Minimierung des Untergrundes in den Korrelationsmessungen.

Eine wesentliche Verbesserung stellt so genanntes *zeitaufgelöstes Photonenzählen* (engl.: *time-tagged time-resolved*, kurz: TTTR) dar. Dabei werden die absoluten Ankunftszeiten der Photonen auf beiden Detektoren gemessen und jeweils in eine Liste geschrieben. Das Histogramm wird anschließend durch Korrelation dieser beiden Listen berechnet. Auf diese Weise wird eine maximale Effizienz in Bezug auf kurze Korrelationszeiten erreicht, da zusätzlich alle Zählereignisse berücksichtigt werden können, die (außerhalb der Totzeit) hintereinander auf ein und denselben Detektor fallen. Gleichzeitig ist der bei Start-Stop-Messungen vorhandene Abfall der Wahrscheinlichkeit für die Detektion hoher Korrelationszeiten im Falle hoher Photonenraten nicht mehr vorhanden, da kein Stoppen der Einzelmessungen nach kurzen Korrelationszeiten stattfindet. Darüber hinaus ermöglichen TTTR-Messungen kürzere Gesamtmeßzeiten bei der gleichen Anzahl an Histogrammeinträgen, da sie die wesentlich mehr der Zählereignisse ausnutzen können, als dies bei Start-Stop-Messungen der Fall ist: Bei letzteren ist die Gesamtzahl der Histogrammeinträge proportional zur Anzahl N_1 der mit dem „Start“-Detektor 1 registrierten Zählereignisse; sie hängt also linear von der Photonenrate ab. Bei einer TTTR-Messung hingegen ist die Anzahl der Histogrammeinträge proportional zum Produkt $N_1 \cdot N_2$ der Ereignisse, die von beiden Detektoren detektiert wurden – sie skaliert also quadratisch mit der Photonenrate.

Aufgrund der genannten Vorteile verwenden wir zur Aufnahme von Korrelationsfunktionen immer TTTR-Messungen; deren Ablauf und Auswertung ist im nächsten Abschnitt genauer beschrieben.

4.2.1 Unsere Realisierung eines HBT-Aufbaus

In unserem Fall ist das HBT-Interferometer gemäß der schematischen Abbildung 4.3 folgendermaßen aufgebaut: Das zu untersuchende Licht wird über die Mehrmodenfaser in den Aufbau geleitet. Anstatt mit einem halbdurchlässigen Spiegels wird das Licht mit einem nichtpolarisierenden Strahlteilerwürfel (Bernhard Halle Nachf., TWK 1) auf die beiden Einzelphotonendetektoren geleitet. Dieser reflektiert bei 770 nm 50,6 % und transmittiert 37,8 % des eingestrahnten Lichtes. Die im Falle der Untersuchung einzelner Ni/Si-Zentren in beiden Armen platzierten Bandpassfilter

4.2 Das Interferometer nach Hanbury Brown und Twiss

| Hersteller | Thorlabs | Omega Optical | Thorlabs |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Bezeichnung | FB770-10 | 3rd730-750 | FB880-40 |
| Transmissionsfenster (nm) | $769,9 \pm 5,5$ | $742,9 \pm 9,8$ | $876,4 \pm 21,5$ |
| max. Transmission (%) | 65,0 | 90,6 | 80,9 |
| Kantenbreite (nm) | 4,8 | 5,0 | 17,9 |
| Absorption | 1×10^{-4} | 1×10^{-5} | 2×10^{-3} |

Tabelle 4.3: Parameter der im HBT-Aufbau verwendeten Reinigungsfilter. Zur Bestimmung des Transmissionsfensters wurden die Wellenlängen mit halber Maximaltransmission verwendet. Für die Breitenbestimmung der Kanten wurden die Transmissionswerte $0,1 \cdot T_{\max}$ und $0,9 \cdot T_{\max}$ benutzt; die Unterdrückung wurde in 30 nm Entfernung zu den Kanten gemessen. Zwei Filter des Typs FB770-10 wurde zur Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren benutzt, die beiden anderen Filtertypen fanden Verwendung in anderweitigen Untersuchungen der Diamantproben. Auch für die Gewinnung der Parameter in dieser Tabelle wurde das U-3501 von Firma Hitachi verwendet.

(FB770-10) besitzen bei derselben Wellenlänge Transmissionen von 60,9 % („reflektierter“ Arm) und 65,4 % („transmittierter“ Arm). Als Detektoren verwenden wir zwei Si-Lawinenphotodioden (engl. *avalanche photodiode*, kurz: APD). Diese Halbleiterdioden sind so konstruiert, dass bewegliche Elektron-Loch-Paare, die von eintreffenden Photonen ausgelöst werden, in einem Lawinenprozess eine Vervielfältigung erfahren. So wird es ermöglicht, dass bereits ein einzelnes Photon einen Photostrom auslöst, der zur Detektion mit der angeschlossenen Elektronik ausreichend groß ist. Diese Funktionsweise ist beispielsweise in Referenz [120] genauer nachzulesen. Bei den von uns verwendeten APDs handelt es sich um das Modell SPCM-AQRH-14 der Firma PerkinElmer, die laut Hersteller bei 770 nm über eine Quanteneffizienz von ca. 68 % verfügen, d. h. ein einzelnes eintreffendes Photon wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 68 % als Zählereignis detektiert. Sie zeigen Dunkelzählraten von ca. 100 Hz und 200 Hz und laut Hersteller maximale Totzeiten von 60 ns. Vor den APDs ist jeweils eine plankonvexe Linse (Transmission nahezu 100 %) platziert, um das eintreffende Licht auf die Detektorfläche zu fokussieren. Außerdem ist jeweils eine Irisblende und ein Bandpassfilter vor jeder Diode installiert, um ungewollte Zählereignisse zu unterdrücken. Diese sind zum einen auf unerwünschte Fluoreszenz aus der Probe zurückzuführen, zum anderen wird von den APDs selbst ein gewisser Untergrund verursacht, da sie bei jedem Zählereignis einen breitbandigen Lichtpuls in den Halbraum vor ihnen emittieren. Die beiden Blenden sorgen für eine räumliche Filterung der zu untersuchenden Fluoreszenz, während die Bandpassfilter (siehe Tabelle 4.3) für eine möglichst schmalbandige spektrale Filterung sorgen.

Zur Aufnahme der Signale von beiden APDs sind diese an eine Zählelektronik des Typs PicoHarp 300 der Firma PicoQuant angeschlossen. Diese bietet die Möglichkeit, Start-Stop-Messungen durchzuführen, allerdings kann sie auch im TTTR-Modus betrieben werden. In letzterem besitzt sie eine zeitliche Auflösung von 4 ps,

ihr Time-To-Digital-Konverter weist eine Unschärfe von maximal 12 ps auf. Hier ist anzumerken, dass sich die gesamte zeitliche Genauigkeit des HBT-Aufbaus aus derjenigen der Detektoren und der der Elektronik zusammensetzt; diese wird in Kapitel 4.3.2 experimentell bestimmt.

Die Bestimmung des Korrelationshistogramms

Im Folgenden soll die Prozedur beschrieben werden, mit der sich das Korrelationshistogramm $C(\tau_i)$ aus dem Ergebnis einer TTTR-Messung gewinnen lässt. Wie schon in Kapitel 4.2 angedeutet, werden bei einer solchen Messung die Ankunftszeiten von Photonen auf beiden APDs jeweils in eine Liste geschrieben (im folgenden „Liste 1“ und „Liste 2“ genannt). Um $C(\tau_i)$ zu gewinnen, werden diese nach dem folgenden Schema miteinander korreliert:

1. Zunächst wird die gewünschte zeitliche Gesamtbreite des Histogramms T und die sog. *Bin-Größe* Δb festgelegt. Unter letzterer versteht man die zeitliche Breite der einzelnen Intervalle des Histogramms, deren Zentren jeweils zu einer bestimmten Korrelationszeit τ_i gehören.
2. Nun wird für jeden Eintrag t_{1j} aus Liste 1 ein Korrelationshistogramm $c(\tau_i)$ mit allen Zeiten aus Liste 2 gebildet die in dem Intervall

$$[t_{1j} - T/2, t_{1j} + T/2]$$

liegen. Dieses Einzelhistogramm besitzt ebenfalls die zeitliche Gesamtbreite T und seine Intervalle haben ebenfalls die Breite Δb .

3. Die Einträge des Gesamthistogramms $C(\tau)$ ergeben sich nun aus der Summe der Einzelhistogramme $c(\tau)$.

Die Prozedur ist hier stark verkürzt dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Anhang C.

4.3 Die Auswertung der Korrelationsmessungen

4.3.1 Die Normierung

Um die Messergebnisse des HBT-Aufbaus in die $g^{(2)}$ -Funktion umzuwandeln, muss das Ergebnishistogramm $C(\tau_i)$ normiert werden. Als Referenz nimmt man eine kohärente Lichtquelle an, für die immer $g^{(2)}(\tau) = 1$ gilt (siehe Kapitel 2.2). Die Photonstatistik einer solchen Lichtquelle unterliegt der Poisson-Verteilung (z. B. nach Referenz [9]), eine Funktion, die allgemein zufallsverteilte Prozesse beschreibt. Dies hat zur Folge, dass bei einer Korrelationsmessung an einer solchen Quelle jeder Histogrammeintrag gleich ist, wenn die Messzeit nur ausreichend lang wird.

Zur Bestimmung der Größe dieser Einträge soll kurz diskutiert werden, wie sie bei kohärentem Licht zustande kommen würden: In Liste 1 der $g^{(2)}$ -Messung stünden

4.3 Die Auswertung der Korrelationsmessungen

$\dot{N}_1 \cdot T_M$ Einträge. Hier entspricht \dot{N}_1 der an Diode 1 detektierten konstanten Zählrate und T_M der gesamten Messzeit. Für einen Histogrammeintrag bei einer bestimmten Korrelationszeit würden nun für jeden relevanten Eintrag in Liste 1 alle Zählereignisse in Liste 2 gezählt, die sich in dem Zeitfenster der zeitlichen Breite w bei genau dieser Korrelationszeit befänden. Da auch die Zählrate \dot{N}_2 an Diode 2 konstant wäre, würde man in einem solchen Fenster genau $\dot{N}_2 \cdot w$ Zählereignisse zählen. Wäre die Messzeit T_M groß verglichen mit der Breite des Histogramms T , so würde sich für einen Histogrammeintrag damit der folgende Wert ergeben:

$$\dot{N}_1 \cdot \dot{N}_2 \cdot w \cdot T_M.$$

Zur Normierung eines gemessenen Histogramms nimmt man nun eine kohärente Lichtquelle mit einer Zählrate an, die der mittleren Zählraten des untersuchten Emitters entspricht. Das gemessene Histogramm $C(\tau_i)$ muss also durch das obige Produkt dividiert werden, in das man die entsprechenden Parameter aus der Korrelationsmessung des Emitters einsetzt. Damit folgt für die gemessene Korrelationsfunktion $g_M^{(2)}$:

$$g_M^{(2)}(\tau) = \frac{C(\tau)}{\dot{N}_1 \cdot \dot{N}_2 \cdot w \cdot T_M}. \quad (4.14)$$

In der Praxis kommt es allerdings vor, dass sich das Histogramm $C(\tau)$ stark von dem einer kohärenten Lichtquelle unterscheidet. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn ein Dreiniveausystem vorliegt, dessen Dynamik sich auf Zeitskalen bewegt, die mit der zeitlichen Breite T des Histogramms vergleichbar sind. Die Folge ist, dass sich die letzte Formel nicht zur Normierung verwenden lässt. Stattdessen normiert man das Histogramm dann auf seinen Grenzwert für große Korrelationszeiten:

$$g_M^{(2)}(\tau) = \frac{C(\tau)}{\lim_{\tau \rightarrow \infty} C(\tau)}.$$

4.3.2 Die Berücksichtigung systematischer Messfehler

Der Untergrund

Bei den Messungen der Korrelationsfunktionen einzelner Farbzentren in Diamant existiert immer ein gewisser Untergrund, der zum einen von unerwünschter Fluoreszenz und zum anderen durch das Dunkelrauschen der verwendeten Detektoren verursacht wird. Dieser Untergrund ist nicht von den Photonenzählereignissen zu unterscheiden, die von dem zu untersuchenden Licht verursacht werden und führt dazu, dass die gemessene $g^{(2)}$ -Funktion gegenüber der theoretisch berechneten in den Gleichungen 2.18 bzw. 2.21 verändert wird.

Wir setzen nun voraus, dass die Untergrundzählereignisse komplett unkorreliert zu den Photonenzählereignissen sind. Die Wahrscheinlichkeit ρ , dass ein detektiertes Photon von dem betrachteten Farbzentrum emittiert wurde, beträgt dann

$$\rho = \frac{S}{S + U},$$

wobei S der Zählrate entspricht, die von den emittierten Photonen des Emitters verursacht wird und U derjenigen, deren Ursache im Untergrund liegt. Wir beantworten nun zunächst die Frage, wie sich eine theoretische Korrelationsfunktion $g_{\text{theo}}^{(2)}$ aus Kapitel 2.3 bei der Anwesenheit von Untergrundzählereignissen verhält: So muss deren Normierung auf 1 für große Zeiten τ dabei beibehalten werden, da der Grenzwert von $g^{(2)}(\tau)$ in Gleichung 2.1 von dem Untergrund nicht beeinflusst wird. Wenn man die Korrelationsfunktion nun als bedingte Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Emission *zweier* Photonen auffasst, so wird außerdem klar, dass ρ bei einer Korrektur quadratisch eingehen muss. Daraus folgt, dass der minimale Wert von $g^{(2)}$ bei einer Korrelationszeit von $\tau = 0$ von 0 auf den Wert $1 - \rho^2$ steigt. Damit ergibt sich die korrigierte Korrelationsfunktion nach Referenz [37] als

$$g_{\text{U}}^{(2)}(\tau) = 1 + \rho^2 \cdot (g_{\text{theo}}^{(2)}(\tau) - 1). \quad (4.15)$$

Der Einfluss des Untergrundes auf die Korrelationsfunktion ist in Abbildung 4.4a demonstriert: Dort sind die korrigierten $g^{(2)}$ -Funktion eines Zweiniveausystems für verschiedene Wahrscheinlichkeiten ρ gezeigt. Bei der Auswertung einer Korrelationsmessung kann ρ als ein zusätzlicher Fitparameter verwendet werden. Um umgekehrt aus den mit Untergrund behafteten Messdaten $g_{\text{M}}^{(2)}(\tau)$ die korrigierten Werte zu gewinnen, muss man die letzte Gleichung nach $g_{\text{theo}}^{(2)}(\tau)$ auflösen, und es folgt

$$g_{\text{korrr}}^{(2)}(\tau) = \frac{g_{\text{M}}^{(2)}(\tau) - (1 - \rho^2)}{\rho^2}. \quad (4.16)$$

Die Zeitauflösung der Detektoren

Die von uns verwendete Kombination von Einzelphotonendetektoren und Elektronik verfügt nur über eine begrenzte Genauigkeit, was die Messung des Zeitpunktes des Eintreffens eines einzelnen Photons betrifft (engl. *jitter*). Dies führt dazu, dass die *gemessene* Zeit des Eintreffens immer innerhalb einer für den Detektor charakteristischen Verteilung um die *wahre* Zeit τ herum liegen kann. Wird nun der zeitliche Abstand zweier Photonen gemessen, so muss diese Verteilung für die Ankunftszeiten beider Photonen berücksichtigt werden und setzt sich in einer gewissen Unschärfe in der Zeitdifferenz fort. Diese wird von nun an als *Responsefunktion* j bezeichnet.

Da bei der Messung der $g^{(2)}$ -Funktion Zeitdifferenzen gemessen und nach Häufigkeit in ein Histogramm einsortiert werden, muss man die Responsefunktion für jede einzelne Zeitdifferenz τ berücksichtigen. Dies geschieht mittels einer Faltung der theoretischen $g^{(2)}$ -Funktion mit der Funktion j . Damit können die untergrundkorrigierten Messdaten $g_{\text{korrr}}^{(2)}(\tau)$ mit der Funktion

$$g_{\text{korrr}}^{(2)}(\tau) = \int g_{\text{theo}}^{(2)}(\tau) \cdot j(\tau - \tau') d\tau' \quad (4.17)$$

beschrieben werden.

4.3 Die Auswertung der Korrelationsmessungen

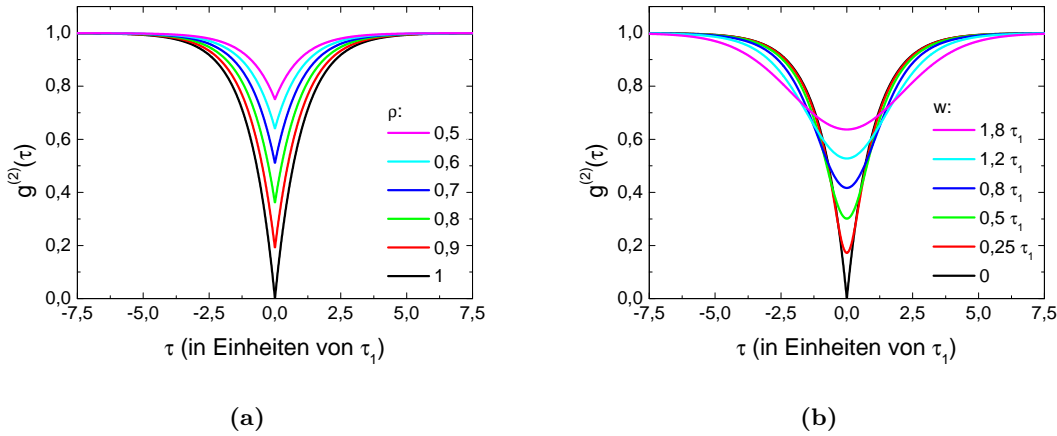


Abbildung 4.4: Korrelationsfunktionen für ein theoretisches Zweiniveausystem mit der Zeitkonstante τ_1 (vgl. Gleichung 2.18) unter Berücksichtigung verschiedener systematischer Messfehler. **(a)** Einfluss der Untergrundfluoreszenz gemäß Gleichung 4.15. Gezeigt sind die korrigierten $g^{(2)}$ -Funktionen mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten ρ dafür, dass ein detektiertes Photon von dem betrachteten Zweiniveausystem emittiert wurde. **(b)** Einfluss der Ungenauigkeit bei der Detektion des Ankunftszeitpunktes eines Photons gemäß Gleichung 4.18. Abgebildet sind die korrigierten $g^{(2)}$ -Funktionen für verschiedene halbe $1/e^2$ -Breiten w einer Gaußschen Responsefunktion.

Um die Funktion j für unseren HBT-Aufbau zu bestimmen, führten wir eine $g^{(2)}$ -Testmessung mit stark abgeschwächten Laserpulsen des in Kapitel 4.1 beschriebenen Ti:Saphir-Lasers durch. Die zeitliche Auflösung der Zähllektronik von 4 ps stellt dabei eine untere Schranke für die theoretisch messbare zeitliche Breite der Pulse dar. Wie Abbildung 4.5 zeigt, sind sie in der Korrelationsmessung jedoch stark verbreitert und lassen sich mit Gauß-Peaks beschreiben, die eine mittlere halbe $1/e^2$ -Breite von $w = 708$ ps besitzen. Eine Gauß-Funktion dieser Breite entspricht somit der gesamten Responsefunktion unseres HBT-Aufbaus.

Um eine korrekte Fitfunktion für unsere Korrelationsmessungen an einzelnen Emittoren zu erhalten, kann die Funktion

$$j(\tau) = \frac{1}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2\tau^2/w^2}$$

darum für die Faltung verwendet werden. Die Funktion zur korrekten Beschreibung der untergrundkorrigierten Histogrammeinträge ergibt sich dann gemäß Gleichung 4.17 als

$$g_{\text{Fit}}^{(2)}(\tau) = \int g_{\text{theo}}^{(2)}(\tau') \cdot \frac{1}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2(\tau-\tau')^2/w^2} d\tau'. \quad (4.18)$$

Für $g_{\text{theo}}^{(2)}$ muss die entsprechende Korrelationsfunktion des Zwei- bzw. Dreiniveausystems aus Kapitel 2.3 eingesetzt werden. Die Auswirkungen der zeitlichen Ungenauigkeit auf die gemessene $g^{(2)}$ -Funktion sind in Abbildung 4.4b verdeutlicht, wo

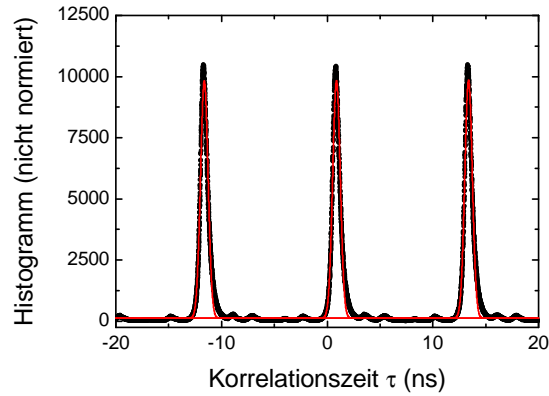


Abbildung 4.5: Korrelationsmessung an 100 fs-Laserpulsen. Der zeitliche Abstand von 12,5 ns entspricht der inversen Repetitionsrate von 80 MHz. Die roten Kurven entsprechen Gauß-Kurven mit einer mittleren halben $1/e^2$ -Breite von 708 ps.

die korrigierte Korrelationsfunktion eines Zweiniveausystems für verschiedene Gauß-Breiten w dargestellt ist. Man erkennt, dass $g^{(2)}(\tau)$ aufgrund der Faltung mit j nicht mehr auf 0 abfällt und die Differenz zu diesem theoretischen Minimum mit wachsender Gauß-Breite immer größer wird. Bei einem gegebenen Jitter ist dies insbesondere für geringe Zeitkonstanten τ_1 .

5 Die Herstellung von Ni/Si-Zentren mittels Ionenimplantation

Die in Kapitel 3.2 genannten Publikationen zeigen, dass Ni-haltige Farbzentren in Diamant vielversprechende Kandidaten für Einzelphotonenquellen mit schmalbandiger Emission im nahinfraroten Spektralbereich sind. Die bisherigen Arbeiten stellen allerdings nur einen Ausgangspunkt dar, da die Herstellungsparameter nicht systematisch untersucht wurden und die dort durchgeführten Experimente an Einkristallen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung der Zentren zulassen. Darum ist eine deterministische Herstellung von Ni-haltigen Zentren mittels Ionenimplantation eines der Ziele dieser Arbeit. Gegenstand dieses Kapitels sind Untersuchungen, die darauf abzielen, die optimalen Implantationsparameter zur Herstellung einzelner Ni-haltiger Farbzentren in Diamant zu bestimmen. Dabei verwendeten wir einkristalline Diamanten, da diese gegenüber poly- und nanokristallinen Schichten den Vorteil einer gut definierten kristallinen Struktur bieten. Darüber hinaus zeigen sie aufgrund ihrer geringeren Konzentration an Verunreinigungen eine geringere intrinsische Untergrundfluoreszenz. Neben der Koimplantation verschiedener Ionen wird dabei vor allem die Optimierung der Fluenz und der Implantationsenergie diskutiert, bevor auf die Verwendung einkristalliner Diamantsubstrate mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt eingegangen wird.

Dabei werden einige Ergebnisse aus Kapitel 6 vorweggenommen, da viele der hier beschriebenen Erkenntnisse in direktem Zusammenhang zu den weiteren Experimenten an einzelnen Ni/Si-haltigen Farbzentren stehen. Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Implantationen in Einkristalle ist in der Tabelle in Anhang A zu finden.

5.1 Koimplantation – Die Zusammensetzung der Farbzentren

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Farbzentren muss zunächst die Frage nach ihren Bestandteilen beantwortet werden. Wie in Kapitel 3.2 verdeutlicht wurde, ist die genaue Zusammensetzung der einzelnen Ni-haltigen Farbzentren, von denen in der Literatur berichtet wird, unklar. Daher koimplantierten wir schon im Zuge unserer ersten Implantationsserie (Nr. 1 bis 8 in der Tabelle in Anhang A) zusätzlich zu Nickel zwei weitere Ionensorten:

- Da von Aharonovich et al. in Referenz [46] die Vermutungen geäußert wird, dass die dort untersuchten Zentren Nickel und Silizium enthalten, wurde letzteres

5 Die Herstellung von Ni/Si-Zentren mittels Ionenimplantation

zusätzlich implantiert, um eine eventuelle Bildung dieser Zentren zu unterstützen.

- Bei der zweiten koimplantierten Ionensorte handelte es sich um Stickstoff, der nach Nadolinny et al. Bestandteil von NE8-Zentren [44] und somit für deren Herstellung erforderlich ist.

Der erste Nachweis einzelner Ni-haltiger Farbzentren gelang uns mit Proben, bei denen Ni, Si und N in eine geringe Tiefe im Substrat (39 nm) koimplantiert worden waren. Die Ergebnisse detaillierter Untersuchungen dieser Zentren ist im nächsten Kapitel beschrieben. An dieser Stelle ist zunächst nur relevant, dass ihre Emissionswellenlängen zwischen 767 nm und 775 nm liegen. Die Farbzentren sind dabei ausschließlich in solchen Proben enthalten, bei denen eine Koimplantation von Ni zusammen mit Si stattgefunden hat. Wird Ni alleine oder lediglich zusammen mit N implantiert, so können in den entsprechenden Proben keine einzelnen Zentren mit einer Emission in dem angesprochenen spektralen Bereich nachgewiesen werden. Es stellte sich außerdem heraus, dass es für die Bildung dieser Farbzentren unerheblich ist, ob man zusätzlich eine Koimplantation von N durchführt. Wir gehen daher davon aus, dass es sich hier nicht um NE8-Zentren handelt, die jeweils vier N-Atome enthalten (vgl. Kapitel 3.2), sondern dass lediglich Ni und Si enthalten sind. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass Aharonovich et al. in [45,46] von Ni/Si-Komplexe in Diamantnanokristallen berichten, deren Emissionswellenlängen in einem ähnlichen spektralen Bereich wie dem oben angesprochenen liegen. Farbzentren mit Emissionslinien zwischen 767 nm und 775 nm werden darum im weiteren Verlauf dieser Arbeit als „Ni/Si-Zentren“ bezeichnet.

5.2 Die Optimierung der Fluenzen

Wichtige Parameter bei der Ionenimplantation sind die Fluenzen der beteiligten Ionen-Sorten, die durch drei verschiedene Aspekte nach oben begrenzt sind:

- Zum einen wirken sich die implantierten Fluenzen der beteiligten Ionen direkt auf die Dichte der im Diamant gebildeten Farbzentren aus. Diese Dichte soll einerseits möglichst hoch sein, andererseits soll die laterale optische Auflösungsgrenze unseres konfokalen Mikroskops (wird in Kapitel 6.1 noch diskutiert) nicht unterschritten werden, darum liegt eine optimale Dichte in einem Bereich von 1 Farbzentrum/ μm^3 . Da die Bildungseffizienz von Farbzentren in Bezug auf die implantierten Ionen i.A. kleiner als 1 ist, muss das diesbezügliche Optimum experimentell bestimmt werden. Beispielsweise im Falle von NV-Zentren in IIa-Diamanten liegt die Bildungseffizienz je nach Implantationsenergie zwischen 10 % und 50 % bezogen auf ein implantiertes N-Atom [121].
- Der zweite Gesichtspunkt, der beachtet werden muss, ist die Schädigung des Diamantgitters durch die implantierten Ionen. Sie kann bis zu einem gewissen Grad durch ein Aufheizen der Probe rückgängig gemacht werden, da die durch

die Bestrahlung erzeugten Gitterfehlstellen bei einer Temperatur von ca. 600 °C zu diffundieren beginnen [58]. Allerdings nehmen die Schäden mit steigender Fluenz zu und können im Extremfall zu einer Graphitisierung [122] und damit zu einer dauerhaften Zerstörung der Diamantstruktur führen. Andererseits kann ein gewisses Maß an „Zerstörung“ des Diamanten sogar förderlich für die Farbzentrenbildung sein: So werden durch jedes eingestrahlte Ion Leerstellen im Diamantgitter erzeugt, welche die Bildung von Farbzentren unterstützen, die diese enthalten (z. B. NV-Zentren [110]).

- Der dritte begrenzende Faktor für die Fluenzen ist der breitbandige fluoreszente Untergrund im Bereich der Emissionswellenlänge der Ni/Si-Zentren, der durch die implantierten Ni- und Si-Ionen verursacht wird. Zur Erklärung betrachten wir das Emissionsspektrum in Abbildung 5.1a, das von einer Probe stammt, die mit 10^{13} Ni-Ionen/cm² bei 86 keV und 10^{11} Si-Ionen/cm² bei 56 keV implantiert wurde. Zwei Charakteristika sind auffällig: Die Linie um 738 nm wird von einem Ensemble von SiV-Zentren verursacht, die durch die Si-Implantation entstanden sind. Nach Referenz [106] kann man die Emission bis ca. 825 nm dem vibronischen Seitenband dieses Zentrums zuordnen. Ab ca. 825 nm findet ein Anstieg bis zu einem Maximum bei etwa 881 nm statt. Diese Emissionswellenlänge ist charakteristisch für das durch interstitielle Ni-Atome gebildete Zentrum [102], das in Kapitel 3.2 erwähnt wurde.

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden, wie auch das Spektrum aus Abbildung 5.1a, an den Proben 13-16 aus der Tabelle in Anhang A erzielt. Dabei beschränken wir uns auf die Messungen, die Nickel und Silizium betreffen und lassen Stickstoff außer Acht, da er nach unseren Erkenntnissen nicht an den Ni/Si-Zentren beteiligt ist.

Ni

Ein Maximalwert für die Ni-Fluenz ist durch die Zerstörung des Diamantgitters gegeben: Betrachtet man das Signal der 1,4 eV-Zentren in Abhängigkeit von der implantierten Ni-Fluenz in Proben mit verhältnismäßig wenig Silizium (10^9 Ionen/cm²), so stellt man zunächst einen Zusammenhang fest, der einem einfachen Potenzgesetz genügt (s. Abbildung 5.1b) – der entsprechende Exponent wird jedoch ab einer Fluenz von 10^{13} Ionen/cm² deutlich kleiner. Dieses Abknicken kann man so interpretieren, dass die implantierten Ni-Ionen ab dieser Fluenz beginnen, das Diamantgitter irreparabel zu schädigen. Dies führt zu einer verminderten Bildungseffizienz bzw. schlechteren Emissionseigenschaften der 1,4 eV-Zentren und wir gehen davon aus, dass dies auch für die Ni/Si-Zentren relevant ist. Dieser Effekt lässt sich auch mit einem Ausheizen der Probe inklusive anschließender Reinigung im Sauerstoffplasma nicht beseitigen.

Ein weiteres Indiz für ein irreparabel geschädigtes Diamantgitter ab einer Ni-Fluenz von 10^{13} Ionen/cm² liefert die Betrachtung einer Probe, die mit Si einer Fluenz von 10^{12} Ionen/cm² und verschiedenen Ni-Fluenzen implantiert wurde. So ist in

5 Die Herstellung von Ni/Si-Zentren mittels Ionenimplantation

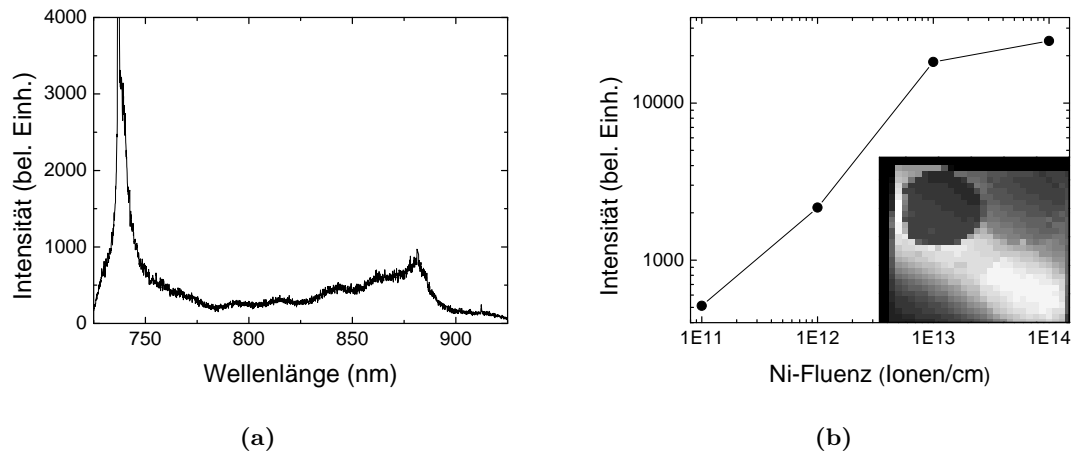


Abbildung 5.1: (a) Spektrum einer Probe, die mit Ni (86 keV, 10^{13} Ionen/cm²) und Si (56 keV, 10^{11} Ionen/cm²) implantiert wurde. (b) 1,4 eV-Fluoreszenz auf Proben mit verschiedenen Fluenzen und konstanter Si-Fluenz (10^9 Ionen/cm²). Die Implantationsenergien sind wiederum 86 keV bzw. 56 keV. Die Fluoreszenz wurde im spektralen Fenster 860 nm-900 nm detektiert. Eingefügter Scan (Kantenlänge 3 mm): Scan bei 730 nm-750 nm auf Probe mit 10^{12} Ionen/cm² Si und steigender Ni-Fluenz. Der Kreis unten links entspricht 10^{11} Ionen/cm², die Fluenz steigt gegen den Uhrzeigersinn um jeweils eine Größenordnung.

Abbildung 5.1b ein konfokaler Scan der kompletten Probe mit einem Photolumineszenznachweis bei der SiV-Wellenlänge gezeigt. Die Si-Fluenz ist auf der ganzen Fläche dieser Probe gleich, die Ni-Fluenz wurde in vier runden Feldern in den Probenecken variiert: Beginnend mit 10^{11} Ionen/cm² unten links steigt sie um je eine Größenordnung gegen den Uhrzeigersinn. Man erkennt ab 10^{13} Ionen/cm² (oben rechts), dass die SiV-Emission schwächer wird – ein weiteres Zeichen dafür, dass die kristalline Struktur ab dieser Ni-Fluenz irreparabel geschädigt wird.

Zusammenfassend kann man bezüglich der Ni-Fluenz also sagen, dass man Ni maximal mit einer Fluenz von 10^{12} Ionen/cm² implantieren sollte, um sicherzustellen, dass man das Diamantgitter nicht zu sehr beschädigt.

Si

Die Si-Fluenz ist nach oben durch den fluoreszenten Untergrund im Bereich der Emissionswellenlänge der Ni/Si-Zentren bei etwa 770 nm begrenzt. Zur Bestimmung dieses Untergrundes auf verschiedenen Proben verwendeten wir Objektivscans, d. h. wir bewegten den Fokus des Objektivs axial durch die implantierten Schichten und detektierten an jeder Position die Intensität im Filterfenster 765 nm bis 775 nm.

Entsprechende Messungen an Proben mit verschiedenen Kombinationen von Ni- und Si-Fluenzen lieferten die in den Abbildung 5.2 gezeigten Ergebnisse: Es wird zunächst deutlich, dass der Untergrund, der durch das implantierte Nickel verur-

5.3 Die Auswirkungen verschiedener Implantationsenergien

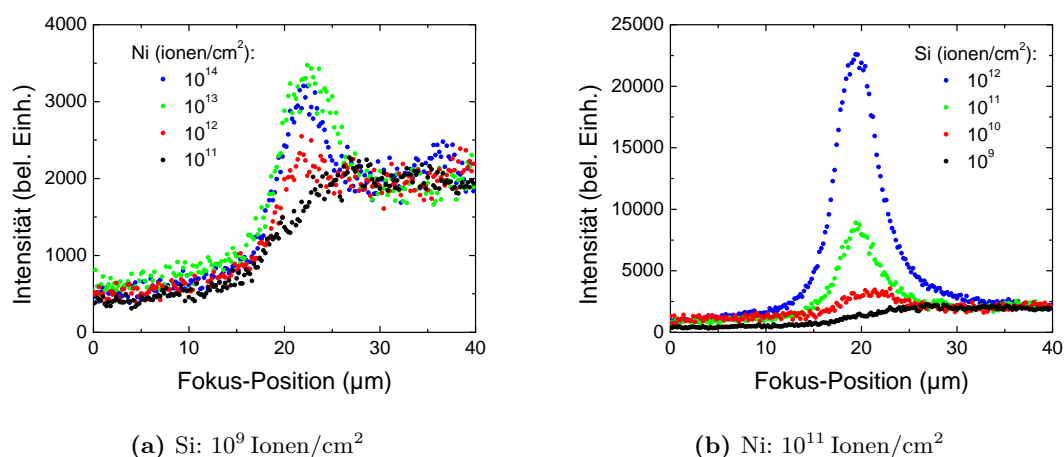


Abbildung 5.2: Untergrundzählrate im spektralen Bereich 765-775 nm in Abhängigkeit von der axialen Fokusposition auf Proben mit verschiedenen Fluenzkombinationen von Ni (86 keV) und Si (56 keV).

sacht wird, gegenüber demjenigen vernachlässigt werden kann, den das implantierte Silizium hervorruft. Darüber hinaus wird in Kapitel 6.1 gezeigt, dass einzelne Ni/Si-Zentren in einkristallinen Diamanten bei derselben Anregungsleistung (ca. 200 µW) Zählraten von ca. 11 kHz zeigen. Die Untergrundzählrate von ≈ 9 kHz bei einer Fluenz von 10^{11} Si-Ionen/cm² (vgl. Abbildung 5.2b) kann man daher als zu hoch eingestuft werden. Damit ergibt sich eine maximale Fluenz von 10^{10} Ionen/cm² für die Implantation mit Silizium.

Die resultierende Farbzentrendichte

Ein weiterer Faktor, der die Fluenzen theoretisch nach oben begrenzt, ist die resultierende Dichte der Farbzentren, die so dimensioniert sein muss, dass die einzelnen Zentren noch mit unserem Mikroskop aufgelöst werden können. Im Rahmen unserer Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass wir auch mit den genannten Maximalfluenzen von 10^{12} Ionen/cm² für Ni und 10^{10} Ionen/cm² für Si noch mehrere Größenordnungen von der Auflösungsgrenze entfernt sind: Man erreicht lediglich eine Dichte an nachweisbaren Farbzentren, die lediglich etwa einem Emitter pro $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ -Scan entspricht.

5.3 Die Auswirkungen verschiedener Implantationsenergien

Die Tiefe, in der Farbzentren im Diamant entstehen, ist direkt durch die Implantationsenergie gegeben (vgl. ebenfalls Kapitel 3.3.2). Bei der Optimierung dieser Energie spielen verschiedene Überlegungen eine Rolle:

5 Die Herstellung von Ni/Si-Zentren mittels Ionenimplantation

- Wir betrachten ein einzelnes Farbzentrum in Diamant nun erneut als einzelnen strahlenden elektrischen Dipol. Befindet dieser in einem Abstand zur Oberfläche, der wesentlich größer als die emittierte Wellenlänge ist, kommt die geometrische Optik zur Anwendung und das emittierte Licht wird an der Diamant-Luft-Grenzfläche gebrochen. Dies hat eine Änderung des Aperturwinkels des Objektivs von $53,1^\circ$ auf $19,4^\circ$ zur Folge. Verwendet man die in Gleichung 4.9 angegebene Formel zur Berechnung der Sammeleffizienz η_S , so erhält man die Werte

$$\eta_{S,\perp} = 4,2\% \quad \text{und} \quad \eta_{S,\parallel} = 0,23\%.$$

Im Vergleich zu der Betrachtung ohne Brechung (vgl. Kapitel 4.1.4) ist die Sammeleffizienz also um einen Faktor 0,17 (senkrechte Ausrichtung) bzw. 0,02 (parallel) reduziert. Unter diesem Gesichtspunkt sorgt also ein möglichst geringer Abstand eines Farbzentrums zur Diamantoberfläche für eine maximale Aufsammeleffizienz.

- Ein weiterer Aspekt, der im Zusammenhang mit der Energie eine Rolle spielt, ist die Schädigung des Diamantgitters durch die Ionenbestrahlung. Die Auswirkungen dieser Implantationsschäden wurden schon im letzten Abschnitt im Zusammenhang mit den Fluenzen diskutiert. Sie wird mit steigender Energie größer, was sich schon in SRIM-Simulationen durch eine steigende Anzahl an Leerstellen pro implantiertem Ion zeigt: Demnach verursachen Ni-Ionen mit Energien von 86 keV im Mittel etwa 490 Leerstellen/Ion, während bei 815 keV ca. 2400 Leerstellen/Ion erzeugt werden. Diese Tatsache spricht ebenfalls für eine möglichst geringe Implantationsenergie.
- Auf der anderen Seite kann ein zu geringer Abstand zur Grenzfläche zu Oberflächeneffekten führen, die sich negativ auf die Emissionseigenschaften auswirken. Dies wurde beispielsweise bei NV-Zentren in HPHT- und CVD-IIa-Diamanten gezeigt, dass sie ihren bevorzugten Ladezustand, und damit auch ihre Emissionswellenlänge, je nach Abstand zur Oberfläche des Diamanten ändern: So wurde nachgewiesen, dass die NV-Zentren erst ab einer Tiefe von ca. 200 nm in ihrem negativen Ladungszustand vorliegen, während sie dichter unter der Oberfläche andere Zustände (beispielsweise als neutrale NV^0 -Zentren) einnehmen [123]. Die Ursache für dieses Verhalten ist die Anwesenheit von Elektronenakzeptoren an der Oberfläche des Diamanten. Durch Oxidieren dieser Oberfläche kann eine teilweise Umwandlung der oberflächennahen neutralen NV^0 -Zentren in negativ geladene NV^- -Zentren stattfinden [124].
- Außerdem führt ein zu geringer Abstand zur Grenzfläche zu einer veränderten räumlichen Charakteristik der Abstrahlung eines einzelnen Emitters: Stellt man sich einen solchen Emitter erneut als strahlenden elektrischen Dipol vor, so führt die Anwesenheit einer Grenzfläche zweier Dielektrika zu einer Verformung des räumlichen Abstrahlprofils: So tritt bei geringen Abständen eine verstärkte Emission in Richtung des optisch dichteren Mediums auf [125,126], was sich (bei

einer Untersuchung von der Seite mit dem niedrigeren Brechungsindex) negativ auf die optische Sammeleffizienz auswirkt. Geht man beispielsweise davon aus, dass der Dipol direkt auf einer Luft-Diamant-Grenzfläche platziert ist, so lassen sich mit unserem Objektiv je nach Orientierung des Dipols lediglich zwischen 3,9% und 4,5% des insgesamt emittierten Lichtes aufsammeln. Dies wird in Kapitel 6.2.3 noch ausführlicher diskutiert.

Um einen Anhaltspunkt für die optimale Implantationsenergie zu gewinnen, führten wir mehrere Implantationen bei zwei unterschiedlichen Energien und ansonsten identischen Parametern durch (Implantationen 13-20 aus der Tabelle in Anhang A). So wählten wir zusätzlich zu den bisher verwendeten Energien (Ni: 85 keV, Si: 56 keV), mit denen eine Implantationstiefe von 39 nm erreicht wird, eine Kombination höherer Energien (Ni: 815 keV, Si: 600 keV), die eine Tiefe von und 362 nm ergeben.

Mit beiden Probensätzen führten wir zunächst vergleichende Objektivscans bei einer Detektion zwischen 765 nm und 775 nm durch: In Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse an den beiden Proben gezeigt, bei denen die Ni- und Si-Fluenzen den im vorherigen Abschnitt bestimmten Maximalwerten (Ni: 10^{12} Ionen/cm², Si: 10^{10} Ionen/cm²) entsprechen. Man erkennt, dass der fluoreszente Untergrund bei beiden Implantationstiefen vergleichbar ist, diesbezüglich macht sich eine höhere Implantationstiefe also nicht nachteilig bemerkbar. Was die Bildungseffizienz betrifft, so zeigte sich zwischen beiden Energiesätzen ebenfalls kein messbarer Unterschied, woraus man schließen kann, dass keine Kohlenstoffehlstellen an der Bildung der Ni/Si-Zentren beteiligt sind. Auch was die Emissionseigenschaften der einzelnen Ni/Si-Farbzentren angeht, konnten wir zwischen beiden Energien keine Unterschiede feststellen. Um diesbezüglich eine gesicherte Aussage zu machen, ist es jedoch notwendig, eine größere Anzahl an Emittlern zu untersuchen, als es – aufgrund der geringen maximalen Farbzentrendichte in den einkristallinen Proben – im Rahmen dieser Arbeit möglich war.

5.4 Die Auswirkungen verschiedener Substrate

Der letzte „Parameter“, der variiert werden kann, ist der Typ des als Substrat verwendeten einkristallinen Diamanten: Zumeist benutzten wir Steine des Typs IIa (vgl. Kapitel 3.1.3). Der darin enthaltene Stickstoff kann sich sowohl vorteilhaft als auch nachteilig auswirken: Liegt er in Form von NV-Zentren vor, so wirkt er wie ein Elektronenakzeptor, da diese Zentren meist ihrem negativen Ladungszustand einnehmen. Dies senkt die Fermi-Energie, was zu einer Unterdrückung der Emission anderer Farbzentren führen kann [127]. Andererseits kann Stickstoff auch als Donator wirken, wenn er in substitutioneller Form vorliegt [128], was unter Umständen positive Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften von Farbzentren haben kann. Dies wurde beispielsweise mit einer gesteigerten Photonenemissionsrate des SiV-Zentrums bei Anwesenheit von N gezeigt [129].

Um zu testen, in wieweit ein stickstoffreiches Substrat die Bildung und Emissionseigenschaften von Ni/Si-Farbzentren beeinflusst, führten wir zusätzlich zu den bisher

5 Die Herstellung von Ni/Si-Zentren mittels Ionenimplantation

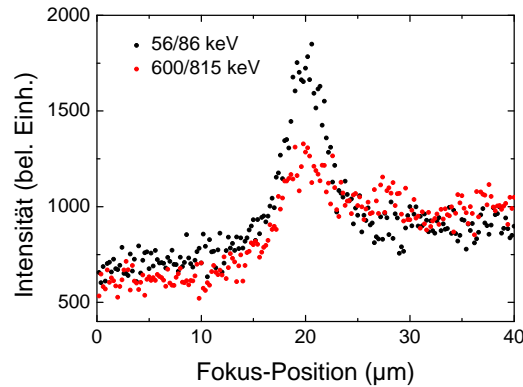


Abbildung 5.3: Untergrundzählrate im spektralen Bereich 765-775 nm in Abhängigkeit von der axialen Fokusposition auf Proben mit verschiedenen Implantationsenergien von Ni und Si, die höhere der angegebenen bezieht sich dabei auf Ni. Mit den angegebenen Kombinationen werden Implantationstiefen von 39 nm und 362 nm erreicht.

beschriebenen Implantationen (Nr. 1-20 in der Tabelle in Anhang A) einige Versuche mit anderen bzw. modifizierten Substraten durch:

- Bei den Implantationen 21-24 führten wir *vor* den Implantationen mit Ni und Si Bestrahlungen mit N-Ionen durch, um einen möglichen Einfluss verschiedener Stickstoffdichten in den IIA-Substraten (vgl. Kapitel 3.1.3) sichtbar zu machen.
- Um im Vergleich dazu die Auswirkungen der Verwendung eines Substrates zu untersuchen, das möglichst frei von Stickstoff ist, benutzten wie bei den Implantationen 25 und 26 Electronic-Grade-Diamanten (vgl. ebenfalls Kapitel 3.1.3).

Es zeigte sich jedoch, dass die Wahl dieser unterschiedlichen Substrate keine Auswirkungen auf die Bildungseffizienz und die Emissionseigenschaften der Ni/Si-Zentren hatte.

5.5 Zusammenfassung

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels sollen hier noch einmal kurz zusammengefasst werden:

- Die Herstellung einzelner Ni-haltiger Zentren ist mit einer Koimplantation von Ni und Si möglich. Durch die zusätzliche Implantation von N konnte gezeigt werden, dass dieser kein Bestandteil dieser Ni/Si-Zentren ist.
- Die Fluenzen für die Implantation von Ni und Si in Diamant sind nach oben begrenzt: Implantationsschäden führen für Ni zu einem maximalen Wert von 10^{12} Ionen/cm²; der verbleibende fluoreszente Untergrund von SiV-Zentren bei 770 nm begrenzt die Si-Fluenz auf einen Wert von 10^{10} Ionen/cm². Auch bei

diesen Maximalwerten ist die Dichte der Zentren noch sehr niedrig: Auf einem $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$ -Scan konnte im Mittel ein Farbzentrum nachgewiesen werden.

- Die Variation der Implantationsenergie hatte keinen Einfluss auf die Erzeugungseffizienz. Daraus schließen wir, dass keine Kohlenstoffleerstellen an den Ni/Si-Zentren beteiligt sind. Auswirkungen verschiedener Implantationstiefen auf die Emissionseigenschaften konnten mit Hilfe der untersuchten Zentren nicht nachgewiesen werden.
- Die Verwendung von unterschiedlichen Substraten, die schon vor der Ni- und Si-Implantation besonders arm oder reich an Stickstoff waren, hatte auf die Emissionseigenschaften der gebildeten Ni/Si-Zentren keinen messbaren Einfluss.

6 Die Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren

Die Untersuchungen an einzelnen Ni/Si-Farbzentren in Diamant werden in diesem Kapitel thematisiert. Wir gehen zunächst auf Zentren in Einkristallen ein und zeigen neben spektroskopischen Untersuchungen auch Ergebnisse von Korrelationsmessungen, die zweifelsfrei beweisen, dass es sich um einzelne Emittter handelt. Außerdem charakterisieren wir ihr Sättigungsverhalten und zeigen durch polarisationsabhängige Messungen, dass ein einzelner elektrischer Dipol zur korrekten Beschreibung der Zentren teilweise nicht ausreicht.

Im zweiten Teil des Kapitels demonstrieren wir, dass sich durch die Verwendung von einkristallinen Nanodiamanten auf Iridium als Implantationssubstrate signifikante Verbesserungen der Emissionseigenschaften erzielen lassen. So ist die Zählrate von Ni/Si-Zentren in diesen Diamantproben so hoch, dass wesentlich detailliertere Messungen möglich sind: Leistungsabhängige Korrelationsmessungen erlauben eine vollständige Beschreibung der Zentren durch das Modell eines Dreiniveausystems mit Deshelving, so wie es in Kapitel 2.4.1 vorgestellt wurde. Darüber hinaus demonstrieren wir die Möglichkeit einer getriggerten Erzeugung einzelner Photonen durch gepulste Anregung eines einzelnen Ni/Si-Zentrums mit dem gepulsten Ti:Saphir-Laser. Auch dabei ermöglichen leistungsabhängige Untersuchungen die Bestimmung der Raten des Modells. Mit Hilfe von Untersuchungen des temperaturabhängigen Verhaltens des Emitters werden zum Schluss mögliche Verbreiterungsmechanismen der Emissionslinie diskutiert.

6.1 Ni/Si-Farbzentren in einkristallinen Diamanten

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen an einzelnen Ni/Si-Farbzentren beschrieben, die durch Ionenimplantation in einkristallinen Diamanten erzeugt wurden. Die Optimierung der Herstellungsparameter wurde im letzten Kapitel ausführlich diskutiert; die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden mit Proben aus den Implantationen 10, 14 und 18 aus der Tabelle in Anhang A erzielt.

Die einzelnen Ni/Si-Zentren konnten mit lateralen Scans im Konfokalmikroskop unter kontinuierlicher Anregung mit 671 nm lokalisiert werden: So sind in Abbildung 6.1 die Intensitätsprofile eines einzelnen Emitters gezeigt, die sich aus Scans in einem spektralen Fenster von 765 nm bis 775 nm ergeben. Diese Profile geben Aufschluss über das reale optische Auflösungsvermögen unseres konfokalen Mikroskops: Wie aus Abbildung 6.1 ersichtlich wird, lassen sich sowohl die axialen Profile (Abb. 6.1a) als auch das laterale Profil (Abb. 6.1b) durch Gauß-Funktionen beschreiben. Bei

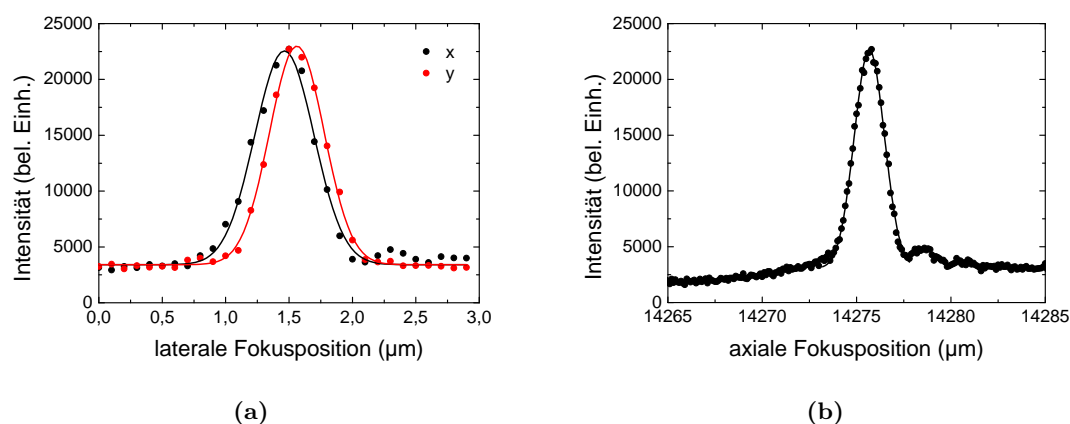


Abbildung 6.1: Intensitätsprofile eines Ni/Si-Farbzentrens in einkristallinem Diamant im spektralen Fenster von 765 nm bis 775 nm. **(a)** x - und y -Profil bei einer Schrittweite von 100 nm. Die eingezeichneten Kurven entsprechen Gauß-Verteilungen mit einer mittleren halben $1/e^2$ -Breite von 446 ± 9 nm. Das Signal/Untergrund-Verhältnis beträgt 6,1. **(b)** Axiales Intensitätsprofil bei einer Schrittweite von ebenfalls 100 nm. Auch dieser Verlauf kann mit einer Gauß-Kurve beschrieben werden; deren halbe $1/e^2$ -Breite beträgt $1,57 \pm 0,02$ μm . Bei dem lokale Maximum bei einer Fokusposition von etwa 14 277 μm handelt es sich um ein Messartefakt.

ersteren ergibt sich eine mittlere $1/e^2$ -Breite von $w = 449 \pm 9$ nm, während sich in axialer Richtung $w = 1,57 \pm 0,02$ μm ergibt.

Das tatsächliche Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops

Diese Verteilungen können dazu benutzt werden, das Kriterium des 26 %-Einbruchs zwischen zwei Punktspreizfunktionen anzuwenden (vgl. Kapitel 4.1.1) und so das tatsächliche Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops zu bestimmen. Dazu werden zwei Gauß-Funktionen mit derselben Breite w angesetzt, die um einen Betrag Δr gegeneinander verschoben sind. Mit Hilfe eines Computeralgebrasystems (in unserem Fall Maple 14) kann nun die Verschiebung Δr berechnet werden, die notwendig ist, um einen Einbruch von 26 % zwischen beiden Gauß-Verteilungen zu erzielen. Mit den Gauß-Breiten $w_{\text{lat.}} = 449$ nm und $w_{\text{ax.}} = 1,57$ μm ergeben sich für die Auflösungsgrenzen

$$\Delta r_{\text{lat.}} = 628 \pm 13 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \Delta r_{\text{ax.}} = 2,23 \pm 0,02 \mu\text{m}.$$

Diese Werte liegen um Faktoren von 1,22 bzw. 1,06 über den in Gleichung 4.8 gemachten Abschätzungen: Der Grund für die größere Abweichung des lateralen Auflösungsvermögens liegt möglicherweise bei einer leichten Defokussierung der Probe bei dem zugehörigen lateralen Scan. Diese könnte durch eine Drift um Messaufbau oder die begrenzte Wiederholgenauigkeit bei der Positionierung des Objektivs verursacht

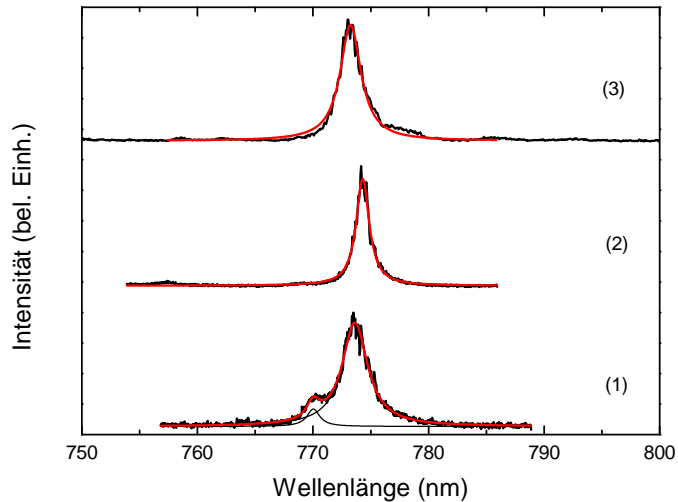


Abbildung 6.2: Emissionsspektren von drei Ni/Si-Farbzentren bei Raumtemperatur. Die gezeigten Emissionslinien markieren den spektralen Bereich, in dem auch die Wellenlängen der Linien anderer gefundener Ni/Si-Farbzentren liegen. Ihre Linienbreiten liegen zwischen 1 nm und 3 nm (Halbwertsbreite).

worden sein. Die gute Übereinstimmung der axialen Auflösung mit dem vorhergesagten Wert aus Gleichung 4.8 zeigt jedoch, dass die gemachten Vorhersagen in der Tendenz richtig sind. Aus den lateralen Intensitätsverteilung in Abbildung 6.1a kann man schließen, dass zwei einzelne Farbzentren, auch wenn sie ab einem lateralen Abstand von ca. 600 nm aufgelöst werden können, mindestens einen Abstand von

$$r_{\text{min.,lat.}} \approx 1,1 \mu\text{m}$$

aufweisen sollten, damit sie separat als Einzelphotonen nutzbar sind. Dieser Abstand entspricht der mittleren „5 %-Wertsbreite“ der Verteilungen. In axialer Richtung kann der entsprechende Abstand aus der Verteilung in Abbildung 6.1b bestimmt werden und beträgt etwa

$$r_{\text{min.,ax.}} \approx 4,2 \mu\text{m}.$$

Die weiteren Untersuchungen der einzelnen Ni/Si-Zentren

Das Emissionsspektrum dieses Emitters, der im Folgenden als „Emitter (1)“ bezeichnet wird, ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Es kann mit zwei Lorentz-Peaks gefittet werden, deren Zentralwellenlängen bei 770,0 nm und 773,6 nm liegen und deren Halbwertsbreiten 1,34 nm bzw. 2,67 nm betragen.

Auch die Emissionslinien aller anderen auf diese Weise lokalisierten einzelnen Ni/Si-Zentren liegen in einem ähnlichen spektralen Bereich: Ihre Wellenlängen streuen zwischen ca. 767 nm und 775 nm. Die gemessenen Linien besitzen Halbwertsbreiten zwischen 2 nm und 3 nm. Exemplarisch sind die Spektren zweier weiterer Emittter ebenfalls in Abbildung 6.2 gezeigt (mit (2) und (3) gekennzeichnet); insgesamt

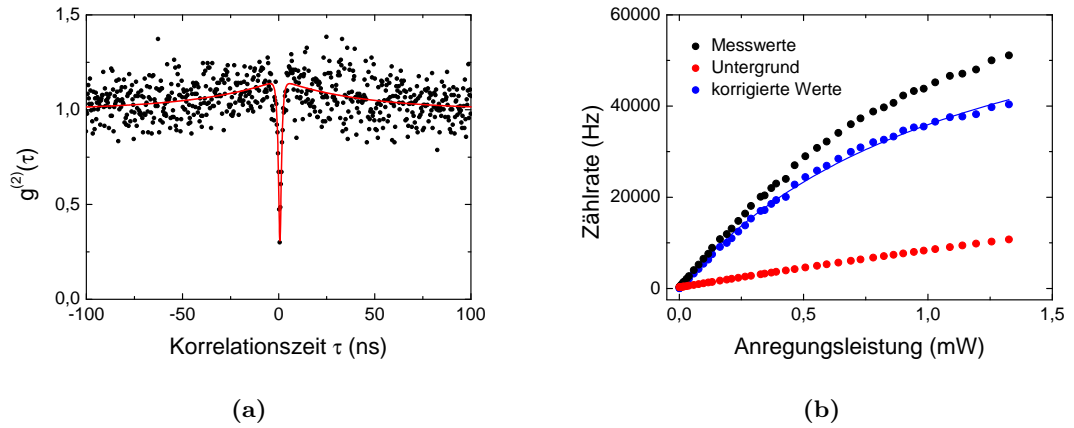


Abbildung 6.3: (a) Normierte $g^{(2)}$ -Messung an Emitter (1) unter kontinuierlicher Anregung bei 671 nm mit 0,39 mW. Die Untergrundkorrektur fand mit dem aus dem Scan bestimmten Signal/Untergrund-Verhältnis von 6,1/1 statt. (b) Sättigungsmessung an Emitter (1). Der Untergrund wurde 10 μm neben dem Emitter gemessen. Die Parameter des Fits sind $R_{\infty} = 77,9 \pm 1,8 \text{ kHz}$ und $P_S = 1,17 \pm 0,05 \text{ mW}$, was einer Sättigungsintensität von $I_S = 374 \pm 16 \text{ kW/cm}^2$ entspricht (siehe Anhang E).

wurden in den einkristallinen Proben 13 Ni/Si-Zentren spektral charakterisiert. Dabei ist erkennbar, dass sich die Spektren teilweise sowohl bezüglich der Emissionswellenlänge als auch strukturell unterscheiden: Während beispielsweise Emitter (1), wie oben erwähnt, eine Doppellinie zeigt, bestehen die Spektren zahlreicher anderer Ni/Si-Zentren aus einer einzigen Emissionslinie. Stark ausgeprägte vibronische Seitenbänder konnten in beiden Fällen nicht beobachtet werden – die Emission ist fast vollständig in der/den Null-Phononen-Linie/n konzentriert. Aufgrund des (wenn auch geringen) fluoreszenten Untergrundes war eine genaue Bestimmung des Debye-Waller- bzw. des Huang-Rhys-Faktors nicht möglich.

Der nichtklassische Charakter der Fluoreszenz von Emitter (1) kann mit der Messung der Korrelationsfunktion unter kontinuierlicher Anregung mit 671 nm gezeigt werden. So ist in Abbildung 6.3a eine $g^{(2)}$ -Messung der Fluoreszenz dieses Emitters im spektralen Fenster 765 nm bis 775 nm gezeigt. Zur Untergrundkorrektur gemäß Gleichung 4.16 wurde das Signal/Untergrund-Verhältnis aus Abbildung 6.1a bestimmt, da die Anregungsleistung bei beiden Messungen mit 0,39 mW gleich war. Vergleicht man die Zählraten auf und neben dem Emitter, so erhält man einen Wert von $S/U = 6,1$. Man erkennt in der gezeigten Messung deutlich, dass $g^{(2)}(0) < 0,5$ ist, womit bewiesen ist, dass es sich um einen einzelnen Emitter handelt (vgl. Kapitel 2.3.6). Außerdem zeigt die gemessenen $g^{(2)}$ -Funktion das für ein Dreiniveausystem mit Shelvingzustand charakteristische lokale Maximum im Bereich kurzer Korrelationszeiten (Maximum bei $\approx \pm 5,5 \text{ ns}$). Bis zu Korrelationszeiten von $\approx \pm 150 \text{ ns}$ findet ein allmählicher Abfall auf den Wert 1 statt. Ein Fit mit der korrigierten $g^{(2)}$ -Funktion gemäß Gleichung 4.18 ergibt die Parameter $\tau_1 = 0,83 \pm 0,06 \text{ ns}$, $\tau_2 = 42,2 \pm 4,5 \text{ ns}$ und

$a = 0,16 \pm 0,01$. Die geringe Abweichung der Messwerte von der Fitfunktion zeigt, dass der Unterschied von $g^{(2)}(0)$ von 0 alleine mit der begrenzten Zeitaufösung unseres HBT-Aufbaus erklärbar ist. Der Emitter zeigt nach Untergrundkorrektur also im Prinzip ein perfektes Antibunching.

Eine Sättigungsmessung (siehe Abbildung 6.3b) zeigt das erwartete Verhalten eines einzelnen Emitters: Die Anregungsleistung wurde dabei von 0,001 mW bis 1,33 mW variiert und die Photonenzählrate im spektralen Intervall von 765 nm bis 775 nm detektiert. Die gemessenen Werte wurden mit Hilfe einer Untergrundmessung korrigiert, die in der gleichen Weise 10 μm neben dem Farbzentrum durchgeführt wurde. Die korrigierten Messwerte folgen dem Verlauf einer Sättigungskurve gemäß Gleichung 2.26, mit einer Sättigungsleistung von $P_S = 1,17 \pm 0,05 \text{ mW}$, die nach Anhang E einer Sättigungsintensität von $374 \pm 16 \text{ kW/cm}^2$ entspricht. Die Sättigungsleistung ist vergleichbar mit der einzelner NE8-Zentren in Einkristallen, wenn sie mit einer Wellenlänge von 695 nm angeregt werden (ca. 1 mW, abgeschätzt aus Abbildung 4 in Referenz [42]). Auch für die Sättigungszählrate ergibt sich mit $R_\infty = 77,9 \pm 1,8 \text{ kHz}$ ein Wert, der im Bereich der Sättigungszählrate von NE8-Zentren liegt (75 kHz, ebenfalls nach Referenz [42]).

Betrachtet man die Reaktion des Emitters auf eine Drehung der Polarisation des Anregungslichtes, so zeigt sich folgendes Verhalten: Wird die Polarisationsrichtung variiert und gleichzeitig die Photonenzählrate aufgenommen, so ergibt sich ein Verlauf, der einem quadratischen Sinus mit einer Periode von 180° genügt. Dies kann so interpretiert werden, dass die Anregung des Farbzentrums nur entlang bestimmter Achsen stattfinden kann. Wie Abbildung 6.4 jedoch zeigt, liegt der Kontrast V (engl. *Visibility*)

$$V := \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (6.1)$$

nicht bei 100 %, so wie man es für einen einzelnen Dipol erwarten würde. Die Messwerte können lediglich mit einer \sin^2 -Funktion mit Offset gefittet werden, die einem Kontrast von $64 \pm 4 \%$ aufweist. Diese Abweichung ist nicht alleine durch eine elliptische Polarisation des Anregungslichtes durch die optischen Komponenten des Aufbaus (vgl. Kapitel 4.1.2) erklärbar. Daher gehen wir zusätzlich davon aus, dass an dem Prozess der Anregung des Farbzentrums durch die Absorption des Anregungslichtes mehr als ein Dipol beteiligt ist, ein Phänomen, das schon vom NV-Farbzentrum in Diamant bekannt ist. Dieses verfügt über zwei zueinander senkrechte Absorptionsdipole, die senkrecht auf der Achse des Zentrums stehen [76]. Je nach Richtung, aus der man ein einzelnes NV betrachtet, ändert sich darum sein Verhalten bei der Drehung der Anregungspolarisation: So ist es theoretisch möglich, einen Kontrast von 0 zu messen, wenn die optische Achse des konfokalen Aufbaus senkrecht auf den beiden Dipolen steht. Beider Projektionen in die laterale Ebene stehen dann senkrecht aufeinander. Es ist jedoch ebenfalls möglich, einen Kontrast von 100 % zu erreichen, wenn die optische Achse in der Ebene der beiden Dipole liegt. In diesem Fall zeigen die Projektionen in die gleiche Richtung. Aufgrund der begrenzten Orientierungsmöglichkeiten des NV-Zentrums im Diamantgitter liegt der tatsächlich gemessene Wert in den meisten Fällen allerdings dazwischen. Bei einkristallinen Proben, die eine genau

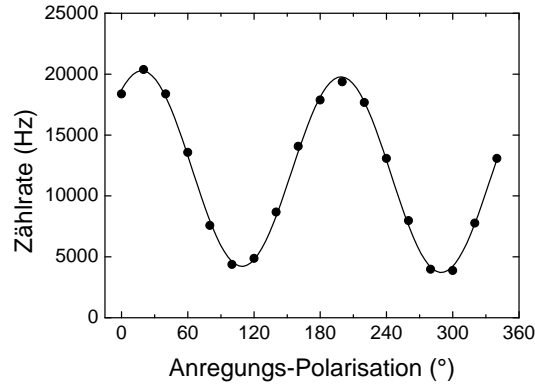


Abbildung 6.4: Photonenzählrate von Emitter (1) in Abhängigkeit von der Polarisation des Anregungslichtes. Die Messwerte wurden mit Hilfe des Signal/Rausch-Verhältnisses aus dem entsprechenden lateralen Scan korrigiert. Der Fit entspricht einer \sin^2 -Funktion mit einem Kontrast von $V = 64 \pm 4\%$.

definierte Kristallrichtung aufweisen, können NV-Zentren genau vier Orientierungen einnehmen, da es immer entlang einer Verbindungsachse zweier Gitterplätze ausgerichtet ist. Betrachtet man einen Diamanten beispielsweise aus einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung, so liegt ein einzelnes NV entweder parallel zur optischen Achse oder um den Tetraederwinkel von $109,47^\circ$ gekippt. Im ersten Fall misst man einen Kontrast von nahezu 0, im zweiten ca. 60% [77]. Aufgrund dieser Beobachtungen an NV-Zentren gehen wir davon aus, dass bei Ni/Si-Zentren ähnliche Überlegungen zutreffen, womit ein Kontrast von 70% erklärbar ist.

6.1.1 Ein blinkendes Ni/Si-Zentrum

Wie im letzten Abschnitt anhand von Abbildung 6.2 gezeigt wurde, unterscheiden sich die einzelnen Ni/Si-Zentren bezüglich ihres Emissionsspektrums. Doch auch hinsichtlich der Photonenzählstatistik der Zentren und der Polarisationsabhängigkeit ihrer Emission zeigen sich gewisse Unterschiede.

So ist in Abbildung 6.5a eine $g^{(2)}$ -Messung an Emitter (2) gezeigt – ebenfalls bei einer kontinuierlichen Anregung mit 671 nm bei einer Leistung von 0,39 mW. Die dargestellten Daten lassen sich nach einer Korrektur des Untergrundes mit der Intensitätsautokorrelationsfunktion eines Zweiniveausystems fitten – für die Zeitkonstante τ_1 ergeben sich dabei $1,45 \pm 0,23$ ns. Auch bei dieser Messung liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und der Fitfunktion vor. Im Vergleich zu den Ergebnissen der entsprechenden Messung an Emitter (1) in Abbildung 6.3a liegt der Wert $g^{(2)}(0)$ wesentlich näher an dem Idealwert 0. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt jedoch in der um einen Faktor 1,7 höheren Konstante τ_1 , die dazu führt, dass sich der Jitter des HBT-Aufbaus weniger stark auswirkt.

Bei einer Variation der Polarisation des Anregungslichtes zeigt sich auch bei diesem Emitter ein dipolartiges Verhalten (siehe Abbildung 6.5b): Die Zählrate der zwischen

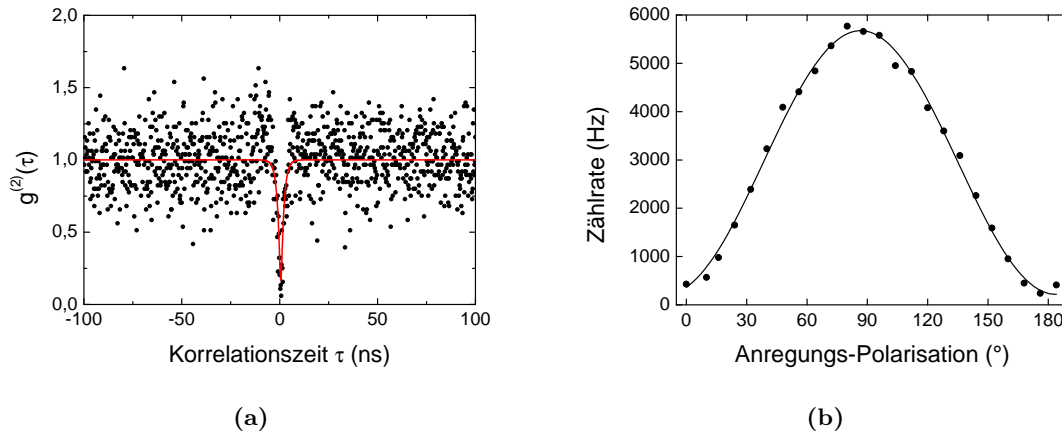


Abbildung 6.5: (a) Untergrundkorrigierte Korrelationsmessung an Emittter (2) bei einer Anregungsleistung von 0,39 mW (671 nm, kontinuierlich). Der Fit entspricht der korrigierten $g^{(2)}$ -Funktion eines Zweiniveausystems mit der Zeitkonstante $\tau_1 = 1,45 \pm 0,23$ ns. Der im Vergleich zu Emittter (1) kleinere Wert von $g^{(2)}(0)$ kommt durch die höhere Zeitkonstante τ_1 zustande, die den Einfluss des Jitters reduziert. (b) Photonenzählrate zwischen 765 nm und 775 nm in Abhängigkeit von der Anregungspolarisation. Auch hier fand die Untergrundkorrektur mit Hilfe des lateralen Scans statt. Der gefittete Kontrast der beträgt hier $92 \pm 4\%$.

765 nm und 775 nm emittierten Photonen genügt einer Periodizität von 180° , der aus dem Fit gewonnene Kontrast der Zählrate beträgt hier sogar $92 \pm 4\%$. Die geringe Abweichung dieses Wertes von dem Idealwert 100% ist vollständig mit der leicht elliptischen Polarisierung des Anregungslichtes durch die optischen Komponenten (vgl. Kapitel 4.1.2) zu erklären; möglicherweise handelt es sich also bei Emittter (2) um ein Zentrum mit einem einzelnen Absorptionsdipol (wie z. B. auch Cr-Zentren [39]). Der Diskussion zu den Polarisationsmessungen im letzten Abschnitt folgend kann man das Ergebnis jedoch auch so interpretieren, dass die optische Achse in der von zwei Dipolen aufgespannten Ebene lag und deshalb so ein hoher Kontrast gemessen wurde.

Ein Problem im Hinblick auf die Nutzung des Emitters als Einzelphotonenquelle zeigt sich allerdings, wenn man die Zählrate unter kontinuierlicher Anregung über einen längeren Zeitraum betrachtet (vgl. Abbildung 6.6). Bei einer Anregungsleistung von 0,39 mW beträgt die maximale Zählrate zwar $\approx 17\,200$ Hz, allerdings findet ein so genanntes *Blinken* statt, d. h. die Photonenemission ist phasenweise unterbrochen. Betrachtet man einen detaillierteren Ausschnitt des zeitlichen Verlaufs der Zählrate, so zeigt sich, dass es zusätzlich zu dem „An“- und „Aus-Zustand“ des Emitters noch einen dritten Zustand gibt, in dem die Zählrate bei ≈ 6600 Hz liegt.

Ein solches Dreiniveaublinken wurde beispielsweise von Gomez et al. bei der Lumineszenz einzelner Halbleiterquantenpunkte aus CdSe-CdS Kern-Hülle-Nanokristallen beobachtet [130]. Dort wird die Existenz von einem nichtstrahlenden und zwei strah-

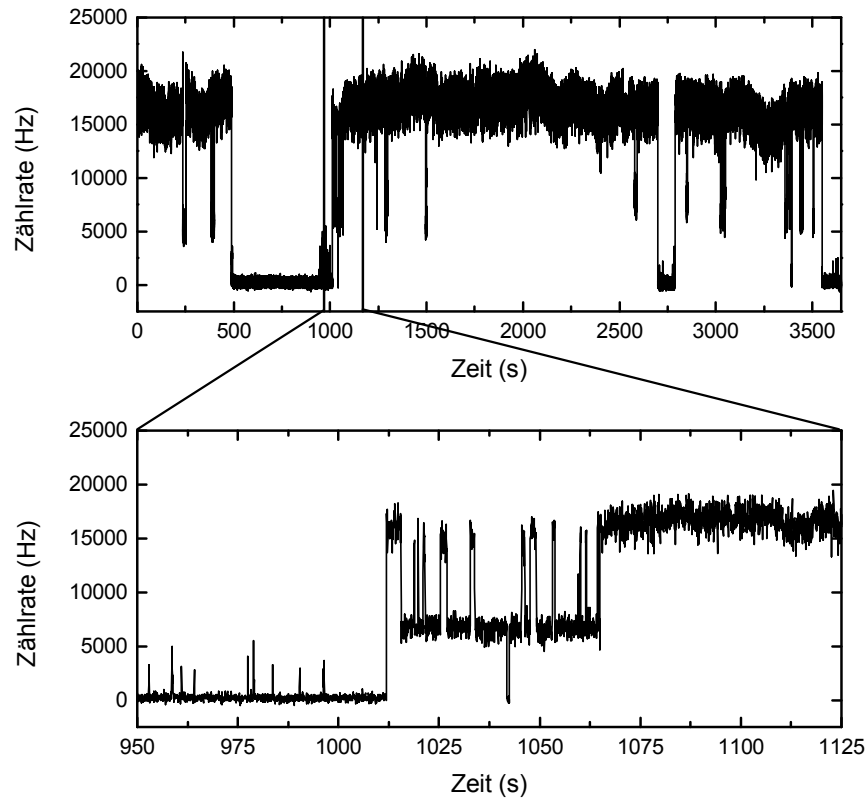


Abbildung 6.6: Zählrate von Emitter (2) über einen längeren Zeitraum, gemessen in Zeitfenstern von 50 ms. Man erkennt neben der Zählrate von etwa 17200 Hz und dem Dunkelzustand noch einen Zwischenwert bei ≈ 6600 Hz. Wie man in dem unteren Ausschnitt erkennt, laufen die Zählratensprünge in sehr kurzen Zeitabständen ab; es existieren allerdings auch längere Perioden im „Aus“-Zustand mit einer Dauer von bis zu 500 s.

lenden Zuständen folgendermaßen erklärt: Der An-Zustand entspricht strahlenden Exzitonrekombinationen, der Aus-Zustand wird durch das „Einfangen“ des beteiligten Elektrons durch einem sog. *Fallenzustand* an der Oberfläche des Nanokristalls verursacht. Das „Zwischenniveau“ ist auf die zeitweise Bildung eines sog. T^+ -*Trions* zurückzuführen. Darunter versteht man einen Vielteilchenzustand, der sich als ein positiv geladenes Exziton beschreiben lässt. Nach Gomez et al. zeigt ein solches T^+ -Trion im Vergleich zu einem „gewöhnlichen“ Exziton einen erhöhten Anteil nicht-strahlender Rekombinationen, was zu einer verminderten Quanteneffizienz und damit zu dem Zwischenniveau in der Photonen-zählrate führt.

Im Falle der Ni/Si-Farbzentren könnten ähnliche Prozesse durch das Einfangen und Freilassen von Ladungen durch Fremdatome oder Gitterdefekte in der Nähe des Farbzentrums verursacht werden. Wie in Abbildung 6.6 deutlich wird, sind die „Aus“-Zeiten bis zu 500 s lang. Die Tatsache, dass solche Zeitskalen auch bei Untersuchungen zum Photochromismus von NV-Zentren beobachtet wurden [131], spricht ebenfalls dafür, dass es sich bei der Ursache des Blinkens um Ladungsfluktuationen handelt.

6.1.2 Offene Fragen und Probleme bei Ni/Si-Zentren in Einkristallen

Spektren/Niveaustuktur

Wie in den vorangegangenen Abschnitten deutlich wurde, sind die Spektren der einzelnen Zentren zum Teil sehr unterschiedlich. Zum einen liegt eine Wellenlängenschwankung von bis zu 8 nm unter den Emissionswellenlängen der einzelnen Ni/Si-Zentren vor, zum anderen weisen die Spektren mancher Zentren eine Doppelpeakstruktur auf, und die anderer Zentren nicht. Um genauere Kenntnisse über die Struktur der Spektren zu gewinnen, sind Messungen bei niedrigen Temperaturen notwendig. Dabei könnte die Temperaturabhängigkeit der Spektren unter Umständen Aufschluss über mögliche Thermalisierungsprozesse geben (vgl. SiV-Zentren [90]): Eine Doppelpeakstruktur kann so interpretiert werden, dass sie von einem System verursacht wird, das über zwei verschiedene angeregte Zustände verfügt. Thermalisierungsprozesse könnten nun dazu führen, dass ein solches Dreiniveausystem in ein effektives Zweiniveausystem übergeht, wenn die beiden angeregten Zustände energetisch dicht beieinander liegen. Bei verschiedenen Zentren könnten Unterschiede in diesem Energieabstand durch eine unterschiedliche kristalline Umgebung im Diamantgitter hervorgerufen werden. Dieses Modell wird durch die Messungen an den Emitttern (1) und (2) gestützt: Das Emissionsspektrum des ersteren weist zwei Peaks auf und seine $g^{(2)}$ -Funktion entspricht der eines Dreiniveausystems. D. h. möglicherweise besitzt dieser Emitter zwei angeregte Zustände, wobei die Besetzung des zweiten über den ersten erfolgt. Das Spektrum von Emitter (2) hingegen weist lediglich eine einfache Emissionslinie auf und die Korrelationsmessung passt zu einem System mit zwei Niveaus (wenn man das Blinken außer Acht lässt).

Dipolverhalten

Im letzten Kapitel wurden polarisationsabhängige Messungen an zwei Zentren gezeigt, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führten: Während bei der einen Messung der Kontrast unter Berücksichtigung der experimentellen Faktoren 100 % beträgt, werden bei der zweiten auch nach der Untergrundkorrektur lediglich 70 % festgestellt. Es gibt hier, wie schon angedeutet, zwei mögliche Interpretationen: Entweder ist der vollständige Kontrast bei der zweiten Messung darauf zurückzuführen, dass die optische Achse günstig lag, oder verschiedene Ni/Si-Farbzentren weisen unterschiedliche Dipolstrukturen auf. Letzteres wäre möglicherweise erneut auf unterschiedliche kristalline Umgebungen zurückzuführen. In diesem Zusammenhang drängt sich außerdem die Frage auf, ob es einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Dipole und der Form des Spektrums/der $g^{(2)}$ -Funktion gibt.

Blinken

Ein Problem für mögliche Anwendungen der Farbzentren als Einzelphotonenquellen stellt ein Blinken dar, so wie es bei Emitter (2) gemessen wurde. Die Länge der

Perioden von bis zu 500 s, in denen keine Photonenemission stattfindet, macht eine praktikable, d. h. deterministische Erzeugung einzelner Photonen durch gepulste Anregung unmöglich. Wie schon im letzten Abschnitt beschrieben ist die Ursache dieses Blinkens wahrscheinlich bei Ladungsfluktuationen zu suchen.

Zentrendichte

Ein weiteres Problem ist die geringe Farbzentrendichte: Trotz der in Kapitel 5 beschriebenen Versuche, die Implantationsparameter zu optimieren, wurde maximal ein Wert von einem Zentrum pro $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ -Scan erreicht. Eine höhere Dichte ist jedoch im Hinblick auf weitere Untersuchungen notwendig: So erfordert die systematische Untersuchung des Blinkens eine gute Statistik und damit die Untersuchung möglichst vieler verschiedener Ni/Si-Zentren. Dasselbe gilt für eine fundierte Bestätigung des Zusammenhangs zwischen spektraler Linienstruktur und Form der $g^{(2)}$ -Funktion, außerdem für eine detailliertere Untersuchung der Dipolorientierungen.

Zählrate

Die relativ niedrigen Photonenzählraten, die mit den bisher untersuchten Farbzentren erreicht wurden, stellen speziell für gekühlte Messungen ein Problem dar: Dabei wird die optische Abbildung in unserem Fall durch das Glas des Kryostaten verändert und sowohl die Anregung als auch das Aufsammeln der Fluoreszenz ist weit weniger effizient. Dies macht Messungen bei tiefen Temperaturen an einzelnen Ni/Si-Zentren in einkristallinen Proben unmöglich. Darum ist es unbedingt erforderlich, höhere Zählraten zu erreichen, als dies bis jetzt gelungen ist. Um zu klären, ob dies beispielsweise über eine optimale Dipolausrichtung im Diamantgitter oder (trotz der Ergebnisse in Abschnitt 5.3) mit einer bestimmten Implantationsenergie erreicht werden kann, ist wiederum eine höhere Zentrendichte notwendig.

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

Mit Proben einkristalliner Nanodiamanten auf einer Iridiumoberfläche hatten wir, wie schon in Kapitel 3.2 gesagt, vielversprechende Ergebnisse zu einzelnen SiV-Zentren erzielt [41]. So wurden Sättigungszählraten von bis zu 4,5 MHz erreicht, was gegenüber einzelnen SiV-Zentren in einkristallinen Diamanten eine erhebliche Verbesserung darstellt. An dieser Stelle sei noch einmal auf die Messung von Wang et al. in [40] verwiesen, aus der sich ein Wert von unter 10 kHz extrapolieren lässt. Mit dem Ziel einer ähnlichen Verbesserung gegenüber Zentren in Einkristallen war daher unser nächster Schritt, auch einzelne Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten herzustellen.

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

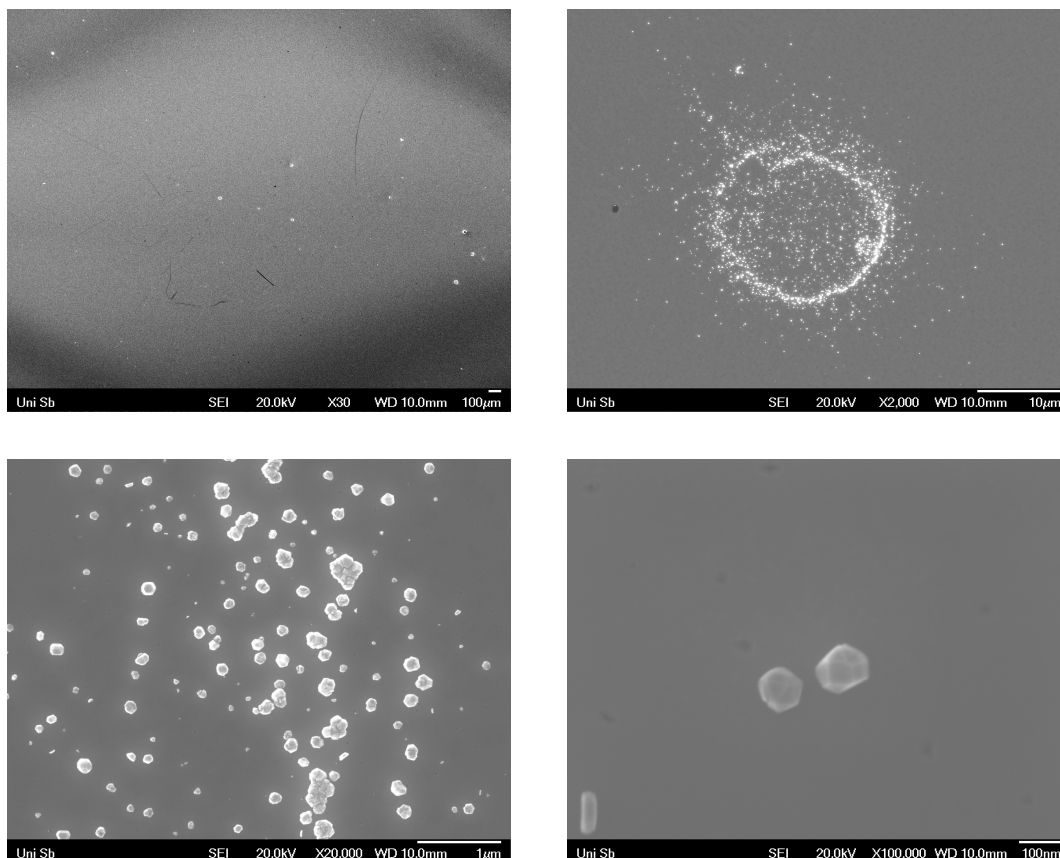


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen von der zur Herstellung einzelner Ni/Si-Zentren verwendeten Probe einkristalliner Nanodiamanten. Man erkennt, dass die Dichte der Nanokristalle sehr gering und inhomogen ist. Auf der Grenze der Tropfen, die sich beim Seeding gebildet haben, ist sie für unser Konfokalmikroskop allerdings akzeptabel und die Kristalle weisen eine hohe Qualität auf, wie man auf dem Scan mit dem kleinsten Maßstab erkennt.

6.2.1 Herstellung und Morphologie

Wir verwendeten also ein Substrat aus Nanodiamanten auf Iridium (deren Herstellung am Ende von in Kapitel 3.3.2 beschrieben ist) als Substrat für die Ionenimplantation. Dabei wählten wir die in Kapitel 5 entwickelten optimalen Parameter für die Herstellung einzelner Ni/Si-Zentren in einkristallinen Diamanten, d. h. es wurden Ni bei einer Fluenz von 10^{12} Ionen/cm² und Si mit 10^{10} Ionen/cm² koimplantiert. Die Energien der letzten Implantationen in Einkristalle (Ni: 86 keV, Si: 56 keV) behielten wir bei, da mit diesen eine Implantationstiefe von 39 nm erreicht wird. Dieser Wert entspricht etwa einem Drittel des mittleren Durchmessers der Diamantnanokristalle von ca. 130 nm, sodass die Endposition eines Großteils der implantierten Ionen innerhalb der Nanokristalle liegt.

Ein Problem mit dieser Probe zeigte sich bei Kontrollscans in einem Rasterelektro-

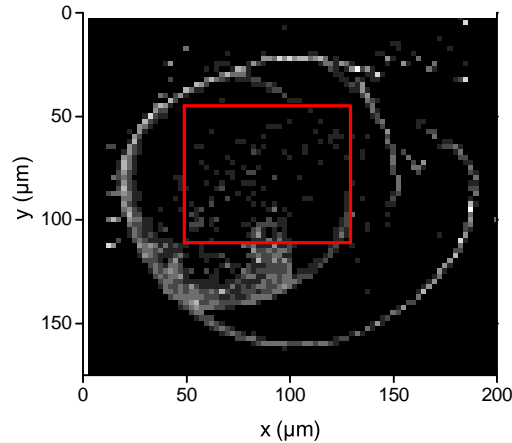


Abbildung 6.8: Scan über einen Tropfen im spektralen Bereich 765 nm bis 775 nm. Die meisten der hellen Pixel sind Ansammlungen von Nanodiamanten, die aufgrund ihrer breitbandigen Untergrundfluoreszenz auf den Detektoren sichtbar sind. Der Bereich des Scans aus der folgenden Abbildung 6.9 ist in rot eingezeichnet.

nenmikroskop (REM): Die Dichte der Nanokristalle auf der Probe ist sehr gering, außerdem sind diese sehr inhomogen verteilt, wie auf den beiden Scans mit den größten Maßstäben in der oberen Zeile von Abbildung 6.7 ersichtlich wird. Das Problem lag hier bei der mittels Rotationsbeschichtung durchgeführten Bekeimung: Man erkennt an der kreisförmigen Anordnung im dem zweiten Bild, dass eine Bildung von einzelnen Tropfen der zur Bekeimung verwendeten Diamantlösung stattgefunden hat, was sich in die räumliche Verteilung der gewachsenen Nanodiamanten fortsetzte. Auf dem Rand dieser Tropfen liegt die Dichte der Nanokristalle allerdings in einem Bereich, der die Anregung einzelner isolierter Kristalle erlaubt. Die Qualität der Kristalle ist zum Teil sehr hoch, wie man an der kristallinen Facettierung im letzten Scan in Abbildung 6.7 erkennt. Auch wenn diese inhomogen Verteilung zur Folge hat, dass insgesamt nur wenige Farbzentren auf den Proben vorhanden sind, so bieten die Tropfen einen großen Vorteil: Aufgrund ihrer großen Durchmesser von zum Teil mehreren 100 µm sind sie teilweise sogar mit dem bloßen Auge zu erkennen. Dies ermöglicht eine relativ unkomplizierte erneute Lokalisierung der gleichen Stelle auf der Probe und steigert die Reproduzierbarkeit der Messungen enorm, wenn ein Ausbau der Probe (z. B. für Messungen im Kryostaten) erforderlich ist.

In Abbildung 6.8 ist der konfokale Scan eines dieser Tropfen im spektralen Fenster 765 nm bis 775 nm gezeigt. Die Position dieses Tropfens im konfokalen Aufbau wurde vorher mit einer Weißlichtabbildung auf eine CCD-Kamera grob bestimmt. Man erkennt auch hier deutlich die runde Form des Tropfens, wobei die hellen Pixel in dem obigen Scan zumeist Ansammlungen von Nanokristallen sind, die durch ihren breitbandigen fluoreszenten Untergrund im detektierten Spektralbereich sichtbar waren. Der abgebildete Tropfen weist allerdings auch Bereiche auf, in denen der fluoreszente Untergrund kleiner ist, so beispielsweise in dem in Abbildung 6.8 in rot

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

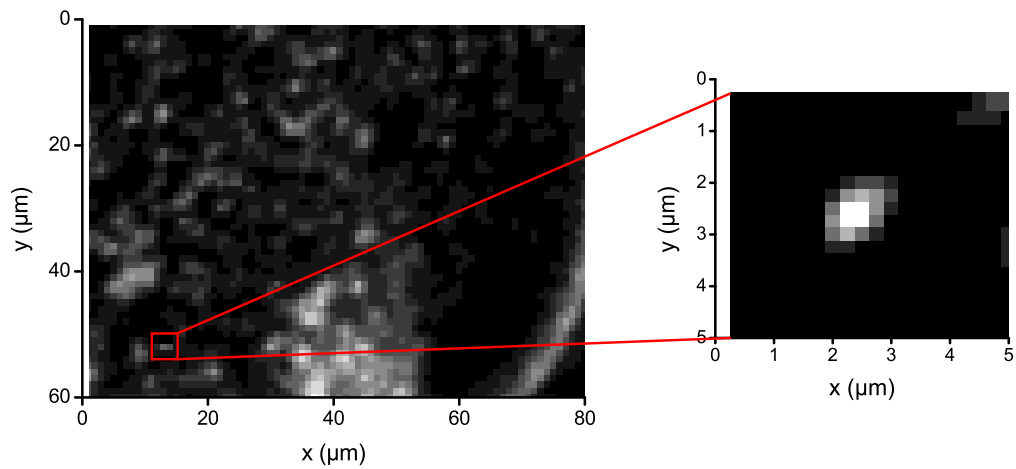


Abbildung 6.9: Detailliertere Scans über den Tropfen in Abbildung 6.8. In dem hellen Bereich im rechten Scan konnte ein einzelnes Ni/Si-Zentrum nachgewiesen werden.

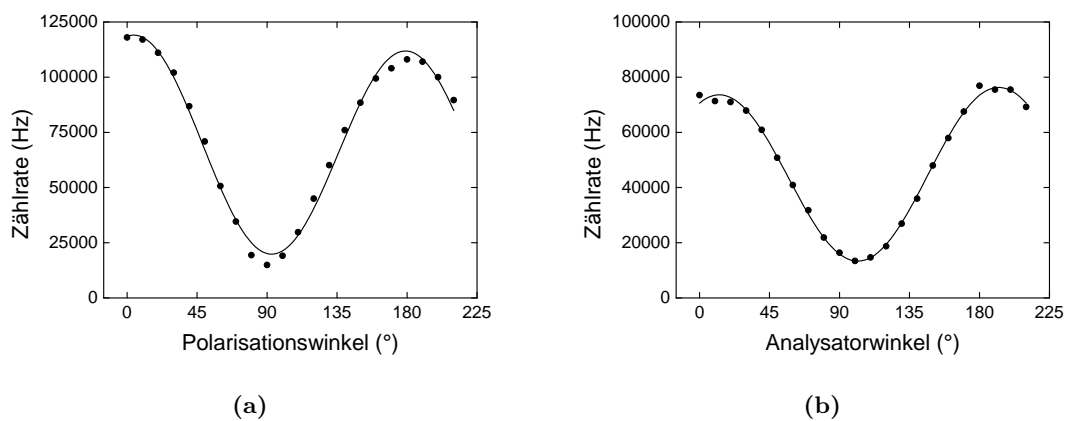


Abbildung 6.10: (a) Photonenzählrate in Abhängigkeit von der Polarisation des Anregungslichtes. Der aus dem Fit gewonnene Kontrast beträgt $67 \pm 3\%$. (b) Polarisation des emittierten Lichtes. Bei dieser Messung befand sich ein Analysator im Nachweisstrahlengang, dessen Winkel variiert wurde. Hier ergab sich ein Kontrast von $72 \pm 2\%$. Der zu berücksichtigende Untergrund wurde aus der Sättigungsmessung (s. Abbildung 6.11b) bestimmt.

eingezeichneten Bereich.

6.2.2 Einzelne Ni/Si-Zentren in Nanokristallen

In diesem Bereich konnte bei kontinuierlicher Anregung mit 671 nm ein einzelnes Ni/Si-Zentrum nachgewiesen werden; es ist in den beiden detaillierteren Scans in Abbildung 6.9 gezeigt und wird im Folgenden als „Emitter (4)“ bezeichnet. Es zeigt bei polarisationsabhängigen Untersuchungen ein ähnliches Verhalten wie Emitter (1) im Einkristall. Bei Variation der Anregungspolarisation liegt eine Periodizität der Photonenzählrate von 180° vor, jedoch ein Kontrast von lediglich $67 \pm 3\%$ (siehe Abbildung 6.10a). Daher gehen wir auch hier davon aus, dass an der Absorption zwei Dipole beteiligt sind.

Zusätzlich wurde bei diesem Emitter die Polarisation des emittierten Lichtes gemessen, d. h. der Winkel eines Analysators im Nachweisstrahlengang wurde variiert und die Zählrate gemessen. Wie Abbildung 6.10b zeigt, liegt auch hier eine Periodizität von 180° vor, allerdings beträgt der Kontrast lediglich $72 \pm 2\%$. Die Erklärung für den Unterschied dieser beiden Kontraste ist möglicherweise bei der Orientierung des Farbzentrums zu finden: Wird ein Dipol gegenüber der optischen Achse verkippt, so ändert sich der Polarisationsgrad des vom Objektiv aufgesammelten Lichtes je nach Verkipfungswinkel [132]. So ist im Extremfall gar keine effektive Polarisation vorhanden, wenn der Dipol parallel zur optischen Achse liegt und eine vollständig lineare Polarisation, wenn er dazu senkrecht ausgerichtet ist. Mit einer Orientierung zwischen 0° und 90° sind für den gemessenen Polarisationskontrast der Emission im Prinzip alle Werte zwischen 0 und 1 möglich. Für die Anregung jedoch gilt eine andere Überlegung: Diese findet über einen linear polarisierten, fokussierten Gaußschen Strahl statt, d. h. das Anregungslicht ist auch am Ort des Dipols linear in der lateralen Ebene polarisiert. Bei einer Drehung der Polarisation ist darum lediglich die Projektion des Dipols in diese Ebene relevant, woraus sich ein (idealer) Kontrast von 100% ergibt (vgl. Messungen an einzelnen Molekülen von Ha et al. [133]). Auf diese Weise sind unterschiedliche Kontraste in Emission und Absorption zu erklären.

Das Emissionsspektrum von Emitter (4) besteht aus einer einzelnen Linie mit ihrem Maximum bei 774,6 nm (siehe Abbildung 6.11a), ein Wert, der in dem Bereich liegt, den man nach den Untersuchungen der Ni/Si-Zentren in Einkristallen erwartet. Allerdings ist die Breite der Linie in den Nanokristallen ungefähr doppelt so groß: Statt ca. 2,5 nm misst man hier für das angenommen Lorentz-Profil eine Halbwertsbreite von 5,4 nm.

Bei der Betrachtung der Photonenzählrate von Emitter (4) über einen längeren Zeitraum zeigt sich auch bei diesem Emitter ein Blinken. Darauf soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden (es wird in Abschnitt 6.2.5 näher untersucht). Trotz dieser Tatsache war es möglich, eine Sättigungsmessung durchzuführen: Dazu wurde die kurzzeitige Rate auf dem höchsten Zählratenniveau bei verschiedenen Anregungsleistungen detektiert (siehe Abbildung 6.11b). Bei den Diamantnanokristallen besteht jedoch das grundsätzliche Problem, dass der fluoreszente Untergrund nicht vollständig bestimmbar ist. Er setzt sich hier aus zwei Beiträgen zusammen: dem Signal von

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

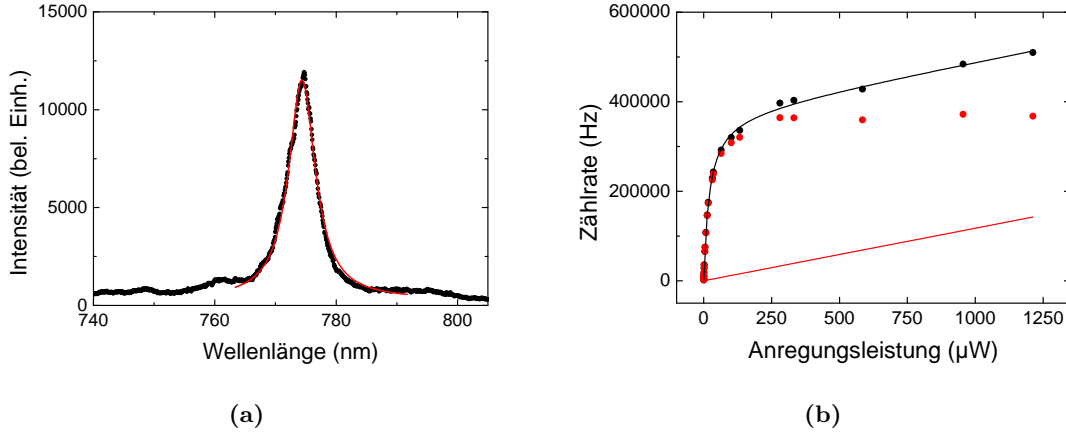


Abbildung 6.11: (a) Emissionsspektrum von Emitter (4). Die Zentralwellenlänge liegt bei 774,6 nm, seine Halbwertsbreite im Lorentz-Fit beträgt 5,4 nm. (b) Sättigungsmessung an Emitter (4). Die Messwerte (schwarze Punkte) wurden mit einer Sättigungskurve gemäß Gleichung 6.2 gefittet, die eine lineare Steigung beinhaltet. Die rote Kurve entspricht dem daraus extrahierten Untergrund, die roten Punkte den korrigierten Messwerten. Die Sättigungsparameter sind $R_\infty = 377 \pm 4$ kHz und $P_S = 20,2 \pm 0,7$ μ W, was einer Sättigungsintensität von $I_S = 6,4 \pm 0,22$ kW/cm² entspricht.

Iridiumoberfläche und der Untergrundfluoreszenz aus dem Nanodiamanten. Ersteres kann aus den konfokalen Scans bestimmt werden, indem man das Signal neben dem Emitter betrachtet (er beträgt bei diesem Emitter bei einer Anregungsleistung von 39 μ W ca. 1% des Signals auf dem Emitter). Die unerwünschte Fluoreszenz aus dem Nanokristall jedoch kann nicht unmittelbar bestimmt werden, daher betrachten wir noch einmal Abbildung 6.11b: Wie man an den schwarzen Datenpunkten erkennt, geht die Zählrate anstatt gegen einen konstanten Wert R_∞ zu konvergieren in einen linearen Verlauf über. Wir gehen deshalb davon aus, dass der fluoreszente Untergrund im Nanokristall mit einer Geraden beschrieben werden kann (mit der gesamten Dunkelzählrate $R_D = 300$ Hz der APDs als Ordinatenabschnitt). Diese Annahme wird von den in Abbildung 6.3b gezeigten Ergebnissen einer Sättigungsmessung im Einkristall gestützt: Dort folgt der *gemessene* Untergrund ebenfalls einem linearen Verlauf. Für den Fit dieser Sättigungsmessung im Nanokristall ergänzten wir Gleichung 2.25 aus diesem Grund um einen linearen Term, d. h. wir verwendeten die Funktion

$$R_{\text{kor}} = R_\infty \cdot \frac{P}{P + P_S} + P \cdot m + R_D. \quad (6.2)$$

Die resultierenden Parameter des Fits sind

$$R_\infty = 377 \pm 4 \text{ kHz} \quad \text{und} \quad P_S = 20,2 \pm 0,7 \mu\text{W}, \quad (6.3)$$

letztere entspricht einer Sättigungsintensität von $I_S = 6,4 \pm 0,22$ kW/cm². Für die Steigung der Geraden ergibt sich ein Wert von $m = 117 \pm 5$ Hz/ μ W. Der so gewon-

nene Verlauf des Untergrundes entspricht der roten Geraden in Abbildung 6.11b; die um diesen Untergrund korrigierten Werte der Zählrate sind in rot dargestellt. Ein deutlicher Unterschied zu der in Kapitel 6.1 gezeigten Sättigungsmessung an einem Farbzentrum im Einkristall ist die um einen Faktor 58 niedrigere Sättigungsintensität. Des weiteren ist auffällig, dass die Sättigungszählrate um einen Faktor 4,9 höher ist als die von Emitter (1).

Eine Zunahme der Sättigungszählrate wurde auch für andere Farbzentren gemessen, wenn diese in Nanodiamanten vorlagen: So wurde im Falle von NV-Zentren eine Zunahme um einen Faktor 2,2 gemessen [134]. Einzelne SiV-Zentren in Nanokristallen auf Quarzglas weisen eine Sättigungszählrate auf, die elf Mal so hoch ist wie bei Zentren in Einkristallen [129]. Bei diesen Beispielen wird die erhöhte Zählrate damit begründet, dass die Auskopplung aus einkristallinen Diamanten (und damit die Sammeleffizienz η_S) aufgrund von Brechung an der Grenzfläche Diamant-Luft schlechter ist als in Nanokristallen. Bei dem Ni/Si-Zentrum im Einkristall, dessen Sättigungsmessung in Abbildung 6.3b gezeigt ist, betrug die Implantationstiefe jedoch nur 39 nm, sie war somit deutlich kleiner als die Emissionswellenlänge von $774,6 \text{ nm}/2,4 \approx 323 \text{ nm}$ im Diamanten. Damit wird Brechung an der Oberfläche irrelevant, und scheidet somit als Erklärung für eine kleinere Sättigungszählrate aus. Eine diesbezüglich bessere Vergleichsmöglichkeit bieten die von Aharonovich et al. in [38] und [39] gezeigten Untersuchungen zu einzelnen Cr-Zentren. Demnach zeigen diese Zentren, wenn sie in Nanodiamanten auf einem Saphirsubstrat vorliegen [38], eine um einen Faktor 6,4 höhere Sättigungszählrate, als wenn sie durch Implantation mit geringer Energie (50 keV) in einkristallinem Diamant gebildet wurden [39]. Die von uns im Falle der Ni/Si-Zentren gemessene Zunahme um einen Faktor 4,9 ist von einer ähnlichen Größenordnung; ihre möglichen Ursachen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

6.2.3 Erklärungen für die veränderten Sättigungsparameter

Verschiedene Dipolorientierungen

Wie in Kapitel 4.1.4 bereits diskutiert wurde, kann die Detektionseffizienz unseres konfokalen Mikroskops je nach Orientierung des untersuchten Dipols um einen Faktor 2,4 variieren. Sie ist demnach maximal für eine senkrechte Ausrichtung zur optischen Achse. Die Orientierung der Nanodiamanten auf dem Ir-Substrat ist zufällig, darum kann für ein einzelnes Ni/Si-Farbzentrum in einem solchen Kristall jede beliebige Orientierung zur optischen Achse auftreten. Ohne die Morphologie der verschiedenen Diamantproben darüber hinaus zu berücksichtigen, wäre eine Steigerung der gemessenen Sättigungszählrate um genau diesen Faktor 2,4 alleine mit unterschiedlichen Dipolorientierungen erklärbar.

In Bezug auf die Sättigungsintensität spielt eine mögliche unterschiedliche Dipolorientierung eine noch wesentlich größere Rolle: Wie in Kapitel 6.2.2 bereits gesagt wurde, ist der als Gaußscher Strahl angenommene Anregungslaser im Fokus linear in der lateralen Ebene polarisiert. Interpretiert man ein Farbzentrum als einzelnen

Dipol, so kann es bei ungünstiger Orientierung dazu kommen, dass die Projektion dieses Dipols auf die Polarisationsrichtung des Lasers 0 ist. In diesem Fall ist keine Anregung des Farbzentrums möglich. Dies soll verdeutlichen, dass bezüglich des räumlichen Absorptionsquerschnitts (und damit auch der Sättigungsleistung) prinzipiell beliebig große Unterschiede zwischen verschiedenen Farbzentren erklärt werden können.

Einfluss der Diamant-Luft-Grenzfläche

Ein weiterer Effekt, der bei der Untersuchung einzelner Dipole berücksichtigt werden muss, ist die veränderte Aufsammleffizienz bei Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium gegenüber den Vertretern in Einkristallen; diese wird durch eine veränderte räumliche Charakteristik der Dipolabstrahlung bzw. Brechung des emittierten Lichtes verursacht. Um die Auswirkungen dieser Veränderungen zu verdeutlichen, betrachten wir zunächst noch einmal Farbzentren in einkristallinen Diamanten:

Befindet sich ein Dipol an einer Grenzfläche zweier dielektrischer Medien, so ist sein Abstrahlprofil gegenüber dem eines Dipols im Vakuum deformiert und es findet eine stärkere Emission in Richtung des Mediums mit dem größeren Brechungsindex statt (siehe schematische Abbildung 6.12c, nach den Referenzen [125] und [126]). Nimmt man beispielsweise an, dass der Dipol genau auf einer Diamant-Luft-Grenzfläche platziert ist, so liegt das Verhältnis der beiden Leistungen, die in den Diamanten und in die entgegengesetzte Richtung abgestrahlt werden, je nach Dipolorientierung zwischen 11,6 (bei Ausrichtung senkrecht zur Grenzfläche) und 17,3 (bei paralleler Orientierung). Diese Werte entsprechen dem Verhältnis der Leistungen, die in beide Halbräume emittiert werden, wenn man die Formeln von Lukosz und Kunz in den Referenzen [125] und [126] auf ein Verhältnis der Brechungsindizes von 2,4 anwendet. Die Untersuchung eines einzelnen direkt an einer Diamant-Luft-Grenzfläche befindlichen Farbzentrums mit unserem Mikroskop entspricht nun folgender Situation: Man betrachtet den Dipol mit einem Objektiv der numerischen Apertur $NA = 0,8$ von der Luftseite der Grenzfläche, die senkrecht auf der optischen Achse steht. Dann ergibt sich durch Integration über die in den Referenzen [125] und [126] hergeleiteten winkelabhängigen Intensitätsprofile, dass die Sammeleffizienz im Falle eines senkrecht zur optischen Achse ausgerichteten Dipols $\eta_S = 4,5\%$ beträgt. Bei einem parallel orientierten Dipol ergibt sich ein Wert von $\eta_S = 3,9\%$. Berücksichtigt man die übrigen Parameter unseres konfokalen Mikroskops (vgl. Kapitel 4.1.4), so ergibt dies Detektionseffizienzen von lediglich

$$\eta_{\text{Det},\perp} = 0,92\% \quad \text{und} \quad \eta_{\text{Det},\parallel} = 0,80\% . \quad (6.4)$$

Geht man davon aus, dass die Entfernung des Dipols von der Grenzfläche groß verglichen mit der Emissionswellenlänge ist, so sind die Effizienzen sogar noch geringer: Zwar ist es dann nicht notwendig, eine gegenüber dem Vakuum veränderte Abstrahlcharakteristik anzunehmen, allerdings muss die Brechung an der Diamant-Luft-Grenzfläche berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 6.12b). Diese führt zu einer kleineren effektiven numerischen Apertur von $0,8/2,4 = 0,33$ und damit zu einem

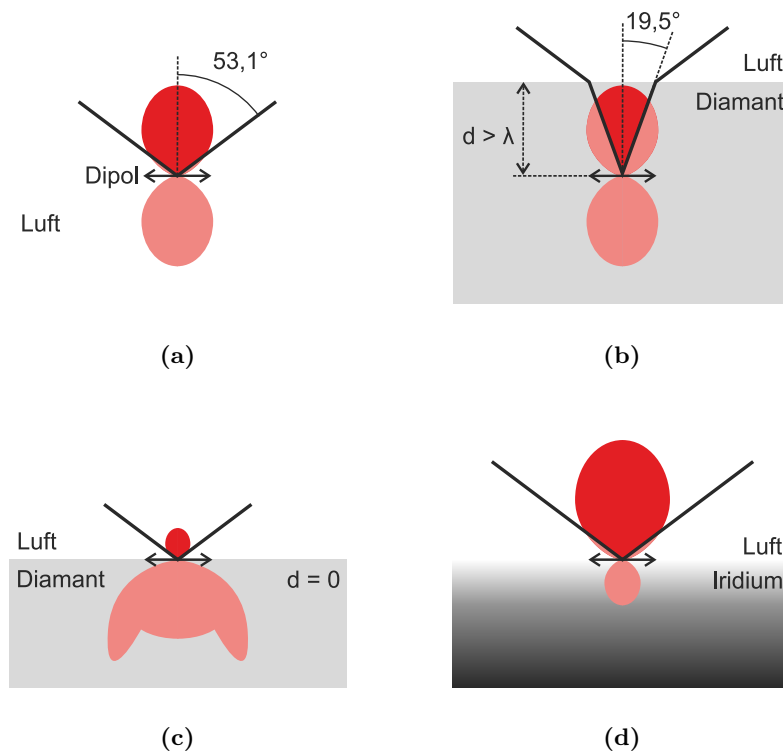


Abbildung 6.12: Schematische Skizzen der Abstrahlung eines senkrecht ausgerichteten Dipols in verschiedenen Umgebungen. Der Teil, der von einem Objektiv mit $NA = 0,8$ (an Luft) aufgesammelt werden kann, ist in dunklerem Rot dargestellt. **(a)** Dipol an Luft **(b)** Dipol in Diamant, wobei die Entfernung zur Oberfläche d größer als die Emissionswellenlänge λ ist. Aufgrund dieser Tatsache wird Brechung an der Grenzfläche Diamant-Luft relevant ($n_D/n_L = 2,4/1$). **(c)** Dipol direkt an der Diamantoberfläche: Die räumliche Abstrahlcharakteristik ist aufgrund der Differenz der Brechungsindizes stark verformt (vgl. [126]). **(d)** Dipol an einer Iridiumoberfläche. Dabei wird lediglich eine Reflexion angenommen und alle weiteren Effekte (siehe Text) werden außer Acht gelassen.

geringeren halben Öffnungswinkel von $19,5^\circ$. Mit Hilfe von Gleichung 4.9 kann man daraus die beiden Sammeffizienzen $4,4\%$ für senkrechte und $0,26\%$ für parallele Dipolorientierung gewinnen, die Detektionseffizienzen von

$$\eta_{\text{Det},\perp} = 0,90\% \quad \text{und} \quad \eta_{\text{Det},\parallel} = 0,05\%$$

entsprechen.

Einfluss der Iridiumschicht

In einem einfachen Modell gehen wir nun davon aus, dass sich ein Ni/Si-Zentrum in einem Nanodiamanten wie ein Dipol an Luft verhält. Außerdem behandeln wir

das Iridiumsubstrat wie eine rein reflektierende Oberfläche, welche ansonsten keinen Einfluss auf die Emissionseigenschaften des Dipols ausübt. Die Detektionseffizienzen bei der Betrachtung eines Dipols an Luft mit unserem Konfokalmikroskop sind durch die Gleichungen 4.10 und 4.11 gegeben. Aus der Reflexion der in Richtung des Metalls abgestrahlten Fluoreszenz (Anteil 50 %) ergibt sich jedoch eine erhöhte Sammeleffizienz (vgl. Abbildung 6.12d). Nimmt man für Iridium eine Reflektivität von 73 % an (siehe Anhang F) und geht von dem Optimalfall aus, dass keine destruktive Interferenz auftritt, so folgt daraus eine Erhöhung der Sammeleffizienz um einen Faktor $1 + 0,73 = 1,73$. Damit ergeben sich aus den in Kapitel 4.1.4 bestimmten Detektionseffizienzen die veränderten Werte

$$\eta_{\text{Det},\perp} = 8,8 \% \quad \text{und} \quad \eta_{\text{Det},\parallel} = 3,6 \% . \quad (6.5)$$

Verglichen mit einem Dipol direkt an einer Diamant-Luft-Grenzfläche folgen aus den entsprechenden Detektionseffizienzen (Gleichung 6.4) mögliche Erhöhungen der gemessenen Sättigungszählrate um Faktoren zwischen 9,6 und 4,5 je nach Dipolorientierung.

Ein Effekt, der diese Erhöhungsfaktoren jedoch möglicherweise verringert, ist die Veränderung der spontanen Emissionsrate eines Systems mit dem Brechungsindex n des umgebenden Mediums. Nach Nienhuis und Alkemade steigt diese Rate linear mit n [135], was zwar nicht zu einer Verringerung der Sammeleffizienz, dafür jedoch zu einer Erniedrigung der Emissionsrate führt. Im Endeffekt resultiert dies dann in einer niedrigeren messbaren Sättigungszählrate. Da sich die untersuchten Ni/Si-Zentren im Falle der einkristallinen Proben jedoch in der Nähe einer Diamant-Luft-Grenzfläche und nicht im Diamantvolumen befinden, ist der Einfluss dieses Effektes schwierig zu quantifizieren; daher soll seine Diskussion nicht weiter vertieft werden. Zusammenfassend kann man jedoch festhalten, dass die gemessene Erhöhung der Sättigungszählrate von Emitter (4) im Nanodiamanten um einen Faktor 4,9 verglichen mit der von Emitter (1) im Einkristall durchaus mit diesem Modell zu erklären ist.

Eine detailliertere Diskussion der Veränderung der Emissionseigenschaften einzelner Emitter in der Nähe eines metallischen Substrates findet sich in Referenz [136] von Vion et al. aus dem Jahr 2010. Dort werden CdSe/ZnS-Nanokristalle (Lumineszenz bei 565 nm) auf zwei verschiedenen Substraten miteinander verglichen: Bei dem ersten handelt es sich um Quarzglas ($R \approx 3,5\%$), im anderen Fall wird ein Goldsubstrat ($R \approx 83\%$) mit einer aufgetragenen Quarzglasschicht verwendet. Die Dicke dieser Schicht beträgt 80 nm und legt damit den Abstand der Kristalle zum Metall fest. Ein Vergleich der Emissionsintensitäten von Kristallen auf beiden Substraten liefert laut Vion et al. bei gleicher Anregungslaserleistung im Falle des Gold-Substrates einen 2,4-fach erhöhten Wert als bei dem Glassubstrat. Um diesen Faktor zu erklären, müssen drei Aspekte berücksichtigt werden:

1. Zum einen wird in Referenz [136] ebenfalls eine verbesserte Aufsammelleffizienz im Falle des metallischen Substrates genannt. Dabei werden allerdings zusätzlich zu der oben angesprochenen Reflexion noch Interferenzen im emittierten

Licht berücksichtigt. Diese führen dazu, dass für bestimmte Abstände der Kristalle vom Goldsubstrat eine Verbesserungen der Sammeleffizienz gegenüber dem Glassubstrat auftritt; für andere Abstände tritt jedoch eine Verringerung ein. Bei dem von Vion et al. untersuchten System liegt z. B. bei einem Abstand ca. 30 nm zu der Goldschicht eine Erhöhung um einen Faktor 4 vor, während die Sammeleffizienz bei etwa 175 nm auf nahezu 0 abfällt.

2. Bei dem zweiten Aspekt, der berücksichtigt werden muss, handelt es sich um Veränderungen der strahlenden und der nichtstrahlenden Übergangsrate vom angeregten Zustand in den Grundzustand: Mit geringer werdendem Abstand eines Dipols zur Metalloberfläche steigt die nichtstrahlende Rate stark an, während die strahlende Rate abfällt. Dies ist laut Vion et al. auf eine Kopplung an sog. *oberflächenplasmonische Moden* zurückzuführen, worunter man kollektive longitudinale Schwingungen freier Elektronen des Metalls entlang seiner Oberfläche versteht (vgl. beispielsweise Referenz [137]). Im Falle der CdSe/ZnS-Nanokristalle machen sich diese Veränderungen ab Abständen von ca. 200 nm zur Goldoberfläche bemerkbar [136]; bei einem Abstand von 0 ist die strahlende Übergangsrate auf etwa die Hälfte des Wertes großer Abstände reduziert.
3. Der dritte Faktor, der bei fester Anregungslaserleistung im Falle des Goldsubstrates zu einer Veränderung der Fluoreszenzintensität führt, ist eine Veränderung der lokalen Anregungsintensität am Ort des Dipols aufgrund von Interferenzen im Anregungslicht. Diese lokale Intensität oszilliert mit dem Abstand zur Metalloberfläche, wobei die Periode für die von Vion et al. verwendete Anregungswellenlänge von 400 nm etwa 140 nm beträgt. Die Veränderung der Intensität gegenüber dem Fall des Glassubstrates variiert dabei zwischen ca. -70% und $+95\%$ [136].

Um die gesamte Veränderung der Fluoreszenzintensität zu erhalten, müssen diese drei Effekte kombiniert werden.

Auf die Ni/-Si-Zentren übertragen sind mit den ersten beiden Aspekten Veränderungen in den gemessenen Sättigungszählraten zu erklären, wenn sie in Nanodiamanten auf Iridium und nicht in Einkristallen vorliegen: Ist der Einfluss einer verbesserten Sammeleffizienz stärker als derjenige der Kopplung an Oberflächenplasmonen so führt dies insgesamt zu einer Erhöhung der Sättigungszählrate; im umgekehrten Fall wird eine Verringerung festgestellt. Diese Veränderung variiert jedoch, wie oben deutlich wurde, stark mit dem Abstand des betrachteten Emitters zur Metalloberfläche. Da die genaue Position der Ni/Si-Zentren in den Nanodiamanten (und damit auch ihr Abstand von der Iridiumoberfläche) jedoch unbekannt ist, ist eine genaue Quantifizierung in unserem Fall nicht möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass die möglichen Verbesserungen noch stärker als bei Vion et al. ausfallen, da der Brechungsindex von Diamant mit 2,4 noch wesentlich höher ist als der von Quarzglas ($n = 1,5$). Der dritte Aspekt hat keine Auswirkung auf die Sättigungszählrate, allerdings führt eine lokal erhöhte Anregungsintensität zu einer niedrigeren gemessenen Sättigungsleistung bzw. -intensität. Mit den angesprochenen Interferenzen im Anregungslicht

sind diesbezüglich Erniedrigungen um bis zu 50 % im Falle der Ni/Si-Zentren in der Nanodiamantprobe erklärbar.

6.2.4 Korrelationsmessungen

Trotz des im vorletzten Abschnitt erwähnten Blinkens war es aufgrund der hohen Zählraten problemlos möglich, auch bei geringen Anregungsleistungen Korrelationsmessungen an Emitter (4) durchzuführen. Dies ermöglichte die Messung von $g^{(2)}$ -Funktionen bei verschiedenen Leistungen kontinuierlicher Anregung mit 671 nm (siehe linke Spalte von Abbildung 6.13). Es ist offensichtlich, dass in den Histogrammen ein lokales Maximum vorliegt, das größer als 1 ist und das mit steigender Leistung ausgeprägter wird, so wie es in Kapitel 2.4 für ein Dreiniveausystem beschrieben ist. Die eingezeichneten Fitfunktionen entsprechen denen eines solchen Systems unter Berücksichtigung der zeitlichen Auflösung des HBT-Aufbaus (gemäß Gleichung 4.18). Der Untergrund wurde, wie in Abschnitt 6.2.2 schon erwähnt, aus dem Fit an die Sättigungsmessung gewonnen und gemäß Gleichung 4.16 berücksichtigt.

Trägt man die drei Fitparameter τ_1 , τ_2 und a gegen die Anregungsleistung P auf, so ergeben sich die in Abbildung 6.14 dargestellten Verläufe mit den zugehörigen Grenzwerten

$$\lim_{P \rightarrow 0} \tau_1 \approx 1,5 \text{ ns} \quad , \quad \lim_{P \rightarrow \infty} \tau_2 \approx 10 \text{ ns} \quad \text{und} \quad \lim_{P \rightarrow \infty} a \approx 0,75 .$$

Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen der Anregungsleistung P und der Rate r_{12} an, so kann man gemäß den Gleichungen 2.29 drei der vier Raten des Dreiniveausystems bestimmen:

$$r_{21} = 620 \text{ MHz} \quad , \quad r_{23} = 42 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad r_{31} = 56 \text{ MHz} .$$

Mit Hilfe der in Kapitel 6.2.2 bestimmten Sättigungsleistung von 20,1 μW kann anschließend der Proportionalitätsfaktor zwischen $\sigma := r_{12}/P$ gemäß Gleichung 2.27 als

$$\sigma = 0,0189 \frac{\text{GHz}}{\mu\text{W}}$$

bestimmt werden. Mit den Zusammenhängen zwischen den drei Fitparametern und den vier Raten aus Gleichung 2.20 können nun die für dieses Modell erwarteten Verläufe von τ_1 , τ_2 und a berechnet werden. Wie man jedoch an den roten Kurven in Abbildung 6.14 erkennt, sind deren Abweichungen zu den aus den Fits gewonnenen Werten relativ groß, insbesondere die von τ_2 für kleine und von a für große Leistungen sind signifikant.

Diese Abweichung kann reduziert werden, indem man, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, das Modell des Dreiniveausystems um ein Deshelving erweitert, dessen Rate mit steigender Anregungsleistung wächst. Ein derartiges Deshelving kann mit Hilfe eines vierten Zustandes erklärt werden, über den ein Zurückpumpen des Systems in den eigentlichen angeregten Zustand stattfindet. Fleury et al. [51] und Lee et al. [138]

6 Die Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren

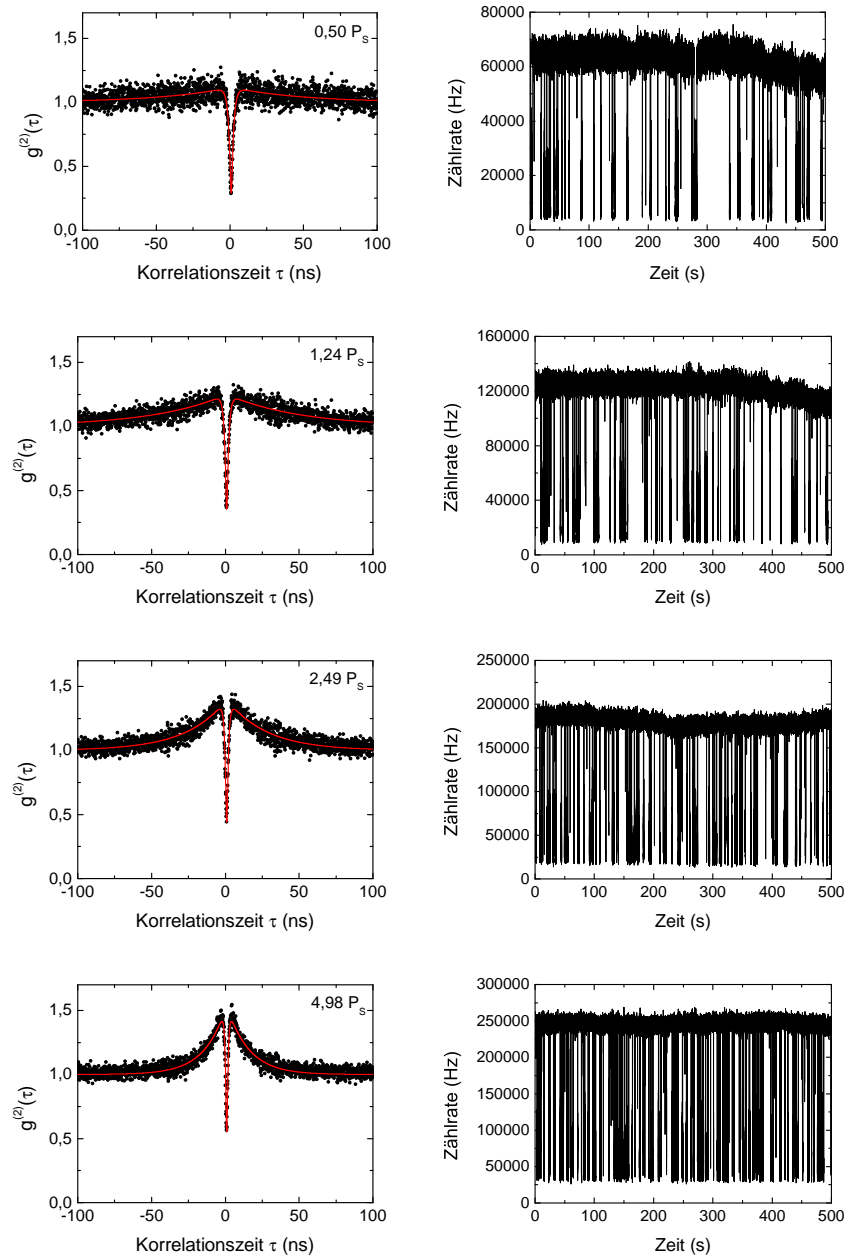


Abbildung 6.13: Links: Korrelationsmessungen an Emitter (4) bei verschiedenen Anregungsleistungen (angegeben in Einheiten der Sättigungsleistung). Die Fitkurven sind $g^{(2)}$ -Funktionen eines Dreiniveausystems gemäß Gl. 4.18. Der Untergrund wurde bei diesen Messungen durch einen zusätzlichen Parameter bei den Fits gemäß Gl. 4.15 berücksichtigt. Rechts: Zählrate über einen längeren Zeitraum bei gleicher Leistung (Zeitfenster: 10 ms). Man erkennt mit steigender Leistung ein schnelleres Blinken; zum Teil liegen Veränderungen der Maximalzählrate wegen leichter Drifts des Emitters im konfokalen Mikroskops vor.

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

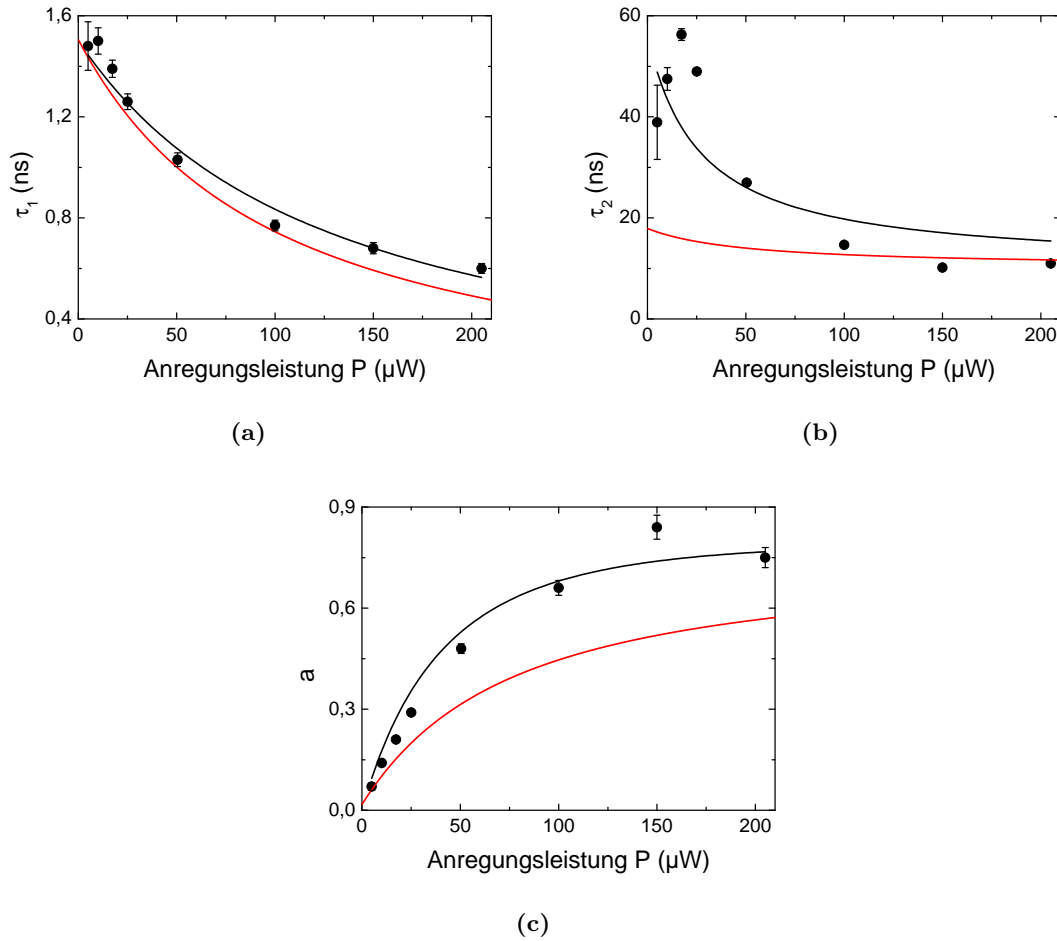


Abbildung 6.14: Die drei Fitparameter der $g^{(2)}$ -Messungen von Emitter (4) (Abb. 6.13) in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Rote Kurven: Dreiniveaumodell mit drei konstanten Raten und linearer Pumprate. Schwarze Kurven: Modell mit konstanten Raten r_{21} , r_{23} und r_{31} , einer linear von der Anregungsleistung abhängigen Pumprate r_{12} und einer sättigenden Deshelvingrate r_{32} . Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Standardfehlern aus den Fits der $g^{(2)}$ -Funktionen.

beschreiben denselben Vorgang auch für einzelne Terylenmoleküle in einer Festkörpermatrix. Das erweiterte Modell führt formal zu denselben Korrelationsfunktionen wie das bisherige Dreiniveausystem ohne Deshelving, die Definitionen der Parameter in der $g^{(2)}$ -Funktion unterscheiden sich jedoch von den vorherigen gemäß den Gleichungen 2.23.

Wird die neu hinzugefügte Deshelvingrate r_{32} jedoch durch einen einfachen linearen Zusammenhang zur Anregungsleistung beschrieben, wie es von Wu et al. in [49] auch für NE8-Zentren vorgeschlagen wird, so führt dies dazu, dass der Parameter

a für große Leistungen gegen 0 strebt. Da ein solches Verhalten bei dieser Messung nicht beobachtet wird ist es sinnvoll, für die Rate r_{32} ein Sättigungsverhalten gemäß Gleichung 2.30 anzunehmen und sie nach oben durch den Parameter $r_{32\infty}$ zu begrenzen. Eine solche Sättigung ist physikalisch sinnvoll, wenn man das neu eingeführte vierte Niveau als langlebig annimmt. Dieses Modell wird von Fleury et al. in [51] auch für einzelne Terylenmolekülen vorgeschlagen. Dort wird die lange Lebensdauer des vierten Niveaus damit erklärt, dass der Übergang von diesem Niveau in den angeregten Zustand spinverboten ist (es handelt sich um ein sog. *Intersystem-Crossing*). Diese Annahme einer nichtlinearen Sättigung hat zur Folge, dass a gegen einen Wert strebt, der größer als 0 ist, so wie es bei unserer Messung beobachtet wurde. Das modifizierte Modell liefert allerdings formal veränderte Grenzwerte für die Parameter der $g^{(2)}$ -Funktion, sie sind in den Gleichungen 2.31 angegeben. Aufgrund der zusätzlichen Rate $r_{32\infty}$ ist es notwendig, über das einfache Dreiniveausystem hinaus den Grenzwert von τ_2 für kleine Anregungsraten r_{12} zu bestimmen, um die beteiligten Raten zu berechnen. Bei der vorliegenden Messung ist

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_2 \approx 55 \text{ ns} ,$$

womit sich die Raten

$$r_{21} = 620 \text{ MHz} \quad , \quad r_{23} = 42 \text{ MHz} \quad , \quad r_{31} = 18 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad r_{32\infty} = 39 \text{ MHz}$$

ergeben. Da die Parameter σ und P_{32s} aus Gleichung 2.30 nicht mehr aus einer Sättigungsmessung gewonnen werden können (vgl. Kapitel 2.5 und 2.6), müssen sie durch Fits der Funktionen 2.23 an die Daten für τ_1 , τ_2 und a bestimmt werden:

$$\sigma = 0,0055 \frac{\text{GHz}}{\mu\text{W}} \quad \text{und} \quad P_{32s} = 200,2 \mu\text{W} .$$

Die Summe der „neuen“ Raten r_{31} und $r_{32\infty}$ entspricht also ungefähr der „alten“ Rate r_{31} aus dem einfachen Modell ohne Deshelving. Der Faktor σ , der die Anregungsleistung mit r_{12} verknüpft, wird im neuen Modell ungefähr halbiert, eine Tatsache, die durch die zusätzliche Möglichkeit des Übergangs vom Shelving- in den angeregten Zustand verursacht wird.

Zur Bestimmung der maximalen Photonenzählrate, die mit dem Emitter realisierbar ist, kann Gleichung 2.28 verwendet werden:

$$R_{\infty}^{\text{theor.}} = \frac{(r_{31} + r_{32\infty}) \cdot r_{21}}{r_{23} + r_{31} + r_{32\infty}} = 356 \text{ MHz} .$$

Um von diesem Wert zur maximalen gemessenen Zählrate zu gelangen, muss man zum einen allerdings die Nachweiseffizienz des Mikroskops η_S beachten, zum anderen muss man davon ausgehen, dass die sog. *Quanteneffizienz* η_Q kleiner als 1 ist. Diese Effizienz bringt zum Ausdruck, dass nicht alle Übergänge zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand strahlend ablaufen, sondern auch nichtstrahlende Übergänge möglich sind. Darum gilt für die gemessene Sättigungszählrate:

$$R_{\infty} = \eta_Q \cdot \eta_{\text{Det}} \cdot R_{\infty}^{\text{theor.}} . \quad (6.6)$$

Wie aus Gleichung 6.5 hervorgeht, lässt sich die Detektionseffizienz η_{Det} unseres konfokalen Aufbaus im Falle eines einzelnen Dipols auf einer Iridiumoberfläche mit Werten 3,6 und 8,8 % je nach Dipolorientierung abschätzen. Da beide Werte alleine nicht dazu ausreichen, die Abweichung der theoretischen Sättigungszahlrate um etwa einem Faktor 950 von der experimentell bestimmten Rate (377 kHz, siehe Gleichung 6.3) zu erklären, muss man davon ausgehen, dass die Quanteneffizienz η_{Q} kleiner als 1 ist. Im Falle der genannten Werte für η_{Det} liegt sie zwischen 1,2 und 2,9 %.

Eine genauere Abschätzung der Quanteneffizienz ist jedoch schwierig, da die Verläufe von τ_1 , τ_2 und a trotz des verbesserten Modells noch gewisse Abweichungen zu den Messdaten aufweisen, insbesondere im Fall von τ_2 (vgl. Abbildung 6.14b). Genauere Kenntnisse über die nichtstrahlenden Kanäle, die für eine geringe Quanteneffizienz verantwortlich sind, können aus den vorliegenden Messungen nicht gewonnen werden. Außerdem sei an dieser Stelle noch einmal auf das in Abschnitt 6.2.2 erwähnte Blinken hingewiesen: Die an dieser Stelle berechneten Werte beziehen sich nur auf den fluoreszierenden Zustand des Emitters, d. h. die Perioden mit ausbleibender Photonenemission wurden nicht berücksichtigt.

6.2.5 Untersuchung des Blinkens

Dieses Blinken soll nun genauer untersucht werden (vgl. dazu die rechte Spalte von Abbildung 6.13). Dabei fallen zunächst zwei Tatsachen auf: Das Blinken hat eine andere Charakteristik als dies bei Emitter (2) im Einkristall der Fall ist. Bei diesem hatte im Detektionsfenster 765 nm bis 775 nm ein Blinken zwischen drei Zählraten-niveaus stattgefunden (vgl. Abbildung 6.6). Im Gegensatz dazu existiert bei Emitter (4) lediglich ein Aus-Zustand (Untergrundlevel) und ein An-Zustand. Bei unseren Messungen war die Zählrate des An-Zustandes teilweise Veränderungen unterworfen, die durch Drifts der Probe im konfokalen Mikroskop verursacht wurden, deren Ursache u. a. bei Temperaturschwankungen im Labor liegt. Die zweite Auffälligkeit ist eine starke Abhängigkeit der Dynamik des Blinkens von der eingestrahlten Leistung: Bei höheren Intensitäten finden wesentlich häufiger Zählratensprünge statt und der Emitter befindet sich häufiger im Aus-Zustand, als es bei geringeren Intensitäten der Fall war. Dies ist ein Anhaltspunkt dafür, dass der Übergang in den nichtstrahlenden Zustand optisch induziert ist.

Genauere Aussagen über die dem Blinken zugrunde liegenden Prozesse können gemacht werden, wenn man die zeitliche Statistik des Blinkens betrachtet. Dazu werden Histogramme aufgestellt, in welche die Häufigkeiten $n(T)$ der verschiedenen Zeitdauern T der An- bzw. Aus-Perioden eingetragen werden. In der Literatur werden bei der Auswertung solcher Histogramme für verschiedene Systeme zwei grundsätzlich verschiedene Abhängigkeiten beobachtet: Bei einzelnen Ionen in Radiofrequenzfallen [139] oder einzelnen Molekülen in Festkörpermatrizen [140] beispielsweise lassen sich beide Histogramme $n_{\text{an}}(T)$ und $n_{\text{aus}}(T)$ durch einfache exponentielle Zusammenhänge gemäß $n(T) \propto e^{-T/\tau}$ beschreiben. Diese Gesetzmäßigkeit kann bei diesen Systemen als das Ergebnis von Quantensprüngen in einen metastabilen Zustand und aus diesem heraus interpretiert werden. Eine solche exponentielle Abhängigkeit wird

jedoch auch bei Si-Quantenpunkten in einer SiO₂-Schale in beobachtet [141], wo das Blinken mit der Existenz einer Oberflächenfalle erklärt wird, in der Ladungen „gefangen“ werden können. Dies führt zu einem Aussetzen der Photonenemission, bis die gefangene Ladung wieder rekombiniert. Die Systeme, deren Blinkstatistik sich durch die angesprochene Funktion beschreiben lassen, besitzen also die Gemeinsamkeit, dass sich die Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand mit einem einzigen Übergangspfad beschreiben lassen. Im Gegensatz dazu wurde bei CdSe- [142] und CdS-Quantenpunkten [143] ein Verhalten nachgewiesen, das einem Potenzgesetz gemäß $n(T) \propto T^{-\alpha}$ genügt. Diese Abhängigkeit wiederum wird damit begründet, dass bei den betrachteten Nanopartikeln nicht ein einzelner Fallenzustand, sondern eine Vielzahl solcher Zustände vorhanden ist [142]. Aus der zugehörigen kontinuierlichen Verteilung exponentieller Abhängigkeiten ergeben sich insgesamt Verteilungen der An- und Aus-Zeiten, die dem angesprochenen Potenzgesetz genügen [144].

Dementsprechende Untersuchungen können mit dem hier beschriebenen blinkenden Ni/Si-Farbzentrum ebenfalls durchgeführt werden, indem man die Histogramme mit den Häufigkeiten der einzelnen An- und Aus-Zeiten aus den zeitlichen Verläufen der Zählraten berechnet. Auf diese Weise erhielten wir acht Histogramme für Anregungsintensitäten von 1,6 kW/cm² bis 64 kW/cm²; in Abbildung 6.15 sind jeweils zwei davon halblogarithmisch dargestellt. Bei der Betrachtung dieser Histogramme wird deutlich, dass sie sich am besten durch exponentielle Zusammenhänge beschreiben lassen: Die in der Abbildung eingezeichneten Kurven entsprechen Funktionen der Form

$$n_{\text{an,aus}}(T) = A_{\text{an,aus}} \cdot e^{-T/\tau_{\text{an,aus}}},$$

dabei wurden A_{an} und τ_{an} bzw. A_{aus} und τ_{aus} als Fitparameter benutzt. Es ist auffällig, dass die Aus-Zeiten generell wesentlich kürzer sind als die An-Zeiten. Außerdem ändert sich der Parameter τ_{an} stark mit der Anregungsintensität während dies für τ_{aus} nur in wesentlich geringerem Maße der Fall ist. So unterscheiden sich die Parameter τ_{an} bei den beiden in Abbildung 6.15a gezeigten Kurven um mehr als 170 %, während sich bei den entsprechenden Verläufen von τ_{aus} in Abbildung 6.15b lediglich eine Änderung um ca. 7 % zeigt. Diese unterschiedlichen Intensitätsabhängigkeiten der beiden Parameter τ zeigen, dass der Übergang vom strahlenden in den nichtstrahlenden Zustand optisch induziert ist, während der umgekehrte Weg unabhängig von der Anregung ist. Die Änderung von τ_{an} mit der Anregungsintensität wird in dem in Abbildung 6.15a zusätzlich eingefügten Graph deutlich. Darüber hinaus zeigt die Möglichkeit der Beschreibung der Histogramme durch einfache Exponentialfunktionen in Bezug auf die oben aufgeführten Referenzen, dass die Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand über einen einzigen Anregungs- bzw. Relaxationspfad beschrieben werden können [141]. Das gleiche Verhalten wurde auch schon von Bradac et al. im Falle einzelner NV-Zentren in Nanokristallen beobachtet [145].

Der Erklärung des Blinkens in dieser Referenz liegt die Vorstellung zu Grunde, dass die Absorption und Emission eines Photons generell über die Bildung und Rekombination eines Exzitons abläuft. Im Falle eines Farbzentrums ist dieses Exziton in einem geringen Abstandes von weniger als 1 nm um das einzelne Zentrum herum

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

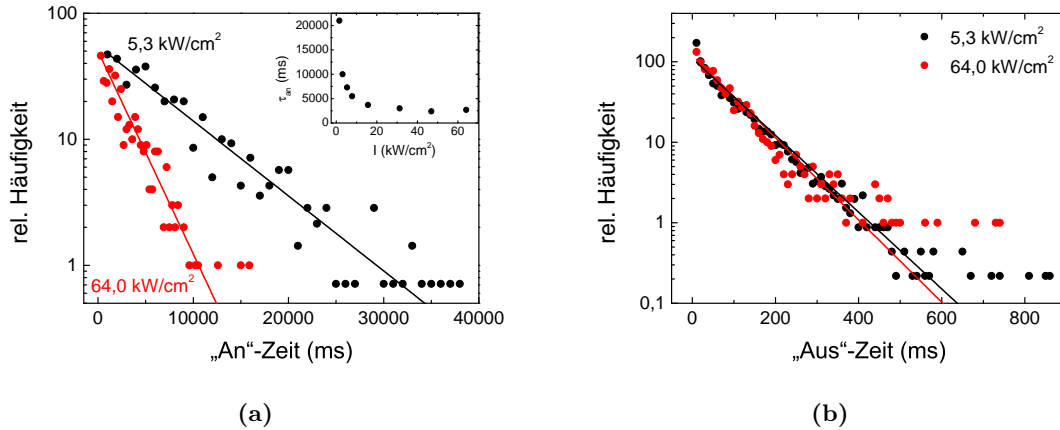


Abbildung 6.15: Histogramme der Verteilung der An- und Aus-Zeiten für zwei verschiedene Leistungen kontinuierlicher Anregung bei 671 nm mit entsprechenden Fits gemäß $n(T) \propto e^{-T/\tau}$. **(a)** Die Histogramme der An-Zeiten zeigen eine starke Abhängigkeit von der Anregungsleistung, die beiden Parameter τ_{an} betragen 7300 ms und 2700 ms. Eingefügter Graph: Änderung von τ_{an} mit der Anregungsintensität. **(b)** Bei den Aus-Zeiten wird dagegen deutlich, dass diese erstens wesentlich kürzer sind, zweitens ist die Variation des Parameters τ_{aus} wesentlich geringer. Für die beiden gezeigten Beispiele wurden Werte von 91 ms und 85 ms ermittelt.

lokalisiert. Bei einem zu geringen Abstand zur Oberfläche des Nanokristalls kann das Elektron des Exzitons von einer Oberflächenfalle eingefangen werden, die nach Referenz [145] auf Verwerfungen, Verunreinigungen oder ungesättigte Kohlenstoffbindungen an der Diamantoberfläche zurückzuführen ist. Solange das Elektron gefangen ist, kann das Exziton nicht rekombinieren und damit keine Fluoreszenz stattfinden – das Farbzentrum befindet sich also im Aus-Zustand. Es kann erst wieder zur Fluoreszenz kommen, wenn das Elektron aus dem Fallenzustand befreit ist und wieder eine Rekombination möglich ist – dies entspricht dem An-Zustand. Diese Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand führen letztendlich zum Blinken. Die Abwesenheit des Blinkens bei manchen der von Bradac et al. beobachteten Farbzentren kann damit erklärt werden, dass bei diesen der Abstand zur Oberfläche des Nanodiamanten ausreichend groß ist, um eine Wechselwirkung mit einem Fallenzustand zu verhindern. Wie im nächsten Abschnitt deutlich wird, existieren in unserem Fall ebenfalls Farbzentren in Nanokristallen, die kein Blinken zeigen, was darauf schließen lässt, dass das für die NV-Zentren vorgestellte Modell auch für die Ni/Si-Zentren in Frage kommt.

6.2.6 Charakterisierung eines weiteren Ni/Si-Zentrums

Ein weiteres einzelnes Ni/Si-Zentrum, im folgenden „Emitter (5)“ genannt, wurde in einem Bereich geringerer Untergrundfluoreszenz über dem Tropfen aus Abbildung 6.8

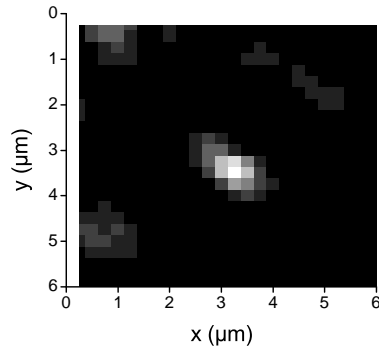


Abbildung 6.16: Konfokaler Scan über Emitter (5) im spektralen Fenster 765 nm bis 775 nm. Dieser wurde in einem Bereich geringerer Untergrundfluoreszenz über dem Tropfen aus Abbildung 6.8 gefunden. Auch hier liegt eine leichte Asymmetrie aufgrund von Abbildungsfehlern vor. Die maximale Halbwertsbreite des Emitters im Scan beträgt etwa 0,75 μm .

gefunden: In Abbildung 6.16 ist der zugehörige laterale Scan im spektralen Bereich 765 nm bis 775 nm gezeigt.

Polarisationsabhängige Messungen zeigten auch hier sowohl bei Drehung der Anregungspolarisation als auch bei der des Analysators im Nachweisstrahlengang die erwartete Periodizität von 180° . Wie Abbildung 6.17 zeigt, beträgt der aus dem Fit gewonnene Kontrast bei der ersten Messung allerdings lediglich $55 \pm 2\%$, erneut ein klares Zeichen für einen zweiten Absorptionsdipol. Da in Nanokristallen jede Orientierung eines Farbzentrens zur optischen Achse eingenommen werden kann, sind so große Unterschiede zur entsprechenden Messung an Emitter (4) durchaus plausibel. Der Kontrast in der Emission liegt jedoch bei $76 \pm 2\%$, ein Wert, der zwar etwa im Bereich des Wertes von Emitter (4) liegt, jedoch überraschender Weise größer als der in der Anregung ist. Eine Veränderung der Dipolcharakteristik von der Absorption zur Emission wird jedoch auch bei Cr-Zentren in Einkristallen beobachtet: Bei diesen Emittlern wird eine Verkippung des Emissionsdipols verglichen mit dem Absorptionsdipol mit einer Ladungsumverteilung bei der Absorption begründet [39]. Geht man davon aus, dass einer der beiden Dipole von dem hier untersuchten Emitter (5) bei der Absorption verkippt wird, so ist damit ein veränderter Kontrast in der Emission zu erklären.

Auch das Emissionsspektrum von Emitter (5) zeigt Unterschiede zu dem von Emitter (4). So liegt das Maximum der Emission bei 767,7 nm und die Linie zeigt eine Lorentz-Halbwertsbreite von lediglich 2,3 nm (siehe Abbildung 6.18a). Diese geringere Linienbreite spricht für eine geringere Kopplung von Emitter (5) an seine Umgebung und legt nahe, dass die Emissionsparameter stark von den Eigenschaften des entsprechenden Diamantanokristalls oder der genauen Position des Farbzentrens in demselben abhängen.

Das Sättigungsverhalten ist gegenüber dem von Emitter (4) ebenfalls verändert: Die Sättigungszahlrate beträgt 913 ± 69 kHz und ist damit um einen Faktor 2,4 höher;

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

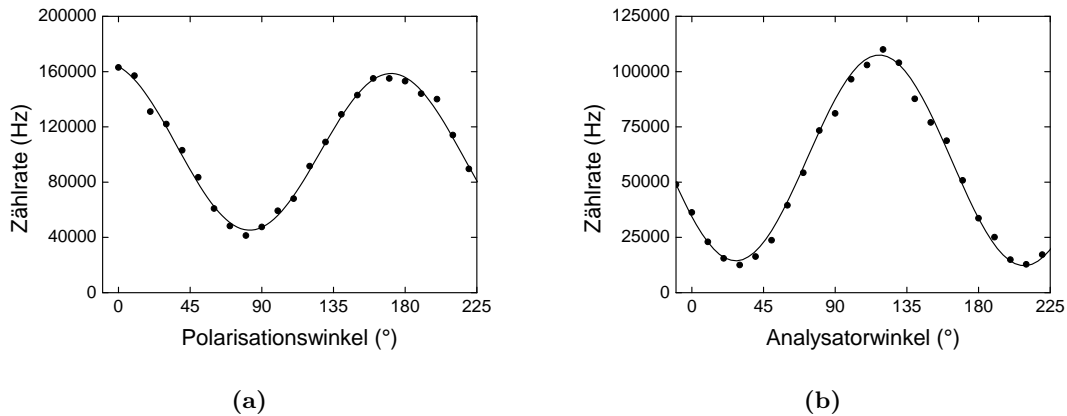


Abbildung 6.17: (a) Photonenzählrate von Emitter (5) in Abhängigkeit von der Polarisation des Anregungslichtes. Der gemessene Kontrast beträgt $55 \pm 2\%$. (b) Zählrate in Abhängigkeit von der Stellung des Analysators im Nachweissstrahlengang. Der Kontrast entspricht $76 \pm 2\%$. Der Untergrund wurde für beide Messungen aus der Sättigungsmessung bestimmt.

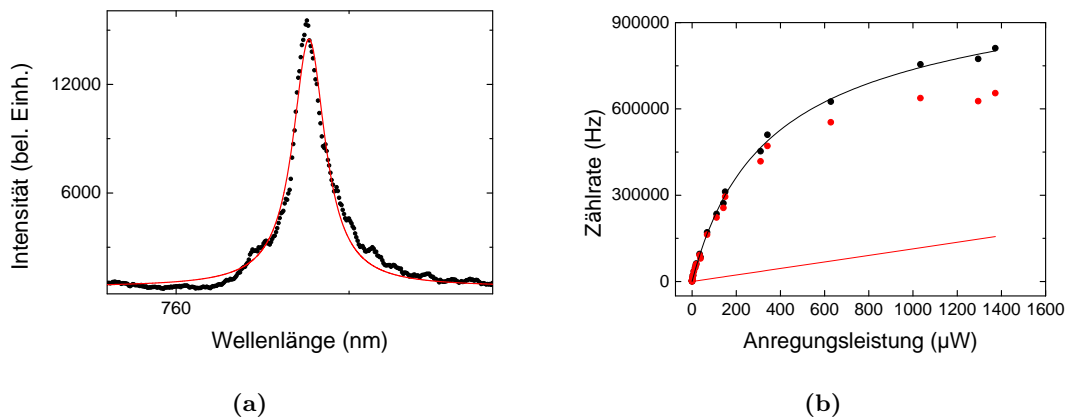


Abbildung 6.18: (a) Emissionsspektrum von Emitter (5). Die Zentralwellenlänge liegt bei 767,7 nm, seine Halbwertsbreite im Lorentzfit beträgt 2,3 nm. (b) Sättigungsmessung an Emitter (5). Die Messwerte (schwarze Punkte) wurden mit einer Sättigungskurve inklusive eines linearen Untergrundes gefittet. Die rote Kurve entspricht dem daraus extrahierten Untergrund, die roten Punkte den korrigierten Messwerten. Die Sättigungsparameter sind $R_\infty = 913 \pm 69 \text{ kHz}$ und $I_S = 101 \pm 10 \text{ kW/cm}^2$.

6 Die Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren

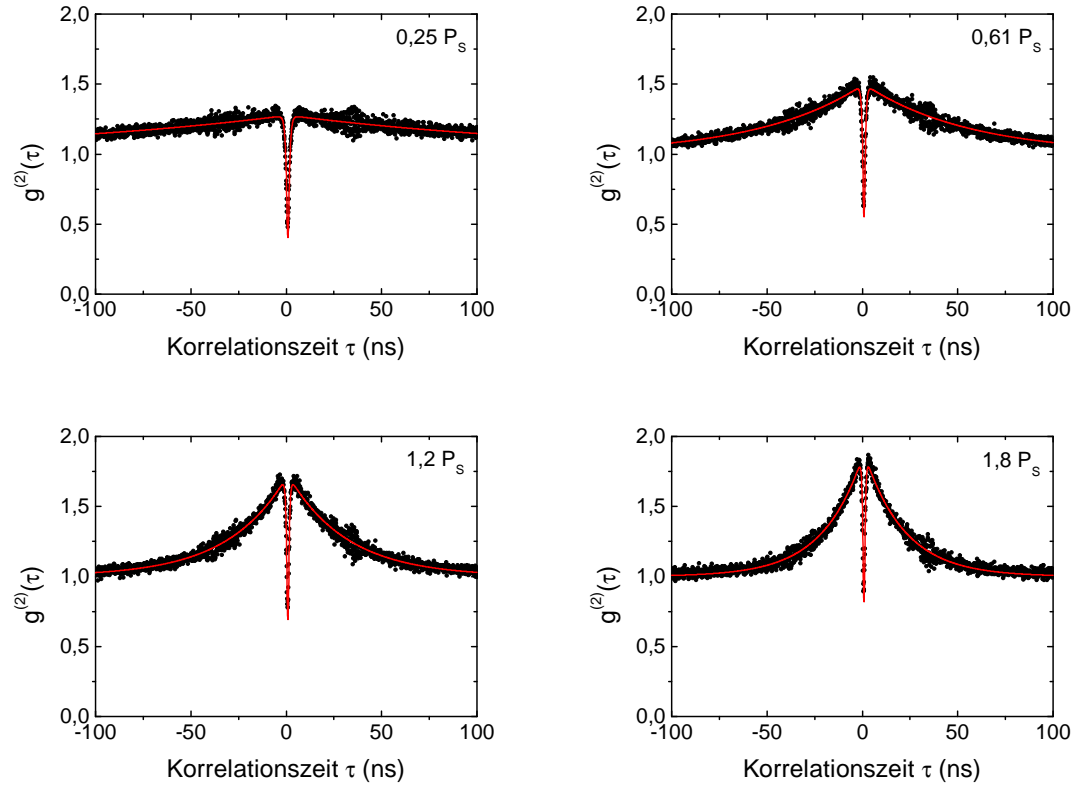


Abbildung 6.19: Korrelationsmessungen an Emitter (5) bei verschiedenen Leistungen kontinuierlicher Anregung mit 671 nm, die in den jeweiligen Graphen in Einheiten der Sättigungsleistung angegeben ist. Die Fitkurven sind die eines Dreiniveausystems gemäß Gleichung 4.18 und enthalten den Untergrund als Parameter gemäß Gleichung 4.15.

die Sättigungsintensität liegt mit $101 \pm 10 \text{ kW/cm}^2$ einen Faktor 15,8 über der von Emitter (4). Zur Erklärung der Zunahme dieser Parameter sei auf die Diskussion in Kapitel 6.2.3 verwiesen. Im Gegensatz zu Emitter (4) war hier auch bei längerer Beobachtung der Zählrate kein Blinken feststellbar. Da wir, wie bei Emitter (4) diskutiert, Ladungsfuktuationen für ein eventuelles Blinken verantwortlich machen, ist dies ein weiteres Indiz dafür, dass sich Emitter (5) in einer größeren Entfernung zu der Oberfläche des betreffenden Nanodiamanten befindet.

Korrelationsmessungen bei verschiedenen Leistungen kontinuierlicher Anregung bei 671 nm sind in Abbildung 6.19 gezeigt. Auch hier wird das lokale Maximum mit steigender Anregungsleistung stärker, allerdings ist das Verhalten schon bei geringeren Anregungsleistungen (verglichen mit der Sättigungsleistung) ausgeprägter, als dies für Emitter (4) der Fall war. Zum Fitten wurde die $g^{(2)}$ -Funktion eines Dreiniveausystems verwendet, der eingesetzte Untergrund wurde aus der Sättigungsmessung gewonnen. Betrachtet man die Fitparameter in Abhängigkeit von der Anregungsleis-

6.2 Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten auf Iridium bei Raumtemperatur

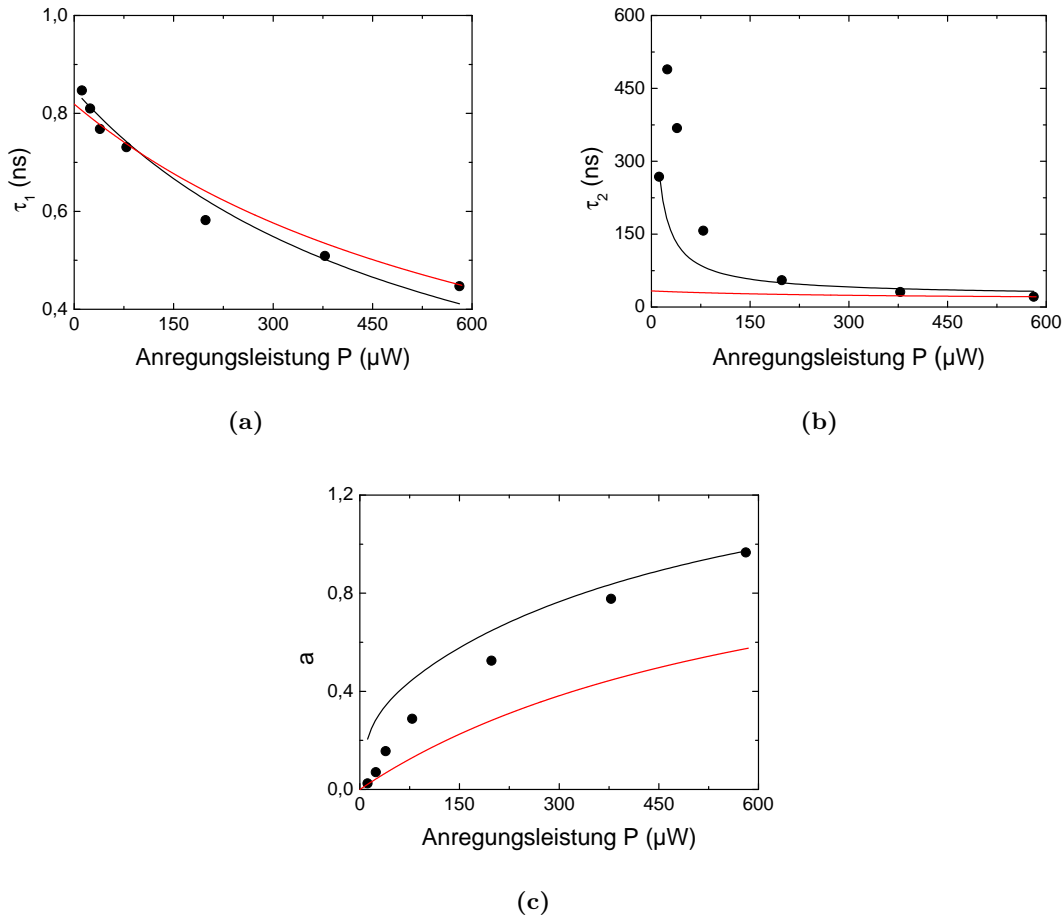


Abbildung 6.20: Die Fitparameter der $g^{(2)}$ -Messungen von Emitter (4) (Abb. 6.13) in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Rote Kurven: Dreiniveaumodell mit drei konstanten Raten und linearer Pumprate. Schwarze Kurven: Modell mit drei konstanten Raten, linearer Pumprate und sättigendem Deshelling.

tung, so zeigen sie zwar den erwarteten Verlauf, man erkennt jedoch in Abbildung 6.20 auch, dass die Beschreibung des Emitters durch die bisher vorgestellten Modelle problematisch ist ¹:

Bei Verwendung des einfacheren Modells mit drei konstanten Raten zuzüglich zur Pumprate zeigt sich qualitativ eine ähnliche Abweichung wie bei Emitter (4). Das erweiterte Modell mit sättigendem Deshelling bringt zwar eine Verbesserung, insbesondere bei den Kurven von τ_2 (Abb. 6.20b) und a (Abb. 6.20c) sind die Abweichun-

¹Aufgrund numerischer Probleme mussten wir die dieser Abbildung zugrunde liegenden Fits der $g^{(2)}$ -Funktionen mit Hilfe eines in die Software MATLAB implementierten Levenberg-Marquardt-Algorithmus durchführen. Da dieser nicht die Möglichkeit der simultanen Berechnung der Standardfehler der Fitparameter bot, sind in dieser Abbildung keine Fehlerbalken für die Werte von τ_1 , τ_2 und a eingezeichnet.

gen von den Stützstellen jedoch im Vergleich zu Emitter (4) immer noch recht groß. Für eine bessere Beschreibung der gemessenen Daten wäre also eine erneute Erweiterung des Modells notwendig. Zum einen wird der nichtresonante Anregungsprozess mit 671 nm durch den bisher angenommenen linearen Zusammenhang zwischen der Pumpleistung P und der Pumprate r_{12} möglicherweise nur unvollständig beschrieben: So muss man sich den gesamten Anregungsprozess vielmehr als eine Anregung in vibronische Zustände oder in das Leitungsband des Diamanten vorstellen, auf die eine strahlungslose Relaxation in den angeregten Zustand folgt. Da diese Relaxation auch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsrate erfolgt, ist es sinnvoll, auch für den Anregungsprozess ein Sättigungsverhalten anzunehmen. Es zeigte sich jedoch, dass diese Erweiterung zu ähnlichen Abweichungen in den Fits für τ_1 , τ_2 und a führte wie ein linearer Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und Pumprate. Eine weitere sinnvolle Erweiterung des Modells ist der explizite Einbau des vierten Niveaus, das zur vollständigen Beschreibung des Deshelvings erforderlich ist. Diese Erweiterung führt jedoch auf ein Ratengleichungssystem, das nicht mehr analytisch lösbar ist, was die Bestimmung der einzelnen Raten dieses Modells verhindert.

Darum stellen wir die Lösungen für das Modell mit drei Niveaus und sättigendem Deshelving vor, obwohl die resultierenden Fits (s. Abbildung 6.20) sehr fehlerbehaftet sind. Wir verwendeten dafür die Grenzwerte

$$\begin{array}{ll} \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_1 \approx 0,85 \text{ ns} & \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} a \approx 1,55 \\ \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \tau_2 \approx 700 \text{ ns} & \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \tau_2 \approx 22 \text{ ns} . \end{array}$$

Bereits ihre Bestimmung ist problematisch, da insbesondere für τ_2 und a starke Extrapolationen notwendig sind. Das Ergebnis sind die Raten

$$r_{21} = 1150 \text{ MHz} \quad , \quad r_{23} = 29 \text{ MHz} \quad , \quad r_{31} = 1,4 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad r_{32\infty} = 17 \text{ MHz} .$$

Die besten Übereinstimmungen der theoretischen Kurven aus den Gleichungen 2.23 mit den Leistungsabhängigkeiten von τ_1 , τ_2 und a ergeben sich für Werte

$$\sigma = 0,00085 / (\mu\text{W s}) \quad \text{und} \quad P_{32s} = 300 \mu\text{W} .$$

Die ausgerechneten Raten ergeben eine theoretische maximale Photonenzählrate von 446 MHz. Unter Berücksichtigung der Nachweiseffizienz zwischen 3,6 % und 8,8 % aus dem letzten Kapitel ergibt sich aus dem gemessenen Wert von 913 kHz nach Gleichung 6.6 eine maximale Quanteneffizienz zwischen 2,3 und 5,7 % als grobe Abschätzung .

6.3 Die gepulste Anregung einzelner Ni/Si-Zentren

Aufgrund der konstanten Photonenzählrate von Emitter (5) war mit diesem Farbzentrum getriggerte Erzeugung einzelner Photonen möglich. Diese wurde mit dem in Kapitel 4.1 angesprochenen gepulsten Ti:Saphir-Laser bei einer Zentralwellenlänge von 705 nm realisiert. Die gemessenen Korrelationshistogramme bei verschiedenen

mittleren Leistungen ergaben alle qualitativ den Verlauf der in Abbildung 6.21 dargestellten Messung: In einem zeitlichen Abstand von $T_{\text{Rep.}} = 12,5 \text{ ns}$, der der inversen Repetitionsrate des Lasers (80 MHz) entspricht, sind Peaks zu erkennen. Diese werden dadurch verursacht, dass die einzelnen Pulse des Lasers jeweils zu einer Anregung des Farbzentrums führen, sodass die Zeitpunkte der Photonenemission mit den Pulsen des Lasers korrelieren. Der Sub-Poisson-Charakter des emittierten Lichtes wird dadurch bewiesen, dass der Peak bei einer Korrelationszeit von $\tau = 0$ wesentlich schwächer ist.

Als Normierungsfaktor des Histogramms $C(\tau)$ einer derartigen gepulsten Messung betrachtet man den Flächeninhalt der Peaks. Dieser wird auf den Flächeninhalt eines Peaks normiert, der sich bei einer analogen Messung einer gepulsten Poissonschen Lichtquelle ergeben würde. Die Gesamtzahl der Zählereignisse in einem solchen Puls ergibt sich analog zu Gleichung 4.14 als

$$\dot{N}_1 \cdot \dot{N}_2 \cdot T_{\text{Rep.}} \cdot T_M.$$

Dabei entspricht T_M erneut der gesamten Messzeit, während \dot{N}_1 und \dot{N}_2 die *durchschnittlichen* Zählraten auf beiden Detektoren repräsentieren. Zur Berechnung der Fläche eines solchen Peaks muss man außerdem die Bingröße w des Histogramms $C(\tau)$ beachten, womit sich für das normierte Histogramm $c(\tau)$

$$c(\tau) = \frac{C(\tau)}{\dot{N}_1 \cdot \dot{N}_2 \cdot T_{\text{Rep.}} \cdot T_M \cdot w}$$

ergibt.

Die Anzahl der Korrelationsereignisse pro Histogrammeintrag $C(\tau)$, die auf die Dunkelzählraten der APDs ($\dot{N}_{D1} = 100 \text{ Hz}$ bzw. $\dot{N}_{D2} = 200 \text{ Hz}$) zurückzuführen sind, entspricht

$$C_D(\tau) = (\dot{N}_1 \dot{N}_{D2} + \dot{N}_2 \dot{N}_{D1} - \dot{N}_{D1} \dot{N}_{D2}) \cdot T_M \cdot w$$

mit der Bin-Größe w und der gesamten Messdauer T_M (vgl. Anhang D). Für die nichtnormierten Histogramme der Korrelationsmessungen unter gepulster Anregung erhält man nach Einsetzen der Parameter der jeweiligen Messung einen mittleren Untergrundbeitrag von lediglich 5×10^{-4} pro Histogrammeintrag. Eine Berücksichtigung des Untergrundes aufgrund der Dunkelzählraten der APDs ist daher nicht notwendig.

6.3.1 Die Lebensdauer des angeregten Zustandes

Die Form der Peaks in dem Histogramm $c(\tau)$ ist durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes gegeben: Liegt beispielsweise bei einer Korrelationszeit $\tau = \tau_0$ das Maximum eines Peaks, so besitzt auch die Wahrscheinlichkeit einer Photonen-Detektion und damit die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes bei dieser Zeit ein Maximum $p(\tau_0)$. Geht man nun von einer Lebensdauer τ_{exc} des angeregten Zustandes aus, so gilt für die Wahrscheinlichkeit einer Photonendetektion

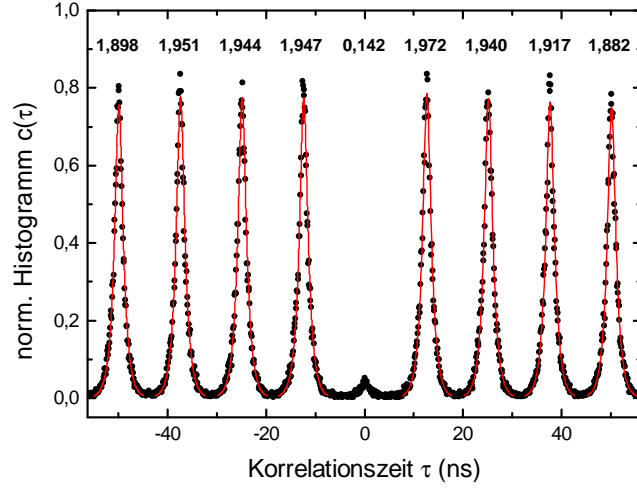


Abbildung 6.21: Korrelationsmessung bei Anregung mit 100 fs-Laserpulsen mit einer Zentralwellenlänge von 705 nm. Die mittlere Anregungsleistung betrug $79 \mu\text{W}$, was einer Energie von $0,99 \text{ pJ}$ pro Puls entspricht. Zur Normierung des Histogramms wurde bei der Flächenberechnung eine Zeiteinheit zu Grunde gelegt, die der Bingröße ($0,1 \text{ ns}$) entspricht. Die Werte über den Peaks entsprechen den Flächen der Peaks: Im Falle von $\tau = 0$ wurde diese Fläche direkt aus den Histogrammeinträgen gewonnen, während in den übrigen Fällen über die Fitfunktionen integriert wurde.

$p(\tau)$ zu einem anderen Zeitpunkt:

$$p(\tau) = p(\tau_0) \cdot e^{-|\tau - \tau_0|/\tau_{\text{exc}}} .$$

Dies gilt allerdings nur dann, wenn $|\tau - \tau_0|$ verglichen mit dem Abstand zweier benachbarter Peaks ausreichend klein ist, so dass die Histogrammwerte nicht wieder zum nächsten Peak hin ansteigen. Um diese Funktion zum Fitten der Peaks zu verwenden, muss auch hier der Jitter des HBT-Aufbaus berücksichtigt werden (siehe Kapitel 4.3.2, insbes. Gleichung 4.18). D. h. man verwendet zum Fitten die Faltung

$$p_{\text{Fit}}(\tau) = \int p(\tau') \cdot \frac{1}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2(\tau - \tau')^2/w^2} d\tau' ,$$

mit $w = 708 \text{ ps}$, sowie mit τ_{exc} und $p(\tau_0)$ als Fitparameter. Auf diese Weise gewinnt man aus den Peaks die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Es stellt sich heraus, dass sie unabhängig von der Anregungsleistung ist und

$$\tau_{\text{exc, gepulst}} = 0,96 \pm 0,014 \text{ ns} \quad (6.7)$$

beträgt. Wir vergleichen diesen Wert nun mit den Ergebnissen der Messungen unter kontinuierlicher Anregung aus Abschnitt 6.2.6: Mit den dort gewonnenen Raten eines Dreiniveausystems mit Deshelling kann man für die Lebensdauer des angeregten

Zustands folgende Abschätzung machen:

$$\tau_{\text{exc,kont.}} \leq \frac{1}{r_{21} + r_{23}} = 0,85 \text{ ns}.$$

Die beiden Werte liegen etwa in derselben Größenordnung, was zeigt, dass das untersuchte Ni/Si-Farbzentrum im Ansatz durch das Modell eines Dreiniveausystems mit sättigendem Deshelving richtig beschrieben wird.

6.3.2 Die Effizienz der Emission einzelner Photonen

Bei allen durchgeführten Korrelationsmessungen zeigen sich in den Histogrammen Peaks bei Korrelationszeiten von $\tau = 0$. Diese sind zwar wesentlich schwächer als die übrigen, zeigen jedoch, dass eine (wenn auch geringe) Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Emission mehrerer Photonen nach einem Anregungspuls besteht. Eine Ursache ist beispielsweise fluoreszenter Untergrund aus dem Nanodiamanten. Für eine Abschätzung dieser Wahrscheinlichkeit kann man die Flächen der Korrelationspeaks vergleichen: Je kleiner die Fläche des Peaks bei $\tau = 0$ verglichen mit derjenigen der übrigen Peaks ist, desto kleiner ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Emission *mehrerer* Photonen als Reaktion auf *einen* Anregungspuls. Im optimalen Fall ist also das Verhältnis der Flächen dieser Peaks minimal; dies entspricht einem minimalen Signal/Untergrund-Verhältnis.

Dieses Optimum kann über die Variation der Anregungsleistung und die Bestimmung der Fläche des Peaks bei $\tau = 0$ in den *normierten* Korrelationshistogrammen gefunden werden. Zu diesem Zweck führten wir Messungen bei fünf verschiedenen mittleren Leistungen zwischen 27 μW und 240 μW durch. Ab einer Leistung von 79 μW beginnt die Fläche des Peaks stark anzusteigen, was zeigt, dass die Sättigung in der Emission des Farbzentrums einsetzt, während der Untergrund weiter ansteigt. Aus diesem Grund betrachten wir die Leistung von 79 μW als optimal für die Einzelphotonenemission; sie entspricht einer Energie von 0,99 pJ pro Puls.

Das zugehörige normierte Korrelationshistogramm ist in Abbildung 6.21 gezeigt. Dort sind auch die Flächen der Peaks eingetragen, die sich aus der Integration über die Fitfunktionen ergeben. Die Fläche des Peaks bei $\tau = 0$ beträgt 0,142 und wurde direkt aus den Messwerten gewonnen. Wenn also eine Photonenemission stattfindet, handelt es sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 85,8 % um genau ein einzelnes Photon. Zusammen mit der gemessenen Zählrate von $R = 90,4 \text{ kHz}$ und der Detektionseffizienz η_{Det} ergibt dies eine Effizienz von

$$\eta_1 = \frac{R \cdot T_{\text{Rep.}}}{\eta_{\text{Det}}} \cdot 0,858 \quad (6.8)$$

für die Erzeugung eines einzelnen Photons mit einem einzigen Laserpuls. Unter der Annahme, dass der entsprechende elektrische Dipol senkrecht zur optischen Achse orientiert ist (d. h. $\eta_{\text{Det}} = 8,8 \%$) ergibt dies eine Effizienz von $\eta_1 = 1,1 \%$; im Falle eines parallel orientierten Dipols ($\eta_{\text{Det}} = 3,6 \%$) ist $\eta_1 = 2,7 \%$. Für die Erzeugung von zwei oder mehr Photonen mit einem einzigen Anregungspuls erhält man entsprechend Werte von $\eta_{\geq 2} = 0,18 \%$ bzw. $\eta_{\geq 2} = 0,45 \%$.

6.3.3 Die Dynamik bei der gepulsten Anregung

Bestimmung der Quanteneffizienz

Betrachtet man die Peaks bei einer Korrelationszeit $\tau \neq 0$, so stellt man fest, dass diese eine Fläche aufweisen, die größer als 1 ist (vgl. Abbildung 6.21). Sie nimmt mit größer werdender Korrelationszeit ab, bis sie den Wert von 1 schließlich erreicht. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.22 für verschiedene mittlere Anregungsleistungen gezeigt und ist eine Folge des Shelvingzustandes. Zur theoretischen Beschreibung kann man ein Modell verwenden, dass von Santori et al. zur Beschreibung der gepulsten Anregung eines InAs-Quantenpunktes in einer GaAs-Matrix [146] vorgeschlagen, und sowohl im Zusammenhang mit NV-Zentren [147] als auch mit NE8-Zentren [43] angewandt wurde. Sein Prinzip ähnelt stark der Beschreibung des Blinkens aus den Kapiteln 6.1.1 und 6.2.5, allerdings laufen die Prozesse auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala ab: Demnach kann das System, so lange es sich im Shelvingzustand befindet, nicht fluoreszieren und befindet sich gewissermaßen in einem Aus-Zustand. Durchläuft es hingegen Zyklen zwischen Grund- und angeregtem Zustand, so kann diese Situation als An-Zustand bezeichnet werden. Die Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen können durch ein Ratengleichungssystem ausgedrückt werden:

$$\dot{\rho}_{\text{an}} = -\rho_{\text{an}} \cdot \frac{1}{T_{\text{an}}} + \rho_{\text{aus}} \cdot \frac{1}{T_{\text{aus}}} \quad (6.9)$$

$$\dot{\rho}_{\text{aus}} = -\rho_{\text{aus}} \cdot \frac{1}{T_{\text{aus}}} + \rho_{\text{an}} \cdot \frac{1}{T_{\text{an}}} \quad (6.10)$$

Dabei bezeichnen $\rho_{\text{an/aus}}$ die Besetzungswahrscheinlichkeiten des entsprechenden Zustandes und $T_{\text{an/aus}}$ die mittleren Zeiten, die sich das System darin befindet.

Diese Zeiten können nach Brouri et al. [148] und Wu et al. [149] auch mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsraten r_{ij} für die Übergänge in dem zu Grunde liegenden Niveauschema ausgedrückt werden. Wir verwenden im folgenden das Dreiniveauschema mit sättigendem Deshelving mit den im Gleichungssystem enthaltenen 2.22 Raten. Zunächst nimmt man an, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Laserpuls die Anregung des Dreiniveausystems aus dem Grund- in den angeregten Zustand zur Folge hat, durch

$$\rho_{\text{Anr.}} = 1 - e^{-P \cdot \sigma_{\text{Puls}} \cdot w_{\text{Puls}}}$$

gegeben ist. Dabei entspricht P der mittleren Anregungsleistung und w_{Puls} der Breite der Laserpulse; σ_{Puls} ist ein Proportionalitätsfaktor zwischen der Anregungsleistung und der tatsächlichen Übergangsraten. Als nächsten Schritt berechnet man aus $\rho_{\text{Anr.}}$ die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Besetzung des Shelvingzustandes nach einem Anregungspuls. Diese entspricht dem Produkt von $\rho_{\text{Anr.}}$ mit der Wahrscheinlichkeit eines Übergangs vom angeregten Zustand in den Shelvingzustand:

$$\rho_{\text{Shelv.}} = (1 - e^{-P \sigma_{\text{Puls}} w_{\text{Puls}}}) \cdot \frac{r_{23}}{r_{21} + r_{23}}.$$

Befindet sich das System anfangs im An-Zustand, so geht es also im Mittel bei jedem $(\rho_{\text{Shelv.}})^{-1}$ -ten Anregungspuls in den Shelvingzustand über. Die mittlere Zeit, die

6.3 Die gepulste Anregung einzelner Ni/Si-Zentren

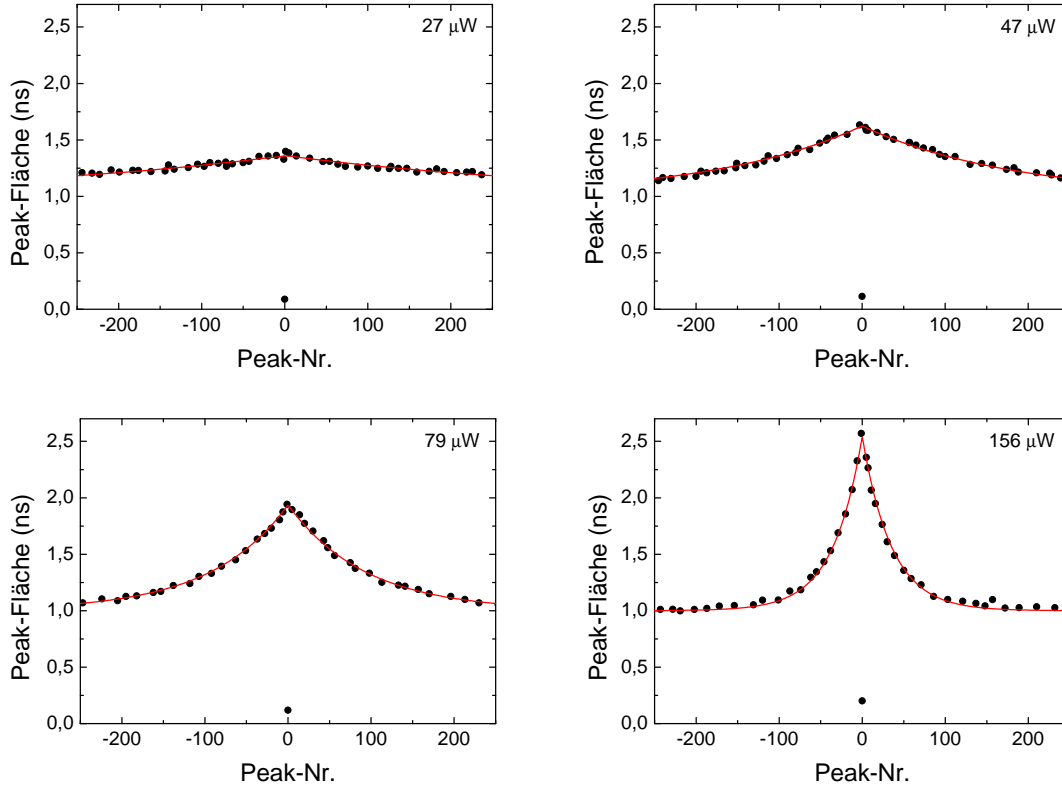


Abbildung 6.22: Fläche der Korrelationspeaks aufgetragen gegen die Nummer des entsprechenden Peaks bei verschiedenen mittleren Anregungsleistungen. Dabei entspricht die Nr. 0 dem Peak bei $\tau = 0$. Die Fit-Kurven entsprechen Funktion gemäß Gleichung 6.13.

zwischen zweien dieser Pulse vergeht, entspricht also der mittleren Zeit, die sich das System im An-Zustand befindet:

$$T_{\text{an}} = \frac{T_{\text{Rep.}}}{\rho_{\text{Shelv.}}} = \frac{r_{21} + r_{23}}{r_{23}} \cdot \frac{T_{\text{Rep.}}}{1 - e^{-P\sigma_{\text{Puls}}w_{\text{Puls}}}}. \quad (6.11)$$

Befindet sich das System erst einmal im Shelvingzustand, so entspricht die mittlere Zeit, die es dort verbleibt, der mittleren Verweildauer im Aus-Zustand:

$$T_{\text{aus}} = \frac{1}{r_{31} + r_{32}}.$$

Nimmt man für die Rate des Deshelvings r_{32} ein Sättigungsverhalten an und setzt darum die Definition aus Gleichung 2.30 ein, so ergibt sich

$$T_{\text{aus}} = \frac{P + P_{32s}^{\text{Puls}}}{P \cdot (r_{31} + r_{32\infty}) + r_{31}P_{32s}^{\text{Puls}}}. \quad (6.12)$$

6 Die Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren

Dabei sind P_{32s}^{Puls} und $r_{32\infty}$ die Sättigungsparameter der Deshelvingrate unter gepulster Anregung.

Mit den Gleichungen 6.11 und 6.12 sind die Ausdrücke der An- und Aus-Zeiten des Systems mit einem Shelvingzustand gefunden. Wir wollen diese Ausdrücke der Einfachheit halber jedoch zunächst noch nicht verwenden, sondern bei den Bezeichnungen T_{an} und T_{aus} bleiben, um die Lösung des Gleichungssystems 6.9 zu diskutieren. Diese ergibt sich analytisch unter den Randbedingungen $\rho_{\text{an}}(0) = 1$ und $\rho_{\text{an}}(\tau) + \rho_{\text{aus}}(\tau) = 1$ als

$$\rho_{\text{an}}(\tau) = \frac{T_{\text{an}}}{T_{\text{an}} + T_{\text{aus}}} + \frac{T_{\text{aus}}}{T_{\text{an}} + T_{\text{aus}}} \cdot e^{-\left(\frac{1}{T_{\text{an}}} + \frac{1}{T_{\text{aus}}}\right) \cdot \tau}.$$

Diese Besetzungswahrscheinlichkeit ist proportional zu einer Photonenemission zu einem bestimmten Zeitpunkt τ und damit auch zu der Fläche A der in Abbildung 6.22 dargestellten Korrelationspeaks. Geht man nun von einem normierten Histogramm aus, bei dem diese Fläche für große Zeiten gleich 1 ist, so folgt für die Fläche des Peaks mit der Nummer m von $\tau = 0$ aus gesehen

$$A_m = 1 + \frac{T_{\text{aus}}}{T_{\text{an}}} \cdot e^{-\left(\frac{1}{T_{\text{an}}} + \frac{1}{T_{\text{aus}}}\right) \cdot T_{\text{Rep}} \cdot |m|}. \quad (6.13)$$

Die in Abbildung 6.22 dargestellten Werte lassen sich mit einer entsprechenden Funktion fitten; die resultierenden Parameter sind

$$T_{\text{an}} = 240 \pm 0,5 \mu\text{s} \quad \text{und} \quad T_{\text{aus}} = 2,25 \pm 0,3 \mu\text{s}.$$

Für die mit unserem Aufbau theoretisch messbare Photonenemissionsrate unter gepulster Anregung gilt bei der optimalen Pulsenergie von 0,99 pJ/Puls also:

$$R_{\text{theor.}} = \eta_{\text{Det}} \cdot \frac{1}{T_{\text{Rep}}} \cdot \frac{T_{\text{an}}}{T_{\text{an}} + T_{\text{aus}}},$$

was je nach Dipolorientierung Raten zwischen 1,4 MHz und 3,4 MHz ergibt. Wir stellten jedoch lediglich eine Zählrate von 90,4 kHz fest, was unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.3.2 bestimmten Wahrscheinlichkeit einer Rate einzelner Photonen von 77,6 kHz entspricht. Bildet man das Verhältnis der beiden Raten, so ergeben sich für die Quanteneffizienz η_{Q} Werte zwischen 2,1 % und 5,1 %. Dieser Werte stimmen etwa mit den Quanteneffizienzen überein die am Ende von Abschnitt 6.2.6 für den Fall kontinuierlicher Anregung bestimmt wurden.

Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeitsraten

In Kapitel 6.2.6 haben leistungsabhängige Korrelationsmessungen an diesem Emitter ergeben, dass er am ehesten mit dem Modell eines Dreiniveausystems mit leistungsabhängigem Deshelving beschrieben werden kann. Mit Hilfe der in diesem Abschnitt vorgestellten Beschreibung können auch aus den Messungen unter gepulster Anregung die entsprechenden Raten bestimmt werden. Dazu werden die zeitlichen Verläufe der Flächen der Korrelationspeaks für verschiedene mittlere Anregungsleistungen

6.3 Die gepulste Anregung einzelner Ni/Si-Zentren

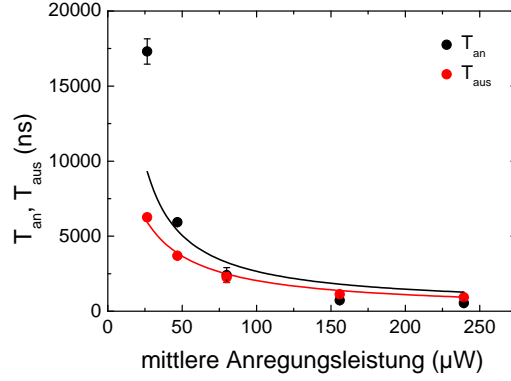


Abbildung 6.23: An- und Aus-Zeiten für verschiedene mittlere Anregungsleistungen. Diese wurden aus Verteilungen gewonnen, die wir analog zu Abbildung 6.22 für die verschiedenen Leistungen erstellt. Die Fitkurven entsprechen Gleichung 6.11 für T_{an} und Gleichung 6.12 für T_{aus} .

gemäß Abbildung 6.22 verwendet. Fits mit Gleichung 6.13 liefern die in Abbildung 6.23 dargestellten leistungsabhängigen Verläufe für T_{an} und T_{aus} .

Zur Beschreibung der An-Zeiten kann anschließend die Abhängigkeit aus Gleichung 6.11 verwendet werden, wobei die Breite der Anregungslaserpulse $w = 100$ fs und die Repetitionsrate $T_{Rep.} = 12,5$ ns ist. Die Raten r_{21} und r_{23} lassen sich aus der Bildung des Grenzwertes für große Leistungen

$$\lim_{P \rightarrow \infty} T_{an} = \frac{(r_{21} + r_{23}) \cdot T_{Rep.}}{r_{23}} \approx 500 \text{ ns}$$

bestimmen, wenn man gleichzeitig für die in Gleichung 6.7 bestimmte Lebensdauer des angeregten Zustandes die Annahme

$$\frac{1}{\tau_{exc, gepulst}} = \frac{1}{0,96 \text{ ns}} = 1042 \text{ MHz} = r_{21} + r_{23}$$

macht. Aus diesen beiden Gleichungen ergeben sich

$$r_{21} = 1018 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad r_{23} = 26 \text{ MHz}.$$

Diese beiden Werte für r_{21} und r_{23} stimmen in der Größenordnung mit den Werten überein, die unter kontinuierlicher Anregung (s. Kapitel Kapitel 6.2.6) bestimmt wurden; insbesondere das Verzweigungsverhältnis r_{21}/r_{23} unterscheidet sich in beiden Fällen lediglich um 1%. Die absoluten Abweichungen beider Werte um 12% bzw. 13% gegenüber dem kontinuierlichen Fall sind höchstwahrscheinlich mit den in beiden Fällen notwendigen und relativ fehleranfälligen Extrapolationen zu erklären. Aus einem Fit der Abhängigkeit aus Gleichung 6.11 an die Werte von T_{an} ergibt sich außerdem der Parameter

$$\sigma_{Puls} = 2,1 \times 10^{10} / (\mu\text{W s}).$$

Dieser ist jedoch lediglich als eine grobe Abschätzung zu verstehen, da die Abweichung der Fitfunktion (schwarze Kurve in Abbildung 6.23) speziell bei geringen Leistungen recht groß ist. Die Ursache für diese große Abweichung ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt. Möglicherweise spielt auch hier eine fehlerhafte Beschreibung von Emitter (5) durch das Dreiniveausystem mit Deshelling eine Rolle. Dies wurde bereits in Kapitel 6.2.6 diskutiert und soll hier nicht weiter vertieft werden.

Die übrigen Parameter des Modells können theoretisch mit Hilfe eines Fits von Gleichung 6.12 an die Aus-Zeiten aus Abbildung 6.23 gewonnen werden. Dieser ist jedoch für die geringe Anzahl der vorliegenden Stützstellen sehr problematisch, da die drei Parameter r_{31} , $r_{32\infty}$ und P_{32s} eine sehr starke wechselseitige Abhängigkeit zeigen. Um dennoch einen Vergleich mit dem Fall kontinuierlicher Anregung anzustellen, wählen wir daher den in Kapitel 6.2.6 bestimmten Wert

$$r_{32\infty} = 17 \text{ MHz}$$

als festen Parameter für Gleichung 6.12. Die Rate r_{31} lässt sich am besten aus einer Extrapolation gewinnen:

$$r_{31} = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{1}{T_{\text{aus}}} \right) \approx \frac{1}{20\,000 \text{ ns}} = 50 \text{ kHz}$$

Mit beiden Werten als feste Werte kann nun der Fit von 6.12 an die Werte für T_{aus} durchgeführt werden (rote Kurve in Abbildung 6.23) und ergibt

$$P_{32s}^{\text{Puls}} = 3772 \text{ } \mu\text{W}.$$

Die resultierende Kurve zeigt zwar eine gute Übereinstimmung mit den Stützstellen. Im Vergleich zu dem Fall kontinuierlicher Anregung aus Kapitel 6.2.6 wird jedoch deutlich, dass die Rate r_{31} deutlich von dem dort bestimmten Wert von 1,4 MHz abweicht. Wir haben für diese Diskrepanz bis zum jetzigen Zeitpunkt keine gesicherte Erklärung; selbst eine fehlerhafte Extrapolation kann den festgestellten Unterschied um ca. einen Faktor 30 nicht erklären. Möglicherweise macht sich auch an dieser Stelle wieder eine fehlerhafte Beschreibung des untersuchten Ni/Si-Zentrums durch das Dreiniveauschema mit Deshelling bemerkbar.

6.4 Einzelne Ni/Si-Zentren bei tiefen Temperaturen

Wie in der Einleitung dieser Arbeit angesprochen wurde, erfordern zahlreiche Anwendungen und Experimente in der Quanteninformation erfordern ununterscheidbare Photonen. Ein Ziel bei der Realisierung einer Einzelphotonenquelle ist daher eine möglichst geringe spektrale Bandbreite. Dabei ist das theoretische Minimum durch das sog. Lebensdauerlimit gegeben [36]. Darunter versteht man den Minimalwert w_{lim} , den die spektrale Bandbreite unter der Berücksichtigung der Heisenbergschen Unschärferelation $\delta E \cdot \delta t \geq \hbar$ annehmen kann, wenn man δt mit der Lebensdauer τ_{exc} des angeregten Zustandes gleichsetzt:

$$w_{\text{lim}} = \frac{\delta E}{h} \geq \frac{1}{h} \frac{\hbar}{\tau_{\text{exc}}} = \frac{1}{2\pi \tau_{\text{exc}}}.$$

6.4 Einzelne Ni/Si-Zentren bei tiefen Temperaturen

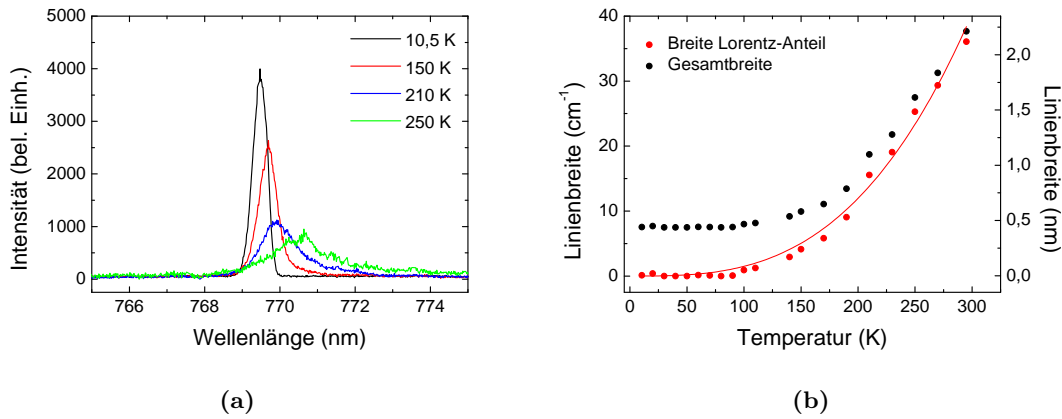


Abbildung 6.24: (a) Emissionsspektren von Emitter (5) bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) Temperaturabhängigkeit der Linienbreite, gewonnen aus Fits mit Voigt-Profilen. Der Lorentz-Anteil ist dabei einer der Fitparameter, die Gesamtbreite kann mit Gleichung 6.15 berechnet werden.

Nimmt man an, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands von Emitter (5) dem mit den gepulsten Messungen gewonnenen Wert von

$$\tau_{\text{exc}} = 0,96 \text{ ns}$$

entspricht, so ergibt sich eine durch die Lebensdauer limitierte Bandbreite von

$$w_{\text{lim}} = 166 \text{ MHz}.$$

Bei einer Emissionswellenlänge von 770 nm entspricht dies 0,33 pm bzw. $0,0055 \text{ cm}^{-1}$.

Um diesbezüglich einen Vergleich mit der realen Situation bei einzelnen Ni/Si-Zentren anzustellen, führten wir mit Emitter (5) abschließend Messungen im Kryostat bei kontinuierlicher Anregung mit 671 nm durch: Betrachtet man sein Emissionsspektrum bei 10,5 K (siehe Abbildung 6.24a), so zeigt sich zwar eine deutlich geringere Linienbreite als bei Raumtemperatur, die entsprechende Kurve besitzt jedoch immer noch eine Halbwertsbreite von 0,45 nm ($\hat{=} 7,59 \text{ cm}^{-1}$). Dieser Wert liegt deutlich über der Auflösungsgrenze des Spektrometers von 0,06 nm und damit auch weit über dem theoretischen Limit.

An dieser Stelle ist außerdem bemerkenswert, dass die Linienform einem Gauß-Profil entspricht, das immer eine sog. *inhomogene Verbreiterung* repräsentiert [150]. Darunter versteht man im Falle eines strahlenden Ensembles eine Verbreiterung, die auf unterschiedliche Resonanzfrequenzen innerhalb der Klassen des Ensembles zurückzuführen ist. Diese verschiedenen Frequenzen können durch unterschiedliche äußere Einflüsse oder individuell verschiedene Eigenschaften der Emitter verursacht werden (Beispiel bei Gasmolekülen: Doppler-Effekt) und summieren sich im gesamten Spektrum zu einer Gauß-Kurve. Im Gegensatz dazu erfahren bei einer *homogenen*

Verbreiterung alle Emitter *dieselbe* Verbreiterung ihrer Resonanz (Beispiel: elastische Stöße von Gasmolekülen untereinander). Die Folge ist eine Emissionslinie, die einer Lorentz-Form entspricht [150]. Im Falle eines einzelnen Farbzentrums kann man eine inhomogene Verbreiterung im Emissionsspektrum dadurch erklären, dass sich seine Resonanzfrequenz aufgrund äußerer Einflüsse auf sehr kurzen Zeitskalen ändert. Wählt man die Messzeit lang genug (was bei der Aufnahme der Spektren von Emitter (5) mit 60 s definitiv der Fall war), so ist die Beobachtung *eines* solchen Emitters äquivalent zu der Betrachtung *mehrerer* Emitter mit verschiedenen Resonanzfrequenzen. Analog führt dies zu einer inhomogenen Linienverbreiterung. Eine mögliche Ursache dieses Verhaltens sind Ladungsfluktuationen im Diamantgitter, die beispielsweise durch Stickstoffverunreinigungen ermöglicht werden [151]. Diese können für schnelle Veränderungen der Umgebung des Farbzentrums und so für eine Verschiebung der Wellenlänge sorgen. Eine solche *spektrale Diffusion* wurde (wenn auch in geringerem Maße) bei NV-Zentren bei niedrigen Temperaturen ebenfalls nachgewiesen [152] und liegt vor allem bei Diamantnanokristallen als Wirtsmaterial vor [153].

Um genauere Einblicke in die Verbreiterungsmechanismen der Emissionslinie des Ni/Si-Zentrums zu gewinnen, erhöhten wir die Temperatur schrittweise. Dabei waren zunächst so gut wie keine spektralen Änderungen festzustellen, ab einer Temperatur von etwa 100 K setzte jedoch eine Zunahme der Linienbreite bei gleichzeitig wachsender Abweichung der Linie von der Gauß-Form ein. Bei allen Spektren ab ca. 225 K liefern Lorentz-Kurven bessere Übereinstimmungen.

Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde von Hizhnyakov et al. auch schon bei der ZPL von NV-Zentren beobachtet, wo die Veränderung der Linienform allerdings schon bei einer Temperatur von 10 K einsetzt [154]. Um sowohl die homogenen als auch die inhomogenen Anteile an der Linienverbreiterung zu berücksichtigen wird ein sog. *Voigt-Profil* zur Beschreibung der Emissionslinie verwendet. Dabei handelt es sich um die Faltung einer Gauß-Funktion der $1/e^2$ -Breite w_G mit einer Lorentz-Funktion der Halbwertsbreite w_L . Im Falle der NV-Zentren entspricht die Temperaturabhängigkeit des homogenen Anteils nach Referenz [154] der Gleichung

$$w_L = w_0 + A \cdot T^3 + B \cdot T^7. \quad (6.14)$$

Der enthaltene T^3 -Term wird folgendermaßen erklärt: Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Zustandsdichte lokaler energiearmer Schwingungen zu geringeren Energien, sodass sie an den angeregten Zustand koppeln können. Dies ermöglicht einen größeren Einfluss dieser Schwingungen und führt zu einer Zunahme der Linienbreite, die proportional zu T^3 ist. Die T^7 -Abhängigkeit in Gleichung 6.14 ist nach Referenz [154] auf Elektron-Phonon-Streuprozesse zurückzuführen. Bei NV-Zentren beträgt $w_0 = 8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 2,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-3}$ und $B = 7,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-7}$.

Wir wählten bei der Untersuchung der temperaturabhängigen Emissionsspektren von Emitter (5) dieselbe Vorgehensweise und bestimmten den homogenen Anteil an der Linienverbreiterung durch Fits mit Voigt-Profilen. Dabei zeigte sich, dass die Gesamtverbreiterung bis zu einer Temperatur von 90 K nahezu konstant ist und durch Gauß-Kurven mit einer mittleren Breite $w_G = 7,49 \text{ cm}^{-1}$ beschrieben werden kann.

6.4 Einzelne Ni/Si-Zentren bei tiefen Temperaturen

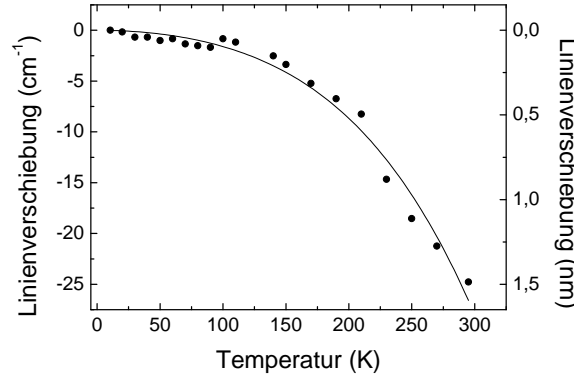


Abbildung 6.25: Temperaturabhängige Verschiebung der Zentralwellenlänge der Emissionslinie. Auch diese Werte konnten den Voigt-Fits entnommen werden.

Wir betrachten diese Gauß-Breite w_G darum als unabhängig von der Temperatur und verwendeten sie bei allen Fits als festen Parameter. In Abbildung 6.24b sind die auf diese Weise bestimmten Lorentz-Breiten w_L gegen die Temperatur aufgetragen. Außerdem sind die zugehörigen gesamten Halbwertsbreiten w_V eingezeichnet, die sich nach Referenz [155] näherungsweise mit der Formel

$$w_V = 0,5346 \cdot w_L + \sqrt{0,2166 \cdot w_L^2 + w_G^2} \quad (6.15)$$

berechnen lassen. Ein Fit der temperaturabhängigen homogenen Linienbreite, mit der Funktion aus Gleichung 6.14 lieferte folgendes Ergebnis: Sowohl w_0 als auch B sind gleich 0, als Vorfaktor des T^3 -Terms erhält man

$$A = 1,40 \times 10^{-6} / (\text{cm K}^3).$$

Für tiefe Temperaturen liegen also lediglich inhomogene Verbreiterungsmechanismen vor, gleichzeitig sind Wechselwirkungen mit lokalen Schwingungen so gut wie nicht vorhanden. Diese werden jedoch mit steigender Temperatur immer stärker und dominieren bei hohen Temperaturen die Verbreiterung der Emissionslinie. Eine Wechselwirkung mit Gitterphononen tritt nicht auf.

In Abbildung 6.25 ist die temperaturabhängige Verschiebung der Zentralwellenlängen der Voigt-Peaks gezeigt. Dabei wurden diese Verschiebungen in Energieverschiebungen umgerechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Eine Verschiebung von 0 entspricht dabei der Zentralwellenlänge bei 10,5 K. Die Abhängigkeit lässt sich mit einer Funktion gemäß

$$\Delta\nu = C \cdot T^2 - D \cdot T^4$$

fitten, dabei ergeben sich

$$C = -1,41 \times 10^{-4} / (\text{cm K}^2) \quad \text{und} \quad D = 1,89 \times 10^{-9} / (\text{cm K}^4).$$

Im Falle von NV-Zentren wurde diese Abhängigkeit von Hizhnyakov et al. ebenfalls festgestellt, wobei die Konstanten dort als $C = -8 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ und $D =$

6 Die Untersuchung einzelner Ni/Si-Farbzentren

$2,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-4}$ bestimmt wurden. In der entsprechenden Referenz wird der quadratische Term der Energieverschiebung der lokalen Schwingungen und der T^4 -Term einer Wechselwirkung mit Gitterphononen zugeschrieben [154].

Zusammenfassend kann man sagen, dass der untersuchte Emitter bezüglich der temperaturabhängigen Position seiner Emissionslinie ein ähnliches Verhalten zeigt wie einzelne NV-Zentren. Diesbezüglich ist der Einfluss von lokalen Schwingungen und Elektron-Phonon-Streuprozessen bei beiden Zentrensorten also vergleichbar. Hinsichtlich der Linienbreiten stellt man jedoch unterschiedliche Abhängigkeiten von der Temperatur fest: Während im Falle der NV-Zentren auch hier ein gewisser Einfluss von Elektron-Phonon-Streuprozessen vorhanden ist, haben diese Prozesse auf die Linienbreite des untersuchten Ni/Si-Zentrums keinen Einfluss. Eine Erklärung für die offensichtlich verschiedenartigen Kopplungen der Ni/Si- und NV-Zentren an das umgebende Diamantgitter (die sich auch schon in den qualitativ sehr verschiedenen Emissionsspektren äußern) sind möglicherweise die unterschiedlichen atomaren Strukturen. Aus dieser folgt ein für beide Zentren verschiedener Überlapp der Wellenfunktionen bzw. der Elektronendichteverteilung mit den benachbarten Gitteratomen, woraus unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Diamantumgebung resultieren können. Die Frage, weshalb die Auswirkungen auf Linienbreite und Linienposition so verschieden sind, können wir jedoch bis jetzt nicht beantworten – dazu sind unter anderem genauere Kenntnisse bezüglich der Struktur der Ni/Si-Zentren von Nöten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an einzelnen nickelhaltigen Farbzentren in Diamant präsentiert, die mittels Ionenimplantation hergestellt wurden. Über eine systematische Koimplantation verschiedener Ionen konnte gezeigt werden, dass Emissionslinien im Bereich zwischen 767 nm und 775 nm mit der Anwesenheit von Nickel und Silizium korreliert sind. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Linien um Charakteristika Ni/Si-haltiger Farbzentren handelt. Zur Optimierung der Implantationsparameter in Bezug auf Farbzentrendichte und Emissionseigenschaften der Zentren variierten wir neben den Fluenzen auch die Implantationsenergie, außerdem führten wir einige Tests mit Diamantensubstraten unterschiedlicher Reinheit durch. Es zeigte sich, dass Implantationsschäden die Ni-Fluenz nach oben auf einen Wert von bei 10^{12} Ionen/cm² begrenzen. Das implantierte Si sorgt durch ein vibronische Seitenband des entstandenen SiV-Ensembles für einen fluoreszenten Untergrund im Bereich der Emissionswellenlänge der Ni/Si-Zentren, was die Si-Fluenz auf 10^{10} Ionen/cm² limitiert. Auch mit diesen Maximalwerten für die Fluenzen ließ sich in IIA-Diamanten lediglich eine Flächendichte von etwa einem Ni/Si-Zentrum pro $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ erreichen. Infolgedessen war die Anzahl der Ni/Si-Zentren in einkristallinen Diamanten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden konnten, vergleichsweise gering. Rückschlüsse auf die Abhängigkeit der Emissionseigenschaften der einzelnen Zentren von den Implantationsparametern waren daher nicht möglich. Ein möglicher Ansatzpunkt zur Erhöhung der Dichte der Farbzentren ist die Ionenimplantation in heiße Substrate. So wird von Tsubouchi et al. in Referenz [156] demonstriert, dass Substrattemperaturen von 800 °C während der Implantation zu einer erhöhten optischen Transparenz führen. Interpretiert man diese höhere Transparenz als ein Zeichen für ein geringeres Maß an Implantationsschäden, so lässt sich diese Erkenntnis auf die Ni-Implantation anwenden: Implantiert man Ni bei höheren Temperaturen, so sind eventuell höhere Fluenzen möglich, was zu einer höheren Farbzentrendichte führen würde. Für Silizium gilt diese Überlegung nicht, da dessen Fluenz durch das zugehörige SiV-Seitenbandsignal bei 770 nm begrenzt wird, worauf eine hohe Substrattemperatur keinen Einfluss hätte.

Die einzelnen Ni/Si-Zentren in einkristallinen Diamanten zeigen vielversprechende Eigenschaften im Hinblick auf ihre Nutzung als Einzelphotonenquellen: So sind die Emissionslinien der Emitter bei Raumtemperatur unter Anregung mit 671 nm mit Breiten zwischen 2 nm und 3 nm sehr schmal. Dabei ist bei den verschiedenen Zentren eine Variation der Wellenlänge zwischen 767 nm und 775 nm festzustellen. Teilweise liegen auch qualitative Unterschiede in der Struktur der Spektren vor: So zeigen einige Zentren eine Doppellinie, während andere eine einzelne Emissionslinie aufweisen. Der Nachweis, dass es sich um einzelne Farbzentren handelt, konnte mit

Hilfe der Messung der Intensitätsautokorrelationsfunktion unter kontinuierlicher Anregung erbracht werden, wobei auch dabei Unterschiede festzustellen sind: Während in den $g^{(2)}$ -Funktionen teilweise der typische Verlauf eines Dreiniveausystems vorliegt, zeigen andere Zentren den eines Zweiniveausystems. Diese verschiedenen Ergebnisse lassen sich möglicherweise durch Thermalisierungsprozesse erklären, die im Falle mancher Zentren zu einem Übergang von einem System mit zwei angeregten Zuständen zu einem System mit einem effektiven angeregten Zustand führen. Auch bei der Untersuchung der Photonenemissionsrate zeigt sich bei den Ni/Si-Zentren kein eindeutiges Verhalten: So liegt teilweise ein Blinken vor, während andere Zentren stabile Sättigungszählraten von bis zu 77,9 kHz zeigen. Ob diese verschiedenen Ergebnisse in direktem Zusammenhang mit den Unterschieden in der spektralen Struktur und dem Verhalten bei den $g^{(2)}$ -Messungen stehen, konnte aufgrund der geringen Farbzentren-dichte in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben nicht abschließend geklärt werden. Eine Variation der Anregungspolarisation mit gleichzeitiger Detektion der Zählrate der einzelnen Zentren ergab Kontraste, die teilweise bei nahezu 100 % liegen, in anderen Fällen jedoch deutlich geringer sind. Die verschiedenen Kontraste sind möglicherweise auf zwei aufeinander senkrecht stehende Absorptionsdipole und unterschiedliche Orientierungen der einzelnen Farbzentren im Diamantgitter zurückzuführen.

Signifikante Verbesserungen in der Photonenemissionsrate einzelner Ni/Si-Zentren konnten mit Emittieren in Nanodiamanten auf einem Iridiumsubstrat erzielt werden: So wurden Sättigungszählraten von bis zu 913 kHz erreicht, was gegenüber den untersuchten Zentren im Einkristall eine Verbesserung um fast einen Faktor 12 bedeutet. Bei Variation der Anregungspolarisation zeigen die beiden untersuchten Emittierer deutlich unterschiedliche Kontraste. Darüber hinaus wurde die Polarisation des emittierten Lichtes untersucht und bei einem der beiden untersuchten Emittierer ein um ca. 26 % höherer Kontrast als in der Anregung gemessen. Eine gesicherte Erklärung für die unterschiedlich starken Beiträge der beiden senkrechten Dipole zu Emission und Absorption liegt bis zu diesem Zeitpunkt nicht vor. Ein Grund für diese verschiedenen Ergebnisse bei den beiden untersuchten Emittierern ist möglicherweise eine unterschiedliche kristalline Umgebung. Diese Vermutung wird durch ihre Emissionsspektren gestützt: Während eines der beiden Ni/Si-Zentren eine Linienbreite von 2,3 nm aufweist, wurde bei dem zweiten Emittierer mit 5,4 nm deutliche größere Breite gemessen. Wie es teilweise bei den Zentren in Einkristallen der Fall war, so zeigt auch eines der Zentren in Nanodiamanten ein Blinken in der Photonenemissionsrate. Aufgrund der hohen Maximalzählrate war es möglich, für diesen Emittierer detaillierte Untersuchungen dieses Blinkens durchzuführen. Die Auswertung der zugehörigen Verteilungen der An- und Aus-Zeiten zeigte, dass sich die Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand mit einem einzigen Anregungs- bzw. Relaxationspfad beschreiben lassen – ein Verhalten, das auch bei einzelnen NV-Zentren in Nanokristallen beobachtet wird [145]. Die Auswertung leistungsabhängiger Korrelationsmessungen brachte die Erkenntnis, dass sich die Ni/Si-Zentren mit einem Drei-Niveau-Schema beschreiben lassen, wobei die Wahrscheinlichkeitsrate der Entvölkerung des Shelving-Zustandes von der Anregungsleistung abhängt. Die beste Übereinstimmung zwischen den theo-

retischen Verläufen und den gemessenen Abhängigkeiten der $g^{(2)}$ -Parameter liegt vor, wenn man für die Rate des Deshelvings ein Sättigungsverhalten annimmt. Die Leistungsabhängigkeiten dieser Parameter ermöglichen die Bestimmung aller Wahrscheinlichkeitsraten der in dem Modell enthaltenen Übergänge. Die mit Hilfe dieser Raten bestimmte theoretische Maximalzählrate ermöglicht wiederum eine Abschätzung der Quanteneffizienz: Abhängig davon, welche Orientierung man für einen an Absorption und Emission beteiligten Dipol annimmt, erhält man auf diese Weise Werte zwischen 2,3 % und 5,7 % – es finden also in großer Anzahl nichtstrahlende Übergänge zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand statt. Für eine exakte Bestimmung dieser Quanteneffizienz ist die Kenntnis der Orientierung des Dipols erforderlich, die aufgrund der zufälligen Orientierung der Nanokristalle (vgl. Referenz [157]) auf dem Iridiumsubstrat jedoch unbekannt ist. Ein Ansatz, um genauere Kenntnis über die möglichen Orientierungen der Ni/Si-Farbzentren zu erlangen, und gleichzeitig die Vorteile der Nanodiamanten auf Iridium zu nutzen, ist sog. *epitaktisches Wachstum*, bei dem die kristalline Orientierung der Nanodiamanten der des Iridiumgitters entspricht (vgl. Referenz [63]). Die dann bekannte Orientierung des Diamantgitters würde bei der Untersuchung einer ausreichend großen Anzahl von Ni/Si-Zentren Rückschlüsse auf deren mögliche Dipolorientierungen zulassen. Sind die möglichen Orientierungen des Farbzentrums im Diamantgitter bekannt, so ist es darüber hinaus möglich, abzuschätzen, ob die Existenz mehrerer Dipole oder die Verkippung eines einzigen Dipols für die Polarisationskontraste, die in der emittierten Fluoreszenz kleiner als 100 % sind, verantwortlich sind.

Die getriggerte Erzeugung einzelner Photonen konnte mit einer gepulsten Anregung eines einzelnen Ni/Si-Zentrums in einem Nanodiamanten realisiert werden. Dabei ergab sich, dass die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von zwei oder mehr Photonen mit einem 100 fs-Anregungspuls (Ti:Saphir-Laser) mit einer Zentralwellenlänge von 705 nm und einer Pulsenergie von 99 pJ kleiner als 0,5 % ist. Darüber hinaus konnten die unter kontinuierlicher Anregung abgeschätzten Quanteneffizienzen und eine tendenziell richtige Beschreibung durch das Modell eines Dreiniveausystems mit intensitätsabhängigem Deshelving bestätigt werden. Detailliertere Untersuchungen der Korrelationshistogramme für verschiedene mittlere Anregungsleistungen ermöglichten eine Bestimmung einiger Wahrscheinlichkeitsraten, die eine gute Übereinstimmung zu den unter kontinuierlicher Anregung abgeschätzten Werten zeigten. Gleichzeitig wiesen beide Messungen jedoch gewisse Diskrepanzen auf, die darauf hindeuten, dass für eine korrekte Beschreibung der Ni/Si-Zentren möglicherweise eine Erweiterung des Dreiniveausystems mit Deshelving notwendig ist, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte.

Abschließend führten wir spektroskopische Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch. Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei Temperaturen von 10,5 K keine Erzeugung von Photonen möglich ist, deren Bandbreite durch die Lebensdauer begrenzt ist. Es wird eine gaußförmige Linie gemessen, deren Breite mehr als einen Faktor 1000 über diesem Limit liegt. Die Form der Emissionslinie führte zu der Erkenntnis, dass sog. spektrale Diffusion für diese Linienverbreiterung verantwortlich ist, was auch schon bei NV-Zentren in Nanokristallen beobachtet wurde [152, 153]. Betrachtungen

der Temperaturabhängigkeit der Linienform zeigten jedoch, dass die Linienform mit steigender Temperatur zunehmend durch homogene Verbreiterungsmechanismen dominiert ist. Außerdem lässt sich aus der T^3 -Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Lorentz-Breite schließen, dass diese homogene Verbreiterung vor allem auf lokale, energiearme Schwingungen zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob Ni/Si-Zentren in anderen Nanokristallen dieselben Verhaltensweisen zeigen, oder ob es durch die spezifische kristalline Umgebung des einen betrachteten Zentrums verursacht wird. Zur Beantwortung ist die genaue Untersuchung weiterer Farbzentren in Nanodiamanten erforderlich. Eine potentielle Verbesserung ist hier auch das Wachstum größerer Nanodiamanten als Wirtsmaterial: Dort wäre die durchschnittliche Entfernung einzelner Ni/Si-Zentren zur Oberfläche der Nanodiamanten größer und die spektrale Diffusion bei einzelnen Zentren damit möglicherweise geringer. Dabei müsste man sich jedoch auf eine Größe beschränken, die im Bereich der Emissionswellenlänge der Ni/Si-Zentren in Diamant liegt, damit man noch von der verbesserten Sammeleffizienz bei Nanodiamanten profitiert.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es sich bei einzelnen Ni/Si-Farbzentren in Diamant um vielversprechende Systeme zur Realisierung praktikabler Einzelphotonenquellen handelt. So wurden schon bei Raumtemperatur schmale Linienbreiten und insbesondere in Nanodiamanten auf Iridium hohe Photonenfrequenzen erreicht. Darüber hinaus können die Ergebnisse dieser Arbeit den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bilden: So ist es beispielsweise über die Kopplung an Mikroresonatoren möglich, die spontane Emissionsrate einzelner Emittoren zu erhöhen [158]. Für NV-Zentren wird in Referenz [159] eine mögliche Verringerung der strahlenden Lebensdauer von 11,6 ns auf 70 ps und damit eine Erhöhung der Rate des strahlenden Übergangs um etwa einen Faktor 166 vorausgesagt. Im Falle einzelner Ni/Si-Zentren in Diamant bieten sich für eine solche Kopplung Resonatoren in photonischen Kristallen in Diamant an. Diese weisen durch die extrem geringen Modenvolumen sehr hohe Purcell-Faktoren auf [160], was eine große Überhöhung der spontanen Emissionsrate bedeutet [158]. Die Kopplung eines einzelnen Ni/Si-Zentrums könnte über die geeignete Positionierung eines in Frage kommenden Nanodiamanten auf einem solchen Resonator erfolgen. Diese Vorgehensweise wird von von Wolters et al. in Referenz [161] für einzelne NV-Zentren demonstriert. Die gemessene ZPL-Intensität erfährt demnach eine Erhöhung um einen Faktor von ca. 12. Eine analoge Vorgehensweise sollte auch mit einzelnen Ni/Si-Zentren in Nanodiamanten möglich sein und zu ähnlichen Verbesserungen der Emissionseigenschaften führen, wie sie in der angegebenen Referenz beschrieben ist.

Anhang

A Die durchgeführten Ionenimplantationen in einkristalline Diamanten

In der Tabelle auf den nächsten beiden Seiten ist eine Übersicht über die in einkristallinem Diamanten durchgeführten Ionenimplantationen in chronologischer Reihenfolge gezeigt. Mit den Werten in der Spalte „Anzahl Proben/Bereiche“ können verschiedene Diamanten oder lediglich verschiedene Bereiche eines Diamanten gemeint sein. Die Implantationen 1 und 2, sowie 9 bis 12 wurden mit der Hilfe von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bolse (Institut für Halbleiteroptik und Funktionelle Grenzflächen, Universität Stuttgart) am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Alle übrigen Implantationen fanden mit Unterstützung von Herrn PD Jan Meijer an der Zentralen Einrichtung für Ionenstrahlen und Radionuklide der Ruhr-Universität Bochum statt.

Bei den beiden Proben, die unter Implantation 4 aufgeführt sind, handelt es sich bei der ersten um einen Stein, auf dem mit jeder der drei beteiligten Ionensorten ein kontinuierliches Fluenzprofil implantiert wurde. Zwischen den drei Bereichen wurde ein gewisser Überlapp eingestellt, um so verschiedenen Fluenzkombinationen zu testen. Auf der zweiten Probe wurden verschiedene Fluenzkombinationen mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls implantiert. Da mit beiden Proben kein Nachweis einzelner Emittter möglich war, wird in dieser Arbeit nicht weiter auf diese beiden Proben eingegangen.

Bei den Implantationen 9 bis 12 gehen wir davon aus, dass die angegebenen nominellen Fluenzen aufgrund einer fehlerhaften Kalibrierung des Implanters nicht den in Wahrheit implantierten Fluenzen entsprechen. Der Grund für diese Vermutung ist ein wesentlich geringerer fluoreszenter Untergrund (vgl. Kapitel 5.2), als man ihn nach dem Ergebnis späterer Untersuchungen erwarten würde: So zeigen die Proben aus den Implantationen 14 bis 24 bei den selben nominellen Fluenzen ein wesentlich höheres Untergrundsignal bei 770 nm. Die Ursache für diese Diskrepanz ist möglicherweise eine fehlerhafte Kalibrierung des Implanters bei den Implantationen 9 bis 12.

Um Implantationsschäden auszuheilen, wurden alle aufgeführten Proben nach der Implantation für eine Stunde bei 1200 °C in einem Vakuumofen (Rest-Unterdruck: $\approx 10^{-5}$ mbar) ausgeheizt. Der dabei an der Oberfläche entstandene Graphit wurde durch 15-minütiges Ätzen in einem Sauerstoffplasma (Frequenz: 13,56 MHz, Leistung: 75 W, erzeugt mit einem Ofen des Typs Pico RF der Firma Diener Electronic) entfernt.

Anhang

| Nr. | Ion | Energie (keV) | Tiefe (nm) | Fluenz (Ionen/cm ²) | Anzahl Proben/Bereiche | Substrat |
|-----------|-----|---------------|------------|------------------------------------|------------------------|----------|
| 1 | Ni | 30 | 16 | 10 ⁸ | 1 | IIa |
| 2 | Ni | 400 | 179 | 10 ⁸ , 10 ¹⁰ | 2 | IIa |
| 3 | Ni | 1150 | 500 | 10 ⁹ -10 ¹² | 4 | IIa |
| 4*(s.o.) | Ni | 1810 | 800 | 10 ¹⁰ -10 ¹³ | 2 | IIa |
| | Si | 1760 | | | | |
| | N | 1200 | | | | |
| 5 | Ni | 1140 | 503 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 900 | | | | |
| | N | 600 | | | | |
| 6 | Ni | 815 | 362 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 600 | | | | |
| 7 | Ni | 1140 | 503 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | N | 600 | | | | |
| 8 | Ni | 600 | 296 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| 9*(s.o.) | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | | | |
| | N | 30 | | | | |
| 10*(s.o.) | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | | | |
| 11*(s.o.) | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | N | 30 | | | | |
| 12*(s.o.) | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| 13 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ⁹ | | |
| 14 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹⁰ | | |
| 15 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹¹ | | |
| 16 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹² | | |
| 17 | Ni | 815 | 362 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 600 | | 10 ⁹ | | |
| 18 | Ni | 815 | 362 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 600 | | 10 ¹⁰ | | |
| 19 | Ni | 815 | 362 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 600 | | 10 ¹¹ | | |
| 20 | Ni | 815 | 362 | 10 ¹¹ -10 ¹⁴ | 4 | IIa |
| | Si | 600 | | 10 ¹² | | |
| 21 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹² | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹⁰ | | |
| | N | 30 | | 10 ¹² -10 ¹⁵ | | |

| Nr. | Ion | Energie (keV) | Tiefe (nm) | Fluenz (Ionen/cm ²) | Anzahl Proben/Bereiche | Substrat |
|-----|-----|---------------|------------|------------------------------------|------------------------|-----------|
| 22 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹² | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹¹ | | |
| | N | 30 | | 10 ¹² -10 ¹⁵ | | |
| 23 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹³ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹⁰ | | |
| | N | 30 | | 10 ¹² -10 ¹⁵ | | |
| 24 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹³ | 4 | IIa |
| | Si | 56 | | 10 ¹¹ | | |
| | N | 30 | | 10 ¹² -10 ¹⁵ | | |
| 25 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹² | 4 | El. Grade |
| | Si | 56 | | 10 ¹⁰ | | |
| | N | 30 | | 0-10 ¹⁴ | | |
| 26 | Ni | 86 | 39 | 10 ¹³ | 4 | El. Grade |
| | Si | 56 | | 10 ¹¹ | | |
| | N | 30 | | 0-10 ¹⁴ | | |

B Ergänzungen zur theoretischen Beschreibung einzelner Emittter

B.1 Die Anwendung der Cauchy-Schwarz-Ungleichung

Die Ungleichung 2.2 kann bewiesen werden, indem man die vorkommenden Mittelwerte schreibt als

$$\langle I(t) \rangle = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad \text{und} \quad \langle I(t)^2 \rangle = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I(t)^2 dt.$$

Auf diese kann man die *Cauchy-Schwarz-Ungleichung*

$$\left| \int f(t)g(t) dt \right|^2 \leq \int |f(t)|^2 dt \cdot \int |g(t)|^2 dt$$

anwenden, die für beliebige komplexwertige Funktionen $f(t)$ und $g(t)$ gilt. Nimmt man die Ersetzungen

$$f(t) \rightarrow I(t) \quad \text{und} \quad g(t) \rightarrow 1$$

vor, so folgt

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle^2 &= \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \right)^2 = \frac{1}{(t_2 - t_1)^2} \cdot \left(\int_{t_1}^{t_2} (I(t) \cdot 1) dt \right)^2 \\ &\leq \left(\frac{1}{(t_2 - t_1)} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I(t)^2 dt \right) \cdot \left(\frac{1}{(t_2 - t_1)} \cdot \int_{t_1}^{t_2} 1^2 dt \right) = \langle I(t)^2 \rangle \cdot 1, \end{aligned}$$

und damit

$$\frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \geq 1.$$

B.2 Die Operatoren des E-Feldes und der Intensität

Für eine quantenmechanische Formulierung des elektrischen Feldes betrachten wir das klassische elektromagnetische Vektorpotential \vec{A} in *Coulomb-Eichung*, d. h. wir setzen $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ (vgl. Referenz [162]). Außerdem machen wir die Annahme, dass keine Ladungsträger vorhanden sind. Dann erfüllt \vec{A} (ebenfalls nach Referenz [162]) die homogene Wellengleichung

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

und für das elektrische und magnetische Feld gelten die Beziehungen

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}.$$

Nach Referenz [47] lässt sich die Energie $\mathcal{E}_{\vec{k}\lambda}$ einer Mode des elektromagnetischen Strahlungsfeldes nun folgendermaßen berechnen: Zur Beschreibung der Mode benutzt man die Lösung der Wellengleichung, die einer laufenden Welle entspricht, d. h.

$$\vec{A}_{\vec{k}\lambda}(\vec{r}, t) = \vec{A}_{\vec{k}\lambda} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega_k t)} + \vec{A}_{\vec{k}\lambda}^* e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega_k t)},$$

mit $\omega = c \cdot k$. Die Vektoren $\vec{A}_{\vec{k}\lambda}$ und $\vec{A}_{\vec{k}\lambda}^*$ sind konstante Modenkoeffizienten. Berechnet man mit Hilfe der obigen Gleichungen aus dieser Lösung das E - und B -Feld und verwendet die Formel für die Energie des Strahlungsfeldes,

$$\mathcal{E}_{\vec{k}\lambda} = \frac{1}{2} \int \left(\epsilon_0 E^2 + \frac{B^2}{\mu_0} \right) dV,$$

so ergibt sich nach einiger Rechnung

$$\mathcal{E}_{\vec{k}\lambda} = \epsilon_0 V \omega_k^2 (\vec{A}_{\vec{k}\lambda} \vec{A}_{\vec{k}\lambda}^* + \vec{A}_{\vec{k}\lambda}^* \vec{A}_{\vec{k}\lambda}).$$

Vergleicht man diesen Ausdruck für die klassische Energie des Strahlungsfeldes mit der quantenmechanischen Eigenwertgleichung eines harmonischen Oszillators aus Gleichung 2.4,

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger) |n\rangle,$$

so wird deutlich, dass der Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Beschreibung durch die Substitutionen

$$\vec{A}_{\vec{k}\lambda} \rightarrow \vec{n}_{\vec{k}\lambda} \cdot \sqrt{\hbar/(2\epsilon_0 V \omega_k)} \cdot \hat{a}_{\vec{k}\lambda} \quad \text{und} \quad \vec{A}_{\vec{k}\lambda}^* \rightarrow \vec{n}_{\vec{k}\lambda} \cdot \sqrt{\hbar/(2\epsilon_0 V \omega_k)} \cdot \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger$$

erfolgen kann. Der Vektor $\vec{n}_{\vec{k}\lambda}$ entspricht einem Einheitsvektor in der Ausbreitungsrichtung der Mode. Der Operator des elektromagnetischen Vektorpotentials ergibt sich damit als

$$\hat{A}_{\vec{k}\lambda}(\vec{r}, t) = \vec{n}_{\vec{k}\lambda} \cdot \sqrt{\hbar/(2\epsilon_0 V \omega_k)} \cdot \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega_k t)} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega_k t)} \right).$$

Für den Operator des elektrischen Feldes gilt analog zur klassischen Beschreibung

$$\hat{E} = -\frac{\partial \hat{A}}{\partial t},$$

womit man schließlich folgende Gleichung für das quantisierte elektrische Feld erhält:

$$\hat{E} = \hat{E}^- + \hat{E}^+ := \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0 V}} \cdot (\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{i\chi} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{-i\chi}) \cdot \vec{n}_{\vec{k}\lambda},$$

mit dem Phasenwinkel $\chi = \omega_k t - \vec{k}\vec{r} - \pi/2$. Für den Operator des Magnetfeldes kann man analog die Beziehung

$$\hat{B} = \vec{\nabla} \times \hat{A}$$

verwenden und erhält

$$\hat{B} = \hat{B}^- + \hat{B}^+ := \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_k V}} \cdot (\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{i\chi} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{-i\chi}) \cdot (\vec{k} \times \vec{n}_{\vec{k}\lambda}).$$

Den Operator der Intensität gewinnt man über den quantenmechanischen Poynting-Vektor, der nach Referenz [47] gegeben ist durch

$$\hat{I} = \epsilon_0 c^2 (\hat{E}^- \times \hat{B}^+ - \hat{B}^- \times \hat{E}^+),$$

was äquivalent ist zu

$$\hat{I} = 2\epsilon_0 c^2 \hat{E}^- \hat{E}^+.$$

B.3 Der Hamilton Operator der elektrischen Dipolwechselwirkung

Zur Berechnung des Hamilton-Operators der Dipolwechselwirkung

$$\hat{H}_{\text{ED}} = \hat{D} \cdot \hat{E}$$

schreibt man zunächst das Dipolmoment \hat{D} als

$$\hat{D} = e \cdot \hat{R}.$$

Dabei entspricht e der Elementarladung und \hat{R} einem vektoriellen Operator, der die Ladungsverteilung im Quantensystem beschreibt. Nach Referenz [47] lässt sich \hat{R} auch mit Hilfe seines Matrix-Elements $\vec{R}_{12} := \langle 1 | \hat{R} | 2 \rangle$ und den Übergangsoperatoren $\hat{\pi}^\dagger$ und $\hat{\pi}$ darstellen als

$$\hat{R} = \vec{R}_{12} \cdot (\hat{\pi}^\dagger + \hat{\pi}),$$

Anhang

damit gilt:

$$\hat{D} = e \cdot \vec{R}_{12} \cdot (\hat{\pi}^\dagger + \hat{\pi}).$$

Den Operator des elektrischen Feldes im Schrödinger-Bild kann man aus Gleichung 2.6 gewinnen, indem man die zeitliche Abhängigkeit eliminiert:

$$\hat{E}_{\text{Schr.}} = i \sqrt{\hbar \omega_k / (2 \epsilon_0 V)} \cdot \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \cdot \vec{n}_{\vec{k}\lambda}.$$

Bei der Berechnung des Produktes $\hat{D} \cdot \hat{E}_{\text{Schr.}}$ treten vier einzelne Produkte von Operatoren auf:

$$\hat{\pi}^\dagger \cdot \hat{a} \quad , \quad \hat{\pi}^\dagger \cdot \hat{a}^\dagger \quad , \quad \hat{\pi} \cdot \hat{a} \quad \text{und} \quad \hat{\pi} \cdot \hat{a}^\dagger.$$

Zwei dieser Terme können weggelassen werden, da sie aufgrund der Verletzung des Energieerhaltungssatzes keine physikalisch sinnvollen Prozesse beschreiben; es verbleiben lediglich die Terme $\hat{\pi}^\dagger \hat{a}$ und $\hat{\pi} \hat{a}^\dagger$ enthalten. Ersterer steht für einen Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ des Zwei-Niveau-Systems und der gleichzeitigen Erzeugung eines Quants des elektrischen Feldes, der zweite für den umgekehrten Prozess einer Absorption. Zum Schluss führen wir zur Vereinfachung noch Abkürzung

$$g_{\vec{k}\lambda} := e \sqrt{\omega_k / (2 \epsilon_0 \hbar V)} \cdot (\vec{n}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{R}_{12})$$

ein, womit sich der Hamilton-Operator der Dipolwechselwirkung ergibt als:

$$\hat{H}_{\text{ED}} = i \hbar g_{\vec{k}\lambda} \cdot (\hat{\pi}^\dagger \hat{a} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}^\dagger \hat{\pi} \cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}).$$

B.4 Die Anwendung des Quantenregressionstheorems

Aus dem sog. *Quantenregressionstheorem* (vgl. Referenz [163]) lässt sich folgendes ableiten: Sind drei zeitabhängige Operatoren $\hat{A}(t)$, $\hat{B}(t)$ und $\hat{C}(t)$ gegeben und lässt sich die Zeitabhängigkeit von \hat{A} darstellen als

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

so gilt für den Erwartungswert des Produktes aller drei Operatoren:

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

Setzt man nun das Produkt $\hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau)$ gleich mit dem Operator $\hat{A}(t + \tau)$, und ersetzt außerdem $\hat{B}(t)$ durch $\hat{\pi}^\dagger(t)$ sowie $\hat{C}(t)$ durch $\hat{\pi}(t)$, so ergibt sich mit der zeitlichen Entwicklung aus Gleichung 2.16:

$$\langle \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \rangle = \rho_{2\infty} (1 - e^{-\tau/\tau_1}) \cdot \langle \hat{1} \rangle + e^{-\tau/\tau_1} \cdot \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle,$$

dass

$$\begin{aligned} \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle &= \rho_{2\infty} (1 - e^{-\tau/\tau_1}) \cdot \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle \\ &+ e^{-\tau/\tau_1} \cdot \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \hat{\pi}(t) \rangle. \end{aligned}$$

Da außerdem $\hat{\pi}^\dagger \hat{\pi}^\dagger = \hat{\pi} \hat{\pi} = 0$ gilt, verbleibt

$$\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle = \rho_{2\infty} (1 - e^{-\tau/\tau_1}) \cdot \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle.$$

C Die Berechnung des Korrelationshistogramms

Die Prozedur zur Bestimmung des Korrelationshistogramms $C(\tau_i)$ aus dem Ergebnis einer TTTR-Messung ist in Kapitel 4.2.1 stark vereinfacht dargestellt, darum soll das Verfahren hier noch einmal ausführlicher beschrieben werden:

- Von der PicoHarp-Elektronik werden nicht direkt beide Listen für beide APDs, sondern lediglich eine einzige Liste aus 64 Bit-Integern geschrieben. Die einzelnen Integer enthalten zwei Informationen: erstens die Nummer des Detektors, von dem das Korrelationshistogramms Zählereignis detektiert wurde und zweitens den absoluten Zeitpunkt des Ereignisses. Der erste Schritt bei der Berechnung des Histogramms $C(\tau_i)$ ist darum die Aufspaltung in „Liste 1“ und „Liste 2“ für beide APDs, was über eine C-Routine geschieht.
- Anschließend wird, wiederum mit einer C-Routine, aus diesen beiden Listen in mehreren Schritten das Histogramm $C(\tau_i)$ berechnet:
 1. Die zeitliche Gesamtbreite des Histogramms T und die Binsgröße Δb wird vorgegeben.
 2. Für jeden Eintrag t_{1j} aus Liste 1 wird nun ein Einzelhistogramm $c_j(\tau_i)$ mit den Korrelationsereignissen aus Liste 2 gebildet. Dazu betrachtet man alle Einträge letzterer, die im zeitlichen Fenster

$$[t_{1j} - T/2, t_{1j} + T/2]$$

liegen. Die Tatsache, dass die Grenzen dieses Intervalls, insbesondere für die „Randwerte“ von Liste 1, außerhalb der in Liste 2 vorhandenen detektierten Zeiten liegen können, muss am Ende der Histogrammbestimmung durch einen Korrekturfaktor $f(\tau)$ berücksichtigt werden. Dieser wird weiter unten besprochen.

3. Dieses Intervall wird in $T/\Delta b$ Histogrammklassen eingeteilt. Zu jeder gehört eine Zeit t_{2i} , d.h. die Klassen jedes Einzelhistogramms liegen bei den Zeiten

$$t_{2i} = \left(t_{1j} - \frac{T}{2} + \frac{\Delta b}{2} \cdot (2i - 1) \right)_{i=1, 2, \dots, \frac{T}{\Delta b}}.$$

4. In Liste 2 werden für jedes t_{2i} alle Zählereignisse in dem Zeitintervall

$$\left[t_{2i} - \frac{\Delta b}{2}, t_{2i} + \frac{\Delta b}{2} \right]$$

gezählt. Die resultierenden Anzahlen ergeben dann die Werte $c_j(t_{2i})$, aus denen durch die Beziehung

$$t_{2i} - t_{1j} = \tau_i$$

die Einträge i des Einzelhistogramms $c_j(\tau_i)$ gewonnen werden.

5. Die Einträge des Gesamthistogramms $C(\tau_i)$ ergeben sich aus der Summe der Einzelhistogramme $c_j(\tau_i)$, allerdings muss an dieser Stelle der oben erwähnte Korrekturfaktor $f(\tau)$ berücksichtigt werden:

$$C(\tau_i) = \frac{1}{f(\tau)} \cdot \sum_j c_j(\tau_i).$$

6. Zur Berechnung dieses Faktors stellen wir uns den Photonstrom einer Poissonschen Lichtquelle vor: Bei der Korrelationszeit $\tau_i = 0$ beträgt der entsprechende Eintrag des unkorrigierten Gesamthistogramms maximal

$$\dot{N}_1 \cdot T_M,$$

wobei T_M die gesamte Messzeit und \dot{N}_1 die mittlere Zählrate auf Detektor 1 bezeichnet.

Nimmt man nun jedoch beispielsweise die Korrelationszeit $\tau_i = T_M/2$ an, so kann der entsprechende Wert des unkorrigierten Histogramms nur noch maximal $\dot{N}_1 \cdot (T_M - T_M/2)$ betragen, da die Zeit $t_{2i} = \tau_i + t_{1j}$ ab einem Wert von $t_{1j} = T_M/2$ nicht mehr innerhalb der Gesamtmesszeit T_M liegt. Analog liegt der Maximalwert eines Eintrags des unkorrigierten Histogramms für eine bestimmte Korrelationszeit $\tau_i \neq 0$ bei

$$\dot{N}_1 \cdot (T_M - \tau_i).$$

Dieser systematische Fehler bei der Berechnung des Histogramms kann für jede Korrelationszeit τ_i mit Hilfe des Faktors

$$f(\tau_i) = \frac{T_M - \tau_i}{T_M} = 1 - \frac{\tau_i}{T_M}$$

korrigiert werden. Damit folgt für das korrigierte Gesamthistogramm:

$$C(\tau_i) = \frac{1}{1 - \frac{\tau_i}{T_M}} \cdot \sum_j c_j(\tau_i).$$

7. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gilt jedoch ausnahmslos, dass die zeitliche Breite der Histogramme klein gegenüber der Gesamtmesszeit ist. Daraus folgt, dass auch

$$\tau_i \ll T_M$$

ist. Darum kann die Korrektur vernachlässigt werden und es gilt:

$$C(\tau_i) \approx \sum c(\tau_i).$$

D Die Berücksichtigung der Dunkelzählraten der APDs bei gepulster Anregung

Die beiden in unserem HBT-Aufbau verwendeten APDs zeigen Untergrundzählraten von $\dot{N}_{D1} \approx 100 \text{ Hz}$ und $\dot{N}_{D2} \approx 200 \text{ Hz}$. Dieser Untergrund verursacht ungewollte Zählereignisse in den nichtnormierten Korrelationshistogrammen $C(\tau)$. Die Anzahl dieser Ereignisse in jedem Histogrammintervall mit der Breite eines Zeitbins ω lässt als Summe dreier Beiträge berechnen:

1. Zunächst bestimmen wir die Anzahl der Ereignisse, die aufgrund von Korrelationen „echter“ Zählereignisse aus Liste 1 mit Untergrundereignissen in Liste 2 zustande kommt. Sie ergibt sich als

$$C_D^{(1)} \approx (\dot{N}_1 - \dot{N}_{D1}) \cdot \dot{N}_{D2} \cdot T_M \cdot \omega,$$

dabei entspricht T_M der gesamten Messdauer.

2. Der zweite Beitrag wird von der Korrelation von Untergrundereignissen in Liste 1 mit „echten“ Zählereignissen aus Liste 2 verursacht:

$$C_D^{(2)} \approx \dot{N}_{D1} \cdot (\dot{N}_2 - \dot{N}_{D2}) \cdot T_M \cdot \omega.$$

3. Der dritte Summand entspricht der Anzahl miteinander korrelierter Untergrundereignisse in Liste 1 und Liste 2:

$$C_D^{(3)} \approx \dot{N}_{D1} \cdot \dot{N}_{D2} \cdot T_M \cdot \omega.$$

Dabei haben wir vorausgesetzt, dass die Messdauer T_M verglichen mit der zeitlichen Gesamtbreite des Histogramms groß ist. Damit ergibt sich die Gesamtanzahl als Summe der drei Einzelbeiträge zu

$$C_D \approx (\dot{N}_1 \dot{N}_{D2} + \dot{N}_2 \dot{N}_{D1} - \dot{N}_{D1} \dot{N}_{D2}) \cdot T_M \cdot \omega.$$

E Der Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und Anregungsintensität

Wie in Kapitel 6.1 deutlich wird, lässt sich die laterale Intensitätsverteilung des fokussierten Anregungsstrahles anstelle der Airy-Funktion auch mit einer zweidimensionalen Gauß-Verteilung gemäß

$$I(x, y) = I_{\max} \cdot e^{-2(x^2+y^2)/\sigma^2}$$

ausreichend gut beschreiben. Der Zusammenhang zwischen der Gesamtleistung P_{Ges} des fokussierten Lasers und der maximalen Intensität I_{\max} im Zentrum des Fokus kann mit Hilfe dieses Strahlprofils folgendermaßen berechnet werden:

$$P_{\text{Ges}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y) \, dx \, dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\max} \cdot e^{-2(x^2+y^2)/\sigma^2} \, dx \, dy = I_{\max} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \sigma^2$$

D. h. die maximale Intensität im Zentrum des fokussierten Strahles lässt sich über die Formel

$$I_{\max} = \frac{2 \cdot P_{\text{Ges}}}{\pi \cdot \sigma^2}$$

berechnen, wenn man die Gesamtleistung P_{Ges} und mittlere halbe $1/e^2$ -Breite σ einsetzt. Diese wird ebenfalls in Kapitel 6.1 bestimmt und beläuft sich auf 446 nm.

F Die Reflektivität von Iridium

Zur Berechnung der Reflektivität einer dielektrischen Grenzfläche kann man die sog. *Fresnelschen Gleichung* verwendet werden (vgl. beispielsweise Referenz [114]): Fällt ein Lichtstrahl aus einem dielektrischen Medium mit dem Brechungsindex n_i unter einem Winkel θ_i auf eine Grenzfläche zu einem Medium mit n_t , und wird unter dem Winkel θ_t gebrochen, so ergeben sich die Reflektivitäten im Falle zur Einfallsebene senkrechter (R_{\perp}) und waagerechter (R_{\parallel}) Polarisation zu

$$R_{\perp} = \left(\frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right)^2 \quad \text{und} \quad R_{\parallel} = \left(\frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \right)^2.$$

Betrachtet man einen senkrechten Einfall, so ist

$$R_{\theta=0} = R_{\perp} = R_{\parallel} = \left(\frac{n_i - n_t}{n_i + n_t} \right)^2.$$

Für die entsprechende Reflektivität an der Oberfläche von Metallen, die immer einen komplexen Brechungsindex $n = n_{\text{R}} + i n_{\text{I}}$ besitzen, gilt nach Referenz [114]:

$$R_{\theta=0, \text{Metall}} = \frac{(n_{\text{R}} - 1)^2 + n_{\text{I}}^2}{(n_{\text{R}} + 1)^2 + n_{\text{I}}^2}.$$

Im Falle von Iridium gilt bei einer Wellenlänge des einfallenden Lichts von 775 nm, dass $n_{\text{R}} = 2,68$ und $n_{\text{I}} = 5,08$ ist [164]. Daraus folgt:

$$R_{\theta=0, \text{Ir}, 775 \text{ nm}} = 73 \%.$$

Literaturverzeichnis

- [1] M. Planck, *Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum*, Ann. Phys. **309**, 553 (1901)
- [2] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **322**, 132 (1905)
- [3] G. N. Lewis, *The Conservation of Photons*, Nature **118**, 874 (1926)
- [4] J. F. Clauser, *Experimental distinction between the quantum and classical field-theoretic predictions for the photoelectric effect*, Phys. Rev. D **9**, 853 (1974)
- [5] P. Grangier, R. G. und A. Aspect, *Experimental Evidence for a Photon Anticorrelation Effect on a Beam Splitter: A New Light on Single-Photon Interferences*, Europhys. Lett **1**, 173 (1986)
- [6] C. K. Hong, Z. Y. Ou und L. Mandel, *Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2044 (1987)
- [7] C. H. Bennett und G. Brassard, *Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing*, Proc. IEEE Int. Conf. Computers, Systems & Signal Processing, 175 (Bangalore, Indien, 1984)
- [8] W. K. Wootters und W. H. Zurek, *A single quantum cannot be cloned*, Nature **299**, 802 (1982)
- [9] M. Fox, *Quantum Optics* (Oxford University Press, 2006)
- [10] G. Brassard, N. Lütkenhaus, T. Mor und B. C. Sanders, *Limitations on Practical Quantum Cryptography*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1330 (2000)
- [11] S. Scheel, *Single-photon sources—an introduction*, J. Mod. Opt. **56**, 141 (2009)
- [12] W.-Y. Hwang, *Quantum Key Distribution with High Loss: Toward Global Secure Communication*, Physical Review Letters **91**, 057901 (2003)
- [13] T. Schmitt-Manderbach, H. Weier, M. Fürst, R. Ursin, F. Tiefenbacher, T. Scheidl, J. Perdigues, Z. Sodnik, C. Kurtsiefer, J. G. Rarity, A. Zeilinger und H. Weinfurter, *Experimental Demonstration of Free-Space Decoy-State Quantum Key Distribution over 144 km*, Phys. Rev. Lett. **98**, 010504 (2007)
- [14] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat und P. Grangier, *Single Photon Quantum Cryptography*, Phys. Rev. Lett. **89**, 187901 (2002)

- [15] E. Waks, K. Inoue, C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. S. Solomon und Y. Yamamoto, *Secure communication: Quantum cryptography with a photon turnstile*, Nature **420**, 762 (2002)
- [16] J. L. O'Brien, A. Furusawa und J. Vuckovic, *Photonic quantum technologies*, Nat. Photon. **3**, 687 (2009)
- [17] H. Häffner, W. Hansel, C. F. Roos, J. Benhelm, D. Chek-al kar, M. Chwalla, T. Korber, U. D. Rapol, M. Riebe, P. O. Schmidt, C. Becher, O. Guhne, W. Dur und R. Blatt, *Scalable multiparticle entanglement of trapped ions*, Nature **438**, 643 (2005)
- [18] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe und J. L. O'Brien, *Quantum computers*, Nature **464**, 45 (2010)
- [19] P. W. Shor, *Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer*, SIAM J. Comput. **26**, 1484 (1997)
- [20] J. I. Cirac, P. Zoller, H. J. Kimble und H. Mabuchi, *Quantum State Transfer and Entanglement Distribution among Distant Nodes in a Quantum Network*, Physical Review Letters **78**, 3221 (1997)
- [21] E. Knill, R. Laflamme und G. J. Milburn, *A scheme for efficient quantum computation with linear optics*, Nature **409**, 46 (2001)
- [22] J. L. O'Brien, G. J. Pryde, A. G. White, T. C. Ralph und D. Branning, *Demonstration of an all-optical quantum controlled-NOT gate*, Nature **426**, 264 (2003)
- [23] R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss, *A new type of interferometer for use in radio astronomy*, Phil. Mag. **45**, 663 (1954)
- [24] R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss, *Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light*, Nature **177**, 27 (1956)
- [25] H. J. Kimble, M. Dagenais und L. Mandel, *Photon Antibunching in Resonance Fluorescence*, Phys. Rev. Lett. **39**, 691 (1977)
- [26] F. Diedrich und H. Walther, *Nonclassical radiation of a single stored ion*, Phys. Rev. Lett. **58**, 203 (1987)
- [27] A. Kuhn, M. Hennrich und G. Rempe, *Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking*, Phys. Rev. Lett. **89**, 067901 (2002)
- [28] N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore und K. Bergmann, *Laser-Induced Population Transfer by Adiabatic Passage Techniques*, Ann. Rev. Phys. Chem. **52**, 763 (2001)

- [29] M. Keller, B. Lange, K. Hayasaka, W. Lange und H. Walther, *Continuous generation of single photons with controlled waveform in an ion-trap cavity system*, Nature **431**, 1075 (2004)
- [30] C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat und M. Orrit, *Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2722 (1999)
- [31] B. Lounis und W. E. Moerner, *Single photons on demand from a single molecule at room temperature*, Nature **407**, 491 (2000)
- [32] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu und A. Imamoglu, *A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device*, Science **290**, 2282 (2000)
- [33] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher und A. Forchel, *Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2920 (2002)
- [34] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie und M. Pepper, *Electrically Driven Single-Photon Source*, Science **295**, 102 (2002)
- [35] A. Högele, C. Galland, M. Winger und A. Imamoglu, *Photon Antibunching in the Photoluminescence Spectra of a Single Carbon Nanotube*, Phys. Rev. Lett. **100**, 217401 (2008)
- [36] B. Lounis und M. Orrit, *Single-photon sources*, Rep. Prog. Phys. **68**, 1129 (2005)
- [37] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat und P. Grangier, *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*, Opt. Lett. **25**, 1294 (2000)
- [38] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. Stacey, J. McCallum, A. D. Greentree und S. Prawer, *Two-Level Ultrabright Single Photon Emission from Diamond Nanocrystals*, Nano Lett. **9**, 3191 (2009)
- [39] I. Aharonovich, S. Castelletto, B. C. Johnson, J. C. McCallum, D. A. Simpson, A. D. Greentree und S. Prawer, *Chromium single photon emitters in diamond fabricated by ion implantation*, Phys. Rev. B **81**, 121201 (2010)
- [40] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter und B. Burchard, *Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation*, J. Phys. B **39**, 37 (2006)

- [41] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck und C. Becher, *Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium*, New J. Phys. **13**, 025012 (2011)
- [42] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Stable single-photon source in the near infrared*, New J. Phys. **6**, 98 (2004)
- [43] E. Wu, J. R. Rabeau, G. Roger, F. Treussart, H. Zeng, P. Grangier, S. Praver und J.-F. Roch, *Room temperature triggered single-photon source in the near infrared*, New J. Phys. **9**, 434 (2007)
- [44] V. A. Nadolinny, A. P. Yeliseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva und B. N. Feigelson, *A study of ^{13}C hyperfine structure in the EPR of nickel-nitrogen-containing centres in diamond and correlation with their optical properties*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 7357 (1999)
- [45] I. Aharonovich, C. Zhou, A. Stacey, F. Treussart, J.-F. Roch und S. Praver, *Formation of color centers in nanodiamonds by plasma assisted diffusion of impurities from the growth substrate*, Appl. Phys. Lett. **93**, 243112 (2008)
- [46] I. Aharonovich, C. Zhou, A. Stacey, J. Orwa, S. Castelletto, D. Simpson, A. D. Greentree, F. Treussart, J.-F. Roch und S. Praver, *Enhanced single-photon emission in the near infrared from a diamond color center*, Phys. Rev. B **79**, 235316 (2009)
- [47] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, 2000)
- [48] S. C. Kitson, P. Jonsson, J. G. Rarity und P. R. Tapster, *Intensity fluctuation spectroscopy of small numbers of dye molecules in a microcavity*, Phys. Rev. A **58**, 620 (1998)
- [49] E. Wu, V. Jacques, H. Zeng, P. Grangier, F. Treussart und J.-F. Roch, *Narrow-band single-photon emission in the near infrared for quantum key distribution*, Opt. Express **14**, 1296 (2006)
- [50] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda und H. Weinfurter, *Stable Solid-State Source of Single Photons*, Phys. Rev. Lett. **85**, 290 (2000)
- [51] L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht und U. P. Wild, *Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1148 (2000)
- [52] F. P. Bundy, *Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon*, Physica A **156**, 169 (1989)
- [53] V. R. Howes, *The Graphitization of Diamond*, Proc. Phys. Soc. **80**, 648 (1962)

- [54] P. John, N. Polwart, C. E. Troupe und J. I. B. Wilson, *The oxidation of (100) textured diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **11**, 861 (2002)
- [55] W. H. Bragg und W. L. Bragg, *The Structure of the Diamond*, *Nature* **91**, 557 (1913)
- [56] T. Saotome, K. Ohashi, T. Sato, H. Maeta, K. Haruna und F. Ono, *Thermal expansion of a boron-doped diamond single crystal at low temperatures*, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1267 (1998)
- [57] C. D. Clark, P. J. Dean und P. V. Harris, *Intrinsic edge absorption in diamond*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **277**, 312 (1964)
- [58] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond* (Springer, 2001)
- [59] B. Massarani, J. C. Bourgoin und R. M. Chrenko, *Hopping conduction in semiconducting diamond*, *Phys. Rev. B* **17**, 1758 (1978)
- [60] M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego und N. M. Everitt, *Thin film diamond by chemical vapour deposition methods*, *Chem. Soc. Rev.* **23**, 21 (1994)
- [61] C. Moelle, S. Klose, F. Szücs, H. J. Fecht, C. Johnston, P. R. Chalker und M. Werner, *Measurement and calculation of the thermal expansion coefficient of diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **6**, 839 (1997)
- [62] P. W. May, *Diamond thin films: a 21st-century material*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358**, 473 (2000)
- [63] S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuss, M. Schreck und B. Stritzker, *A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4541 (2004)
- [64] M. J. Verstraete und J.-C. Charlier, *Why is iridium the best substrate for single crystal diamond growth?*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 191917 (2005)
- [65] T. Teraji, S. Mitani, C. Wang und T. Ito, *Growth of high-quality homoepitaxial CVD diamond films at high growth rate*, *J. Cryst. Growth* **235**, 287 (2002)
- [66] D. Pradhan, Y. C. Lee, C. W. Pao, W. F. Pong und I. N. Lin, *Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond film and its field emission properties*, *Diam. Relat. Mat.* **15**, 2001 (2006)
- [67] C. Hepp, *Spektroskopische Untersuchungen an optisch aktiven Defektzentren in CVD-Diamantfilmen* (Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2008)
- [68] M. Nesládek, K. Meykens, L. M. Stals, M. Vaněček und J. Rosa, *Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films*, *Phys. Rev. B* **54**, 5552 (1996)

- [69] P. Achatz, J. A. Garrido, M. Stutzmann, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka und D. Steinmüller, *Optical properties of nanocrystalline diamond thin films*, Appl. Phys. Lett. **88**, 101908 (2006)
- [70] T. A. Kennedy, J. S. Colton, J. E. Butler, R. C. Linares und P. J. Doering, *Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4190 (2003)
- [71] A. D. Greentree, B. A. Fairchild, F. M. Hossain und S. Praver, *Diamond integrated quantum photonics*, Mat. Today **11**, 22 (2008)
- [72] J. H. N. Loubser und J. A. van Wyk, *Electron spin resonance in the study of diamond*, Rep. Prog. Phys. **41**, 1201 (1978)
- [73] G. Davies und M. F. Hamer, *Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond*, Proc. R. Soc. Lond. A **348**, 285 (1976)
- [74] C. Braig, P. Zarda, C. Kurtsiefer und H. Weinfurter, *Experimental demonstration of complementarity with single photons*, Appl. Phys. B **76**, 113 (2003)
- [75] A. Batalov, C. Zierl, T. Gaebel, P. Neumann, I.-Y. Chan, G. Balasubramanian, P. R. Hemmer, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Temporal Coherence of Photons Emitted by Single Nitrogen-Vacancy Defect Centers in Diamond Using Optical Rabi-Oscillations*, Phys. Rev. Lett. **100**, 077401 (2008)
- [76] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato und D. D. Awschalom, *Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond*, Nat. Phys. **1**, 94 (2005)
- [77] T. P. M. Alegre, C. Santori, G. Medeiros-Ribeiro und R. G. Beausoleil, *Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond*, Phys. Rev. B **76**, 165205 (2007)
- [78] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber und J. Wrachtrup, *Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin*, Phys. Rev. Lett. **92**, 076401 (2004)
- [79] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond*, Nat. Mat. **8**, 383 (2009)
- [80] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber und J. Wrachtrup, *Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate*, Phys. Rev. Lett. **93**, 130501 (2004)
- [81] M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer und M. D. Lukin, *Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond*, Science **316**, 1312 (2007)

- [82] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Multipartite Entanglement Among Single Spins in Diamond*, *Science* **320**, 1326 (2008)
- [83] P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid*, *Nat. Phys.* **6**, 249 (2010)
- [84] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth und M. D. Lukin, *Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond*, *Nature* **455**, 644 (2008)
- [85] S. Castelletto, I. Aharonovich, B. C. Gibson, B. C. Johnson und S. Praver, *Imaging and Quantum-Efficiency Measurement of Chromium Emitters in Diamond*, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010)
- [86] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. D. Greentree und S. Praver, *Photophysics of chromium-related diamond single-photon emitters*, *Phys. Rev. A* **81**, 043813 (2010)
- [87] I. Aharonovich, S. Castelletto, B. C. Johnson, J. C. McCallum und S. Praver, *Engineering chromium-related single photon emitters in single crystal diamonds*, *New J. Phys.* **13**, 045015 (2011)
- [88] V. S. Vavilov, A. A. Gippius, B. V. Zeitsev, B. V. Deryagin, S. B. V. und A. E. Aleksenko, *Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films*, *Sov. Phys. Semicond.* **14**, 1078 (1980)
- [89] C. D. Clark und C. B. Dickerson, *The 1.681 eV centre in polycrystalline diamond*, *Surf. Coat. Technol.* **47**, 336 (1991)
- [90] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi und G. Sittas, *Silicon defects in diamond*, *Phys. Rev. B* **51**, 16681 (1995)
- [91] J. P. Goss, P. R. Briddon und M. J. Shaw, *Density functional simulations of silicon-containing point defects in diamond*, *Phys. Rev. B* **76**, 075204 (2007)
- [92] H. A. Jahn und E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **161**, 220 (1937)
- [93] A. T. Collins, L. Allers, C. J. H. Wort und G. A. Scarsbrook, *The annealing of radiation damage in De Beers colourless CVD diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **3**, 932 (1994)
- [94] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon und S. Öberg, *The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3041 (1996)

- [95] J. P. Goss, P. R. Briddon, M. J. Rayson, S. J. Sque und R. Jones, *Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond*, Phys. Rev. B **72**, 035214 (2005)
- [96] J. H. N. Loubser und W. P. van Ryneveld, *Electron Spin Resonance of Nickel in Synthetic Diamonds*, Nature **211**, 517 (1966)
- [97] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolinny, B. Feigelson, J. M. Baker, M. Newton und O. Yuryeva, *Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe-Ni-C system*, Diam. Relat. Mat. **12**, 2147 (2003)
- [98] A. P. Yelisseyev, J. W. Steeds, Y. V. Babich und B. N. Feigelson, *A new approach to investigation of nickel defect transformation in the HPHT synthetic diamonds using local optical spectroscopy*, Diam. Relat. Mat. **15**, 1886 (2006)
- [99] A. A. Gippius, V. S. Vavilov, A. M. Zaitsev und B. S. Zhakupbekov, *Defects production and interaction in ion-implanted diamond*, Physica B+C **116**, 187 (1983)
- [100] A. T. Collins und P. M. Spear, *The 1.40 eV and 2.56 eV centres in synthetic diamond*, J. Phys. C **16**, 963 (1983)
- [101] G. Davies, A. J. Neves und M. H. Nazaré, *Nickel Isotope Effects in the 1.4 eV Centre in Synthetic Diamond*, Europhys. Lett **9**, 47 (1989)
- [102] K. Iakoubovskii und G. Davies, *Vibronic effects in the 1.4-eV optical center in diamond*, Phys. Rev. B **70**, 245206 (2004)
- [103] J. R. Rabeau, Y. L. Chin, S. Praver, F. Jelezko, T. Gaebel und J. Wrachtrup, *Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **86**, 131926 (2005)
- [104] G. D. Marshall, T. Gaebel, J. C. F. Matthews, J. Enderlein, J. L. O'Brian und J. R. Rabeau, *Coherence properties of a single dipole emitter in diamond*, New J. Phys. **13**, 055016 (2011)
- [105] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer und A. M. Zaitsev, *Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks*, New J. Phys. **13**, 035024 (2011)
- [106] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, P. C. Münzinger und P. Michler, *1.681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films*, Phys. Rev. B **50**, 14554 (1994)
- [107] P. Siyushev, V. Jacques, I. Aharonovich, F. Kaiser, T. Müller, L. Lombez, M. Atatüre, S. Castelletto, S. Praver, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Low temperature optical characterization of near infrared single photon emitter in nanodiamonds*, New J. Phys. **11**, 113029 (2009)

- [108] G. Dollinger, A. Bergmaier, C. M. Frey, M. Roesler und H. Verhoeven, *Impurities of light elements in CVD diamond*, Diam. Relat. Mat. **4**, 591 (1995)
- [109] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko und J. Wrachtrup, *Generation of single color centers by focused nitrogen implantation*, Appl. Phys. Lett. **87**, 261909 (2005)
- [110] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff und B. Kohler, *Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3096 (1999)
- [111] P. H. Rose, *The three-stage tandem accelerator*, Nucl. Instrum. Meth. **11**, 49 (1961)
- [112] J. P. Biersack und L. G. Haggmark, *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*, Nucl. Instrum. Meth. **174**, 257 (1980)
- [113] E. Abbe, *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*, Arch. Mikrosk. Anat. **9**, 413 (1873)
- [114] E. Hecht, *Optik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005)
- [115] R. H. Webb, *Confocal optical microscopy*, Rep. Prog. Phys. **59**, 427 (1996)
- [116] B. Richards und E. Wolf, *Electromagnetic Diffraction in Optical Systems. II. Structure of the Image Field in an Aplanatic System*, Proc. R. Soc. Lond. A **253**, 358 (1959)
- [117] L. Novotny und B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, 2007)
- [118] T. Plakhotnik, W. E. Moerner, V. Palm und U. P. Wild, *Single molecule spectroscopy: maximum emission rate and saturation intensity*, Opt. Commun. **114**, 83 (1995)
- [119] R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss, *The Question of Correlation between Photons in Coherent Light Rays*, Nature **148**, 1447 (1956)
- [120] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (John Wiley & Sons, 2007)
- [121] J. Meijer, T. Vogel, B. Burchard, I. W. Rangelow, L. Bischoff, J. Wrachtrup, M. Domhan, F. Jelezko, W. Schnitzler, S. A. Schulz, K. Singer und F. Schmidt-Kaler, *Concept of deterministic single ion doping with sub-nm spatial resolution*, Appl. Phys. A **83**, 321 (2006)
- [122] P. Reinke, G. Franz, P. Oelhafen und J. Ullmann, *Structural changes in diamond and amorphous carbon induced by low-energy ion irradiation*, Phys. Rev. B **54**, 7067 (1996)

- [123] C. Santori, P. E. Barclay, K.-M. C. Fu und R. G. Beausoleil, *Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing*, Phys. Rev. B **79**, 125313 (2009)
- [124] 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**, 121907 (2010)
- [125] 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**, 1615 (1977)
- [126] 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**, 1495 (1979)
- [127] K. Iakoubovskii, *Optical study of defects in diamond* (Dissertation, Katholieke Universiteit Leuven, 2000)
- [128] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Green-tree, S. Praver, E. Trajkov, P. R. Hemmer und J. Wrachtrup, *Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond*, Appl. Phys. B **82**, 243 (2006)
- [129] C. Wang, *A Solid-State Single Photon Source Based on Color Centers in Diamond* (Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007)
- [130] D. E. Gómez, J. van Embden, P. Mulvaney, M. J. Fernée und H. Rubinsztein-Dunlop, *Exciton-Trion Transitions in Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals*, ACS Nano **3**, 2281 (2009)
- [131] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens und M. Nesladek, *Photochromism of vacancy-related centres in diamond*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 189 (2000)
- [132] J. T. Fourkas, *Rapid determination of the three-dimensional orientation of single molecules*, Opt. Lett. **26**, 211 (2001)
- [133] T. Ha, T. A. Laurence, D. S. Chemla und S. Weiss, *Polarization Spectroscopy of Single Fluorescent Molecules*, J. Phys. Chem. B **103**, 6839 (1999)
- [134] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat und P. Grangier, *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*, Phys. Rev. A **64**, 061802 (2001)
- [135] G. Nienhuis und C. T. J. Alkemade, *Atomic radiative transition probabilities in a continuous medium*, Physica B+C **81**, 181 (1976)
- [136] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J.-M. Frigerio, J.-P. Hermier und A. Maître, *Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface*, Opt. Express **18**, 7440 (2010)

- [137] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, 2002)
- [138] K. G. Lee, X. W. Chen, H. Eghlidi, P. Kukura, R. Lettow, A. Renn, V. Sandoghdar und S. Gotzinger, *A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency*, Nat. Photon. **5**, 166 (2011)
- [139] J. C. Bergquist, R. G. Hulet, W. M. Itano und D. J. Wineland, *Observation of Quantum Jumps in a Single Atom*, Phys. Rev. Lett. **57**, 1699 (1986)
- [140] T. Basche, S. Kummer und C. Brauchle, *Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule*, Nature **373**, 132 (1995)
- [141] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Linnros und J. Valenta, *Luminescence blinking of a Si quantum dot in a SiO₂ shell*, Phys. Rev. B **71**, 115331 (2005)
- [142] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher und D. J. Nesbitt, *Non-exponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior*, J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000)
- [143] R. Verberk, A. M. van Oijen und M. Orrit, *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*, Phys. Rev. B **66**, 233202 (2002)
- [144] F. Cichos, C. von Borczyskowski und M. Orrit, *Power-law intermittency of single emitters*, Curr. Op. Coll. & Interf. Sci. **12**, 272 (2007)
- [145] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin und J. R. Rabeau, *Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds*, Nat. Nanotechnol. **5**, 345 (2010)
- [146] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale und Y. Yamamoto, *Triggered Single Photons from a Quantum Dot*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1502 (2001)
- [147] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat und P. Grangier, *Room temperature stable single-photon source*, Eur. Phys. J. D **18**, 191 (2002)
- [148] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat und P. Grangier, *Single-photon generation by pulsed excitation of a single dipole*, Phys. Rev. A **62**, 063817 (2000)
- [149] E. Wu, J. R. Rabeau, F. Treussart, H. Zeng, P. Grangier, S. Praver und J. F. Roch, *Nonclassical photon statistics in a single nickel-nitrogen diamond color center photoluminescence at room temperature*, J. Mod. Opt. **55**, 2893 (2008)
- [150] W. Demtröder, *Laserspektroskopie* (Springer, 2007)
- [151] J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, S. Praver, F. Jelezko, I. Mirza und J. Wrachtrup, *Single Nitrogen Vacancy Centers in Chemical Vapor Deposited Diamond Nanocrystals*, Nano Lett. **7**, 3433 (2007)

- [152] C. Santori, P. E. Barclay, K.-M. C. Fu, R. G. Beausoleil, S. Spillane und M. Fisch, *Nanophotonics for quantum optics using nitrogen-vacancy centers in diamond*, *Nanotechn.* **21**, 274008 (2010)
- [153] Y. Shen, T. M. Sweeney und H. Wang, *Zero-phonon linewidth of single nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals*, *Phys. Rev. B* **77**, 033201 (2008)
- [154] V. Hizhnyakov, H. Kaasik und I. Sildos, *Zero-Phonon Lines: The Effect of a Strong Softening of Elastic Springs in the Excited State*, *Phys. Status Solidi B* **234**, 644 (2002)
- [155] J. J. Olivero und R. L. Longbothum, *Empirical fits to the Voigt line width: A brief review*, *J. Quant. Spectrosc. & Rad. Transfer* **17**, 233 (1977)
- [156] N. Tsubouchi, M. Ogura, H. Watanabe, A. Chayahara und H. Okushi, *Diamond doped by hot ion implantation*, *Mat. Sci. Forum* **600-603**, 1353 (2009)
- [157] A. Stacey, I. Aharonovich, S. Praver und J. E. Butler, *Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition*, *Diam. Relat. Mat.* **18**, 51 (2009)
- [158] E. M. Purcell, *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946)
- [159] C.-H. Su, A. D. Greentree und L. C. L. Hollenberg, *Towards a picosecond transform-limited nitrogen-vacancy based single photon source*, *Opt. Express* **16**, 6240 (2008)
- [160] J. Riedrich-Möller, E. Neu und C. Becher, *Design of microcavities in diamond-based photonic crystals by Fourier- and real-space analysis of cavity fields*, *Photon. & Nanostr.* **8**, 150 (2010)
- [161] J. Wolters, A. W. Schell, G. Kewes, N. Nusse, M. Schoengen, H. Doscher, T. Hannappel, B. Lochel, M. Barth und O. Benson, *Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 141108 (2010)
- [162] D. J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (De Gruyter, 2001)
- [163] L. Mandel und E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics* (Cambridge University Press, 1995)
- [164] E. D. H. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, 1998)

Publikationen

- M. Grün, P. Miska, E. Neu, D. Steinmetz, F. Montaigne, H. Rinnert, C. Becher und M. Vergnat, *Towards spectroscopy of a few silicon nanocrystals embedded in silica*, Physica E **41**, 998 (2009)
- D. Steinmetz, R. Albrecht, E. Neu, S. Ghodbane, D. Steinmuller-Nethl, S. Deutsch, J. Reichel und C. Becher, *Towards optimized single photon sources based on color centers in diamond*, CLEO Europe - EQEC 2009 **10.1109**, 5191456 (2009)
- D. Steinmetz, E. Neu, C. Hepp, R. Albrecht, W. Bolse, J. Meijer, D. Rogalla und C. Becher, *Single-photon emission from Ni-related color centers in CVD diamond*, Proc. SPIE **7727**, 77270P (2010)
- E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck und C. Becher, *Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium*, New J. Phys. **13**, 025012 (2011)
- D. Steinmetz, E. Neu, J. Meijer, W. Bolse und C. Becher, *Single photon emitters based on Ni/Si related defects in single crystalline diamond*, Appl. Phys. B **102**, 45 (2011)
- E. Neu, C. Arend, E. Gross, C. Hepp, F. Guldner, C. Hepp, D. Steinmetz, E. Zscherpel, S. Ghodbane, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, Y. Liang, A. Krueger und C. Becher, *Narrowband fluorescent nanodiamonds produced from chemical vapor deposition films*, Akzeptiert bei: Appl. Phys. Lett., Vorabversion: <http://arxiv.org> **1104**, 4076 (2011)

Danke!

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen meinen Dank aussprechen, die direkt oder indirekt am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren.

An erster Stelle ist hier mein Doktorvater Herr Prof. Dr. Christoph Becher zu nennen. Er hat mir den Zugang zu diesem Thema ermöglicht und mir die großartige Chance gegeben, mich fachlich zu verändern und am Neuaufbau einer Arbeitsgruppe mitzuwirken. Seine Tür war immer offen und trotz aller materialwissenschaftlichen und technischen Probleme hat er niemals die Geduld verloren.

Ein großer Dank gilt auch all denjenigen, die an der Herstellung der Diamantproben beteiligt waren und ohne die diese Arbeit ebenfalls nicht zustande gekommen wäre. Dies sind meine Mitarbeiterin Elke Neu und die Gruppe um Herrn Dr. Matthias Schreck an der Universität Augsburg, außerdem Herr Prof. Dr. Wolfgang Bolse von der Universität Stuttgart und besonders das Team von Herrn PD Dr. Jan Meijer am RUBION Bochum.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen anderen Mitarbeitern des Fachbereichs, die in technischen und organisatorischen Dingen eine große Unterstützung waren. Dabei sind Philip Born vom INM und Jörg Schmauch aus der AG Birringer zu nennen, Herr Dr. Heinz Schmitt, unser Werkstatt-Team um Michael Schmitt, außerdem Rolf Kiefer, unsere Elektroniker Stefan Loew und Wolfgang Hoppe und unsere Sekretärinnen Elke Huschens und Evelyn Treib.

Für das gute Arbeitsklima gebührt der gesamten Arbeitsgruppe Becher ein ganz herzliches Dankeschön. Ihr wart tolle Kollegen! Herauszuheben sind Christian Hepp und Elke Neu, die mir auch in schwierigen, dunklen Zeiten im Labor immer das Gefühl gegeben haben, nicht alleine zu sein. Ganz besonders Elke hat mit zahllosen fachlichen Diskussionen und mit ihrem großartigen Engagement entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Einen wichtigen Beitrag haben natürlich auch all die anderen guten Freunde geleistet, die ich während meiner Zeit an der Uni Saarbrücken gewonnen habe und die mich in verschiedenen Phasen meiner physikalischen Laufbahn begleitet haben. Vielen Dank euch allen!

Schließlich möchte ich mich herzlichst bei meiner Familie dafür bedanken, dass sie mich immer unterstützt, immer an mich geglaubt und mir immer das Gefühl gegeben hat, stolz auf mich zu sein. Mein größter Dank aber gilt meiner lieben Frau Katrin. Du warst immer für mich da und hast auch in schwierigen Zeiten dafür gesorgt, dass ich den Mut nicht verliere. Ohne dich hätte ich es niemals geschafft!