

# Optisch detektierte Magnetresonanz an NV-Zentren in Diamant

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
“Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Physikalische Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Yevgeniy Shapiro

geb. in Shitomir

Mainz, März 2015



JOHANNES GUTENBERG  
UNIVERSITÄT MAINZ



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von [Name gelöscht] am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in der Zeit von März 2012 bis März 2015 angefertigt.

D77 (Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz)

Dekan: [Die Namen von Dekan

1. Berichterstatter: und Gutachtern sind

2. Berichterstatter: gelöscht.]

Einreichdatum: 26.03.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2015

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und andere als in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die ich wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen habe, sind als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Mainz, März 2015

Meinen Eltern gewidmet.  
Посвящается моим родителям.

“ Nur aufbauen und messen... “



# Zusammenfassung (german abstract )

Die rasante Entwicklung der Computerindustrie durch die stetige Verkleinerung der Transistoren führt immer schneller zum Erreichen der Grenze der Si-Technologie, ab der die Tunnelprozesse in den Transistoren ihre weitere Verkleinerung und Erhöhung ihrer Dichte in den Prozessoren nicht mehr zulassen. Die Zukunft der Computertechnologie liegt in der Verarbeitung der Quanteninformation. Für die Entwicklung von Quantencomputern ist die Detektion und gezielte Manipulation einzelner Spins in Festkörpern von größter Bedeutung. Die Standardmethoden der Spindetektion, wie ESR, erlauben jedoch nur die Detektion von Spinensembles. Die Idee, die das Auslesen von einzelnen Spins ermöglichen sollte, besteht darin, die Manipulation getrennt von der Detektion auszuführen.

Bei dem NV<sup>-</sup>Zentrum handelt es sich um eine spezielle Gitterfehlerstelle im Diamant, die sich als einen atomaren, optisch auslesbaren Magnetfeldsensor benutzen lässt. Durch die Messung seiner Fluoreszenz sollte es möglich sein die Manipulation anderer, optisch nicht detektierbaren, "Dunkel spins" in unmittelbarer Nähe des NV-Zentrums mittels der Spin-Spin-Kopplung zu detektieren. Das vorgeschlagene Modell des Quantencomputers basiert auf dem in SWCNT eingeschlossenen N@C<sub>60</sub>. Die Peapods, wie die Einheiten aus den in Kohlenstoffnanoröhre gepackten Fullerenen mit eingefangem Stickstoff genannt werden, sollen die Grundlage für die Recheneinheiten eines wahren skalierbaren Quantencomputers bilden. Die in ihnen mit dem Stickstoff-Elektronenspin durchgeführten Rechnungen sollen mit den oberflächennahen NV-Zentren (von Diamantplatten), über denen sie positioniert sein sollen, optisch ausgelesen werden.

Die vorliegende Arbeit hatte das primäre Ziel, die Kopplung der oberflächennahen NV-Einzelzentren an die optisch nicht detektierbaren Spins der Radikal-Moleküle auf der Diamantoberfläche mittels der ODMR-Kopplungsexperimente optisch zu detektieren und damit entscheidende Schritte auf dem Wege der Realisierung eines Quantenregisters zu tun.

Es wurde ein sich im Entwicklungsstadium befindende ODMR-Setup wieder aufgebaut und seine bisherige Funktionsweise wurde an kommerziellen NV-Zentrum-reichen Nanodiamanten verifiziert. Im nächsten Schritt wurde die Effektivität und Weise der Messung an die Detektion und Manipulation der oberflächennah (< 7 nm Tiefe) implantierten NV-Einzelzentren in Diamantplatten angepasst. Ein sehr großer Teil der Arbeit, der hier nur bedingt beschrieben werden kann, bestand aus der Anpassung der existierenden Steuersoftware an die Problematik der praktischen Messung. Anschließend wurde die korrekte Funktion aller implementierten Pulssequenzen und anderer Software-Verbesserungen durch die Messung an oberflächennah implantierten NV-Einzelzentren verifiziert. Auch wurde der Messplatz um die zur Messung der Doppelresonanz notwendigen Komponenten wie einen steuerbaren Elektromagneten und RF-Signalquelle erweitert. Unter der Berücksichtigung der thermischen Stabilität von N@C<sub>60</sub> wurde für zukünftige Experimente auch ein optischer Kryostat geplant, gebaut, in das Setup integriert und charakterisiert.

Die Spin-Spin-Kopplungsexperimente wurden mit dem sauerstoffstabilen Galvinoxyl-Radikal als einem Modell-System für Kopplung durchgeführt. Dabei wurde über die Kopplung mit einem NV-Zentrum das RF-Spektrum des gekoppelten Radikal-Spins beobachtet. Auch konnte von dem gekoppelten Spin eine Rabi-Nutation aufgenommen werden.

Es wurden auch weitere Aspekte der Peapod Messung und Oberflächenimplantation betrachtet. Es wurde untersucht, ob sich die NV-Detektion durch die SWCNTs, Peapods oder Fullerene stören lässt. Es zeigte sich, dass die Komponenten des geplanten Quantencomputers, bis auf die C<sub>60</sub>-Cluster, für eine ODMR-Messanordnung nicht detektierbar sind und die NV-Messung nicht stören werden. Es wurde auch betrachtet, welche Arten von kommerziellen Diamantplatten für die Oberflächenimplantation geeignet sind, für die Kopplungsmessungen geeignete Dichte der implantierten NV-Zentren abgeschätzt und eine Implantation mit abgeschätzter Dichte betrachtet.

# Abstract

The rapid development of computer industry through continuous miniaturization of transistors leads with exponentially rising speed towards the border of the silicon technology, where tunneling processes no longer permit both the further miniaturization of transistors and the increase in their density in the processors. The future of computer technology is quantum-information processing. For the development of quantum computers we need methods for detection and manipulation of single spins in solid state systems. The standard methods of spin detection, like ESR, allow the detection of spin ensembles only. So the idea for a realisation of single spin readout is to perform a spin manipulation separated from the detection.

A nitrogen-vacancy-center (NV-center) is a special point defect in diamond, which can be used as an atomic scale magnetic field sensor with optical readout. Through the measurement of its fluorescence it should be possible to detect a manipulation of other, optically not detectable, so called "dark spins" in close proximity to the NV-center by the means of spin-spin-coupling. The proposed quantum computer model is based on N@C<sub>60</sub> encapsulated in SWCNT. The peapods, as such molecules consisting of fullerenes in carbon nanotubes are called, should be a basic computational units of a truly scalable quantum computer. The calculations made with the electron spin of nitrogen inside of N@C<sub>60</sub> should be optically detectable with near-surface NV-centers of the bulk diamond, on the surface of which the peapods should be positioned.

This work had a primary goal to detect a coupling between the near-surface NV-centers and optically not detectable spins of radical-molecules deposited on diamond surface by means of ODMR coupling experiments with optical readout and to do in this way further step towards the realization of quantum register.

At first an "old" ODMR setup, which was in state of development, was rebuilt. Its most recent functions were verified by measurements on commercial nanodiamonds with multiple NV-centers. In the next step the effectiveness and the way of detection was adapted to the needs of surface implanted (< 7 nm depth) single NV-centers of the bulk diamond samples. At least a half of this work, which can not completely be described here, was made of customization and further development of control software to let match its behavior to the practical problems of real measurements. Finally the correct function of all implemented pulse sequences and software modifications was shown on surface implanted single NV-centers. The setup was also expanded with additional components, needed for double resonance experiments, such as software-controlled electromagnet and RF source. Taking into account a thermal stability of N@C<sub>60</sub> an optical cryostat was developed, built, integrated into setup and characterized.

Spin-spin-coupling experiments with optical readout were performed on an oxygen stable galvinoxyl radical as a model system for coupling. The RF spectrum of the coupled radical-spin was observed through the coupling to NV-center. Also a Rabi-nutation sequence was successfully performed on the coupled spin.

Also some other aspects of ODMR measurements like fluorescence of peapods and surface implantation were studied. There were made tests, if the observed fluorescence of surface NV-centers was disturbed or obstructed through a coating with components of proposed quantum computer, like SWCNTs, peapods or free fullerenes. Measurements showed that only C<sub>60</sub>-Clusters were visible for ODMR setup, but no other components. Also it was observed, that not all commercial electronic grade diamonds were suitable for surface implantation. Finally the required concentration of NV-centers in surface implantation for coupling measurements was estimated and an implantation with estimated concentration was observed.



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>14</b>
1.1	Motivation .....	14
1.2	Transistoren und Qubits im Vergleich .....	15
1.3	Anforderungen an die Qubits des Quantencomputers .....	17
1.4	Computer-Modell: Peapods.....	18
1.5	Bisherige bekannte Kopplungsexperimente.....	19
1.6	Aufbau dieser Dissertation .....	19
<b>2</b>	<b>NV-Zentren im Diamant</b> .....	<b>21</b>
2.1	Diamantsynthese.....	21
2.2	Optische, physikalische und elektronische Eigenschaften des NV-Zentrums .....	22
2.3	Energetische Struktur und Spineigenschaften des NV <sup>-</sup> -Zentrums .....	24
2.4	Spinsystem des NV <sup>-</sup> -Zentrums.....	29
2.5	Wechselwirkung des Spins mit (elektro)-magnetischen Feldern .....	30
<b>3</b>	<b>Messanordnung für gepulste ODMR</b> .....	<b>35</b>
3.1	Aufbau.....	35
3.2	Mikroskopobjektive und Auflösung .....	43
3.3	Antennendesign und effektive Mikrowellenleistung.....	46
3.4	Kryostat .....	52
3.5	Elektromagnet.....	55
3.6	Korrelationsmessung an NV <sup>-</sup> -Einzelzentren.....	57
3.7	Pulssequenzen grundlegender ODMR Experimente .....	63
3.8	Indirekte Messung dipolar gekoppelter Spins .....	73
<b>4</b>	<b>Grundlegende Messungen am NV<sup>-</sup>-Zentrum</b> .....	<b>77</b>
4.1	Nanodiamanten.....	77
4.2	Untersuchung von NV <sup>-</sup> -Zentren im HPHT-Kristall .....	90
<b>5</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung oberflächennaher Zentren</b> .....	<b>98</b>
5.1	Untersuchung oberflächennaher NV <sup>-</sup> -Zentren .....	98
5.2	Untersuchung einer polykristallinen Probe .....	104
5.3	Voruntersuchungen für die Implantation .....	107
5.4	Implantation einer hochreinen CVD-Probe.....	114
<b>6</b>	<b>Kopplungsexperimente</b> .....	<b>120</b>
6.1	Galvinoxyl als Spinquelle für Modell-Kopplung .....	120
6.2	ODMR-Messungen im Vakuum.....	126
6.3	Praktische Spin-Präparation und Kopplungsexperimente.....	132
<b>7</b>	<b>Komponenten des Quantencomputers</b> .....	<b>141</b>
7.1	Betrachtung der Testumgebung.....	141
7.2	N@C <sub>60</sub> auf Diamantsubstrat .....	142
7.3	SWCNTs auf Diamantsubstrat .....	143
7.4	Peapods auf Diamantsubstrat .....	145
7.5	Auf Quarzsubstrat gewachsene SWCNTs.....	148
7.6	Zusammenfassung .....	152
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>153</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>156</b>
9.1	Verbesserungsvorschläge für NV <sup>-</sup> -System.....	156
9.2	Verbesserungsvorschläge für Software.....	157

9.3	Verbesserungsvorschläge für Hardware .....	158
<b>10</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>159</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>161</b>
11.1	Wichtige optische Komponenten.....	161
11.2	Airy-Beugungsscheibchen.....	161
11.3	Oberflächenimplantierte Probe DS4.....	162
11.4	Simulationsparameter für <i>PSF Lab</i> .....	163
11.5	Software-Steuerung.....	166
11.6	Quellenverzeichnis.....	172
11.7	Abbildungsverzeichnis .....	178
<b>12</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>186</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <i>atomic force microscopy</i> )
<b>AOM</b>	Akustooptischer Modulator (engl.: <i>acousto-optic modulator</i> )
<b>APD</b>	Lawinenphotodiode (engl.: <i>avalanche photodiode</i> )
<b>CNT</b>	Kohlenstoffnanoröhre (engl.: <i>carbon nano tubes</i> )
<b>CVD</b>	chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>chemical vapour deposition</i> )
<b>CW</b>	unmodulierte, kostante Welle (engl.: <i>continuous wave</i> )
<b>DEER</b>	doppelte Elektron-Elektron Resonanz (engl.: <i>double electron-electron resonance</i> )
<b>ESR</b>	Elektronenspinresonanz
<b>EZ</b>	Eingenzustand
<b>FID</b>	freier Induktionszerfall (engl.: <i>free induction decay</i> )
<b>FinFET</b>	ein 3D-Feldeffekttransistor mit einer "Flosse" aus Silizium
<b>FWHM</b>	Halbwertsbreite (engl.: <i>full width at half maximum</i> )
<b>HPHT</b>	hoher Druck und hohe Temperatur (Diamantherstellungsmethode) (engl.: <i>high pressure high temperature</i> )
<b>ISC</b>	Strahlungsloser Übergang eines Elektrons unter Änderung der Spinmultiplizität (engl.: <i>intersystem crossing</i> )
<b>KF</b>	Kleinflansch
<b>MW</b>	Mikrowelle
<b>N@C<sub>60</sub></b>	Endohedrales Fulleren mit Stickstoff
<b>NA</b>	numerische Apertur (engl.: <i>numeric aperture</i> )
<b>NV</b>	Stickstoff-Vakanz (Zentrum) (engl.: <i>nitrogen vacancy (center)</i> )
<b>ODMR</b>	optisch detektierte Magnetresonanz

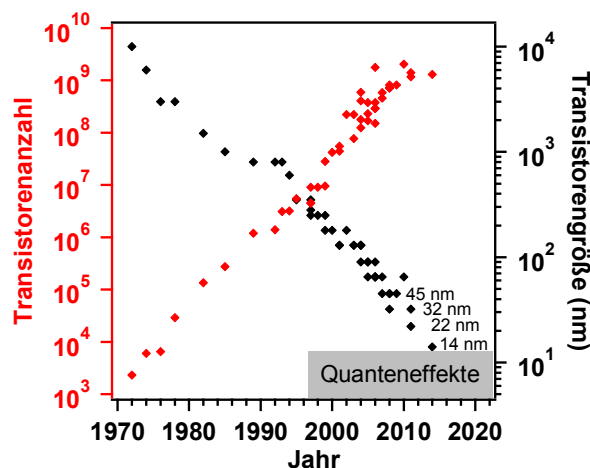
	(engl.: <i>optically detected magnetic resonance</i> )
<b>Peapod</b>	“Erbsenschote“: mit Fullerenen gefüllte CNT
<b>PSB</b>	Phononenseitendband (engl.: <i>phonon side band</i> )
<b>PSF</b>	Punktspreizfunktion (engl.: <i>point spread function</i> )
<b>RF</b>	Radiofrequenz
<b>SDS</b>	Natriumdodecylsulfat (engl.: <i>sodium dodecyl sulfat</i> )
<b>SWCNT</b>	einwändige CNT (engl.: <i>single-wall CNT</i> )
<b>XPS</b>	Photoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum (engl.: <i>ultrahigh vacuum</i> )
<b>ZFS</b>	Nullfeldaufspaltung (engl.: <i>zero field splitting</i> )
<b>ZPL</b>	Null-Phononen-Linie (engl.: <i>zero phonon line</i> )
<b>(Spin) up</b>	Ausrichtung des Elektrons parallel zum äußeren Magnetfeld
<b>(Spin) down</b>	Ausrichtung des Elektrons antiparallel zum äußeren Magnetfeld



# 1 Einführung

## 1.1 Motivation

Computer und Mikroprozessoren sind aus unserer modernen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Obwohl der aktuelle Trend eher weg von einzelnen stationären Rechnern und mehr in Richtung von mobilen Tablets und parallelem *cloud-computing* geht, basieren ganze Industriezweige und Berufsfelder darauf, dass die Leistungsfähigkeit aller Rechner Jahr um Jahr kontinuierlich gesteigert werden kann. Dafür müssen in den Prozessoren die Transistoren verkleinert und immer mehr von ihnen noch dichter gepackt werden [1].



**Abb. 1.1** Das Mooresche Gesetz für Größe und Anzahl der Transistoren. (Nur kommerziell erhältliche Prozessoren von *Intel* berücksichtigt, Quantengrenze an aktuelle Erkenntnisse der FinFET-Technologie angepasst) [2], [3], [4].

Ohne es von Anfang an so geplant zu haben, erfüllen die Prozessorenhersteller nun seit mehr als 50 Jahren das Mooresche Gesetz. Dabei handelt es sich um die empirische Beobachtung, dass sich die Anzahl der Transistoren in integrierten Schaltkreisen (u.a. Computerprozessoren) spätestens alle zwei Jahre verdoppelt (siehe Abb. 1.1). Das Mooresche Gesetz wurde von ihnen schließlich als interne Computerindustrie-Richtlinie übernommen und erfolgreich jahrzehntelang umgesetzt [5]. Dies hat zu einer enormen Erwartungshaltung geführt, da die ständige Leistungssteigerung der Mikrochips nun von der Wirtschaft und Gesellschaft stillschweigend vorausgesetzt wird. Ob Softwarehersteller, Handyproduzenten, Unterhaltungsindustrie, Maschinenindustrie oder Autobauer, alle entwickeln ihre Produkte in Erwartung der noch leistungsfähigeren Chips [1].

Das Mooresche Gesetz erlaubt es auch abzuschätzen, wann die Grenze der Transistor-Chip-Technologie erreicht wird. Je nach Quelle bzw. dem Forschungsstand der Technik wurde die Quantengrenze des Si-Chips mit 20 nm (2010) [1], 11 nm (2011) [6] oder weniger angegeben. Die 11 nm Grenze ist aber eher zu tief angesetzt, da sie die ultimative, technisch nur möglicherweise machbare Grenze darstellt, bei der die Isolierung der Si-Transistoren voneinander nur durch eine einzige Atomlage Oxid bestehen würde. Das Ende der Silizium-Technologie wird um 2016 - 2018 mit 14 - 16 nm Chips erwartet [6], [7], [8]. Diese Vorhersage gilt aber nur für die mittlerweile als "alt" angesehene 2D-Transistor Technologie.

Betrachtet man den aktuellen Prozessor-Markt, so ist es *Intel* mit der Einführung von 3D-Transistoren (sogenannten FinFETs) gelungen, sowohl in 22 nm als auch, wie im September 2014 bekanntgegeben, in 14 nm Technologie mit "gesunder Ausbeute" zu produzieren [4], [9]. Die ersten 14 nm Prozessoren sollten bereits zu Weihnachten 2014 in den Handel kommen, und es wird bereits von den ersten 10 nm Prototypen gesprochen.

Die derzeit kleinsten Transistoren liegen bei 3 nm [10] bzw. bei einem einzigen Phosphoratom [11]. Dies sind aber nur technische Demonstrationen, die weit davon entfernt sind, kommerziell genutzt zu werden. Außerdem wird dabei die zugehörige Elektrodengröße (und dadurch begrenzte Transistorendichte) nicht mitgerechnet.

Der Grund, warum die Transistoren trotzdem nicht unendlich klein werden können, basiert auf ihrer Funktionsweise, die im nächsten Abschnitt genauer erläutert wird. Sie müssen den Ladungsfluss kontrollieren, arbeiten also mit bewegten Elektronen. Verkleinert man die Strukturen, die den Fluss regulieren, so treten Quanteneffekte auf. Zum einen beeinflussen die Elektronen einander, was für klassische Computer eher weniger relevant ist, zum anderen lässt sich ihre Position nicht mehr genau bestimmen. Es tritt der Tunneleffekt auf: Die Elektronen passieren eine Barriere, die für sie in der klassischen Physik unüberwindbar ist. Dadurch werden reproduzierbare Rechnungen nicht mehr möglich. Die Silizium-FinFETs waren eine vollkommen neue Technologie, bei der die Quantengrenze des Systems weiter abgesenkt wurde, indem die zu tunnelnde Barriere trotz geringerer Abmessungen energetisch erhöht wurde. Es ist aber noch nicht bekannt, ob und inwieweit diese Technologie unterhalb von 14 nm anwendbar ist.

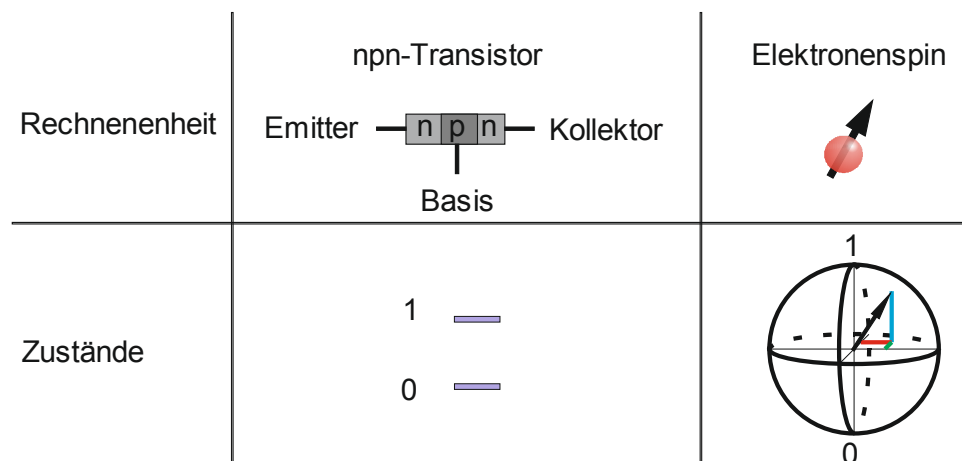
Da die aktuelle Entwicklung zeigt, dass der Einfluss der Quanteneffekte nur verzögert werden kann, gibt es nun die Idee, einen Quanten-Computer zu bauen, der auf der Ausnutzung dieser Effekte basiert. Bei Quantencomputern handelt es sich um 2-Niveau-Systeme, die den quantenmechanischen Gesetzen gehorchen. Sie würden statt mit Transistoren mit den Teilchenspins rechnen. Je nach Ansatz handelt es sich um Elektronen- oder Kernspins. Dabei sollen nicht nur die klassischen Ein/Aus-Zustände, sondern auch ihre Linearkombinationen genutzt werden.

### 1.2 Transistoren und Qubits im Vergleich

Transistoren sind nichts anderes als mikroskopische Ein/Aus-Schalter. Sie bestehen aus dem Emitter, aus dem die Elektronen kommen, dem Kollektor, wo sie hin fließen, und der Basis, die den Fluss der Elektronen durch den Kanal, der Emitter und Kollektor verbindet, kontrolliert [12]. Fließt der Strom, so sieht der Computer den Zustand als "1", fließt er nicht, ist der Zustand "0". Um bei den Berechnungen zuverlässige Ergebnisse zu erreichen, braucht man eine strikte Kontrolle des Kollektor-Zustandes und der Kanalumgebung. Ab einer Basis-

Breite von 5 nm, was für die mit der 16 nm Fertigungstechnologie korrespondierenden Transistoren in etwa der Fall ist, tritt der Tunneleffekt auf. Emitter und Kollektor sind so nah beieinander, dass die Elektronen von selbst (ohne angelegte Vorspannung) durchkommen, sie durchtunneln die Potentialbarriere, wodurch durch diesen Kanal unkontrolliert Strom fließen kann. Eine zuverlässige Rechnung wird unmöglich, wenn die Wahrscheinlichkeit für ein spontanes Tunneln bei  $\geq 50\%$  liegt, da die Heisenbergsche Unschärferelation die Bestimmung der exakten Position des Elektrons verhindert [7], [8]. Streng betrachtet ist die Tunnelwahrscheinlichkeit bei wenige Nanometer großen Abständen stets  $> 0\%$ , man spricht allerdings im Zusammenhang mit den Transistoren erst ab der Tunnelwahrscheinlichkeit von 50% von einem nicht vernachlässigbaren Tunnelstrom, da sich auch statistisch nicht mehr feststellen lässt, ob die Transmission des Elektrons spontan oder in Folge einer Rechnung stattfindet.

In einem Quantencomputer sollen, statt den bisher als kleinste Informationseinheiten verwendeten Bits, Qubits (quantenmechanische Bits) benutzt werden. Ein Bit kennt nur die Zustände 1 oder 0 und ist somit anschaulich ein stark verkleinerter einrastender "Kippschalter". Bei den Qubits handelt es sich jedoch um Zweizustand-Quantensysteme: also solche, bei denen nur 2 Eigenzustände (EZ) fehlerfrei ausgelesen werden können. Nach einer projektiven ("starken") Messung befindet sich das Qubit nach dem Auslesen in einem der 2 EZ.



**Abb. 1.2** Vergleich eines klassischen Bits mit einem Qubit (Zustände des Elektronen-Spins in einer Bloch-Kugel abgebildet).

Die Qubits können jedoch durch eine Linearkombination dieser diskreten Zustände auch alle Zustände dazwischen einnehmen [13]. Jeder zulässige Zustand lässt sich dabei wie folgt ganz allgemein beschreiben:

$$\Psi = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (1-1)$$

Wobei für die komplexen Vorfaktoren gilt:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (1-2)$$

Dies impliziert auch, dass sich ein Quantencomputer durch das Benutzen ausschließlich diskreter Zustände durchaus als ein Standardrechner verhalten könnte (siehe Abb. 1.2). Dabei wären aber all seine quantenmechanischen Vorteile vollkommen verschwendet.

Anschaulich lässt sich die Superposition der EZ so visualisieren, dass die erlaubten Zustände auf der Oberfläche einer Bloch-Kugel liegen (siehe Abb. 1.2). Bei dem Auslesen wird das System allerdings sofort in einen seiner EZ projiziert.

Das angestrebte Ziel der Quantencomputerentwicklung ist es, ein System aus vielen verschränkten Qubits zu betreiben, die gleichzeitig mehrere Eingaben parallel bearbeiten können (Quantenparallelismus). Von einem solchen Quantensystem wird erwartet, dass es sich komplexer und effizienter als die Summe seiner Einzelkomponenten verhält. Derzeit gibt es bereits einige Algorithmen, die die Vorteile eines Quantensystems ausnutzen können und schneller als klassische Berechnungen sind wie z.B. Shor's Faktorisierung [14] oder der Deutsch-Jozsa Entscheidungsalgorithmus [15].

### 1.3 Anforderungen an die Qubits des Quantencomputers

Die Anforderungen an einen funktionierenden Quantencomputer wurden von David DiVincenzo formuliert [13]:

- 1.) Es muss ein skalierbares physikalisches System mit gut charakterisierten Qubits verwendet werden.
- 2.) Es muss möglich sein, den Zustand der Qubits in einen einfachen bekannten Zustand zu initialisieren  $|0000\dots\rangle$ .
- 3.) Die für die Berechnungen relevanten Dekohärenzzeiten müssen viel länger sein als die Zeit, die man zum Ansteuern der Qubits braucht.
- 4.) Es muss ein Universalsatz von Quantengattern vorhanden sein.
- 5.) Jedes Qubit muss sich einzeln auslesen lassen.

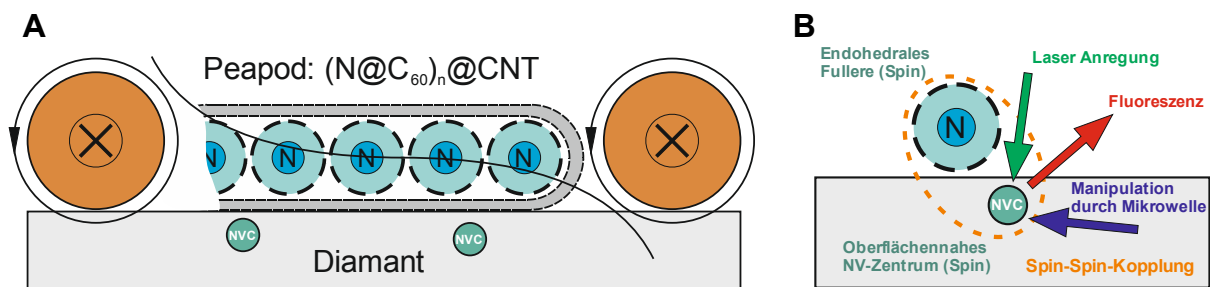
Als Qubits lassen sich grundsätzlich der Spin des Elektrons und der Atomkerne nutzen. Durch die Synthese geeigneter organischer Moleküle lassen sich Atome mit gewünschten Kernspins zu molekularen Recheneinheiten gruppieren. Es wurden bereits einige erfolgreiche Rechnungen mit solchen "flüssigen" Quantencomputern durchgeführt: Denn solche Rechnungen lassen sich nur als Ensemblemessungen in Flüssigkeit innerhalb eines NMR-Spektrometers durchführen [16], [17]. Die Nachteile sind: die begrenzte Synthetisierbarkeit aller möglichen Strukturen, die die Anzahl der Qubits in solchen Molekülen beschränkt, die gleichzeitige Notwendigkeit der deutlich unterscheidbaren chemischen Verschiebung für jedes adressierbare Atom und die Unhandlichkeit der notwendigen NMR-Spektrometer. Zusammengefasst lassen sich die flüssigen Quantencomputer eher als Testsysteme oder Prototypen benutzen, da die Skalierbarkeit für praktische Anwendung nicht gegeben ist. Außerdem zeigen einige Experimente, dass die Quantenverschränkung, der bereits genannte Quantenparallelismus, bei den flüssigen Quantencomputern nicht stattfindet [18]. Der auf einem Festkörper basierende Aufbau eines Quantencomputers erscheint angesichts dieser Ergebnisse deutlich realistischer.

Ein anderes Problem ist rein technischer Natur und besteht aus der praktischen Realisierung und Aufrechterhaltung der Phasenkohärenz: Für Bildung und Benutzung verschränkter Zustände müssen alle Qubits vollkommen synchron angesteuert werden.

## 1.4 Computer-Modell: Peapods

Das u.a. von W. Harneit 2002 vorgeschlagene Modell eines skalierbaren Quantencomputers basiert auf der Benutzung endohedraaler Fullere mit eingefangenen Stickstoffatom ( $N@C_{60}$ ) als Qubits und dem Auslesen ihrer Zustände durch doppelte Elektron-Elektron-Resonanz (DEER) mit oberflächennahen NV-Zentren im Diamant [19].

Das eingefangene Stickstoffatom soll als Qubit genutzt werden, denn es liegt im Fulleren-Käfig von der Umgebung isoliert im atomaren Grundzustand mit Spin  $S = 3/2$  vor. Zur leichteren Ausrichtung auf der Diamantoberfläche und zusätzlichen Stabilisierung sollen die Fullerene in CNTs (engl.: *carbon nano tubes*, Kohlenstoffnanoröhre) gepackt werden, was als Endprodukt als Peapod bezeichnet wird. Um die Stickstoffatome einzeln ansteuern zu können bzw. damit sie unterscheidbar werden, soll durch zwei stromdurchflossene Leiter (Adressierungsgatter) ein inhomogenes Magnetfeld angelegt werden, wodurch bei jedem Stickstoff die energetischen Niveaus unterschiedlich stark aufgespalten werden (siehe Abb. 1.3) [20]. Durch die Benutzung von  $N@C_{60}$  bzw. Peapods als Recheneinheiten erfüllt das System die Anforderung der Skalierbarkeit.



**Abb. 1.3** Aufbau des auf  $N@C_{60}$  basierten skalierbaren Quantencomputers. (A) Peapod auf der Diamantoberfläche mit kupferfarbenen eingezeichneten Adressierungsgattern. Dünne Linien mit Pfeilen visualisieren das inhomogene Magnetfeld. (B) Das Prinzip der Spin-Spin-Kopplung. Zur Vereinfachung  $N@C_{60}$  ohne CNT gezeichnet (sinngemäß nach AG Harneit).

Die NV-Zentren sind fluoreszierende paramagnetische Punktdefekte im Diamantgitter, bei denen zwei Kohlenstoffatome durch ein Stickstoff und eine Vakanz ersetzt sind. An sich wären die NV-Zentren selbst sehr gut als Qubits geeignet: Ihre Spins lassen sich optisch durch Laserbestrahlung polarisieren [21], der Spinzustand kann mittels ODMR (engl.: *optically detected magnetic resonance*, optisch detektierte Magnetresonanz) auch optisch ausgelesen oder durch Mikrowellenstrahlung manipuliert werden, sie haben eine sehr hohe Quanteneffizienz und extrem hohe thermische und photochemische Stabilität [22], [23]. Auch bei Raumtemperatur besitzen sie bereits hohe Phasenkohärenz [24] und sehr lange Spin-Gitter-Relaxationszeit von bis zu 1.8 ms [25]. Herausfordernd ist nur die *gezielte* Herstellung und genaue Positionierung *einzelner* oberflächennaher NV-Zentren [26], [27]. Denn einmal hergestellt, können sie nicht mehr bewegt werden.

## 1.5 Bisherige bekannte Kopplungsexperimente

Allgemein formuliert, galt das Interesse dieser Arbeit dem Nachweis der kontrollierbaren, kohärenten Kopplung zwischen den in den Diamant oberflächennah ( $< 7$  nm) implantierten NV-Zentren und einzelnen optisch nicht detektierbaren "Dunkelspins".

Es gibt bereits einige Arbeiten auf dem Gebiet der Spin-Spin Kopplung mit NV-Zentren. Es wurde z.B. die Kopplung des NV-Elektronenspins mit drei Atomkernen (zwei  $^{13}\text{C}$  und ein  $^{14}\text{N}$ ) im Diamantvolumen in Mikrometertiefe beobachtet, allerdings waren die NV-Zentren sowie die Kerne immobilisiert und somit absolut stabil [28]. Auch die Kopplung zu den Dunkelspins im Diamantvolumen, die nicht selbst NV-Zentren sind, wurde berichtet [29].

Die Anzahl der, wie hier beabsichtigten, Kopplungsexperimente zwischen den oberflächennahen NV-Zentren und aufgetragenen festen Substanzen (Radikalen) ist überschaubar. Es wurde die Oberflächenkopplung mit DPPH in Polystyrol beobachtet [30]. Es gibt eine Messung der Kopplung mit den über Borsäure direkt auf der Diamantoberfläche hergestellten organischen Radikalen [31]. Und es gibt einen Versuch, die Kopplung zwischen oberflächenimplantierten NV-Zentren und  $\text{N}@C_{60}$  zu messen [32], an den diese Arbeit anknüpfen soll. In beschriebenen Fällen war jedoch die Anzahl und räumliche Anordnung der "dunklen" Spins unkontrolliert. Es ist bisher durch ODMR nicht gelungen eindeutig nachzuweisen, auf welchem Atomkern sich die gekoppelten Elektronen befinden. Auch fehlen bis auf  $\text{N}@C_{60}$  [20] die Daten, was mit den Substanzen bei dauerhafter Bestrahlung durch einen fokussierten Laser passiert: Photochemie, Fragmentierung, irreversibles Ausbleichen oder Ähnliches.

## 1.6 Aufbau dieser Dissertation

Diese Arbeit ist in neun Kapitel unterteilt, die in sich weitgehend abgeschlossen sind.

Zum Verständnis des geplanten Quantencomputers ist es unbedingt notwendig, die Dynamik des NV-Zentrums zu verstehen. Es werden deshalb im **Kapitel 2** kurz der Diamant und deutlich ausführlicher das NV-Zentrum mit seinen optischen, physikalischen und elektronischen Eigenschaften betrachtet. Auch wird hier, ohne auf die technischen Aspekte der Messung einzugehen, der Zusammenhang zwischen dem in der ODMR detektierten Signal und der energetischen Struktur des NV-Zentrums erklärt.

Das **Kapitel 3** beschäftigt sich mit der in dieser Arbeit aufgebauten ODMR-Messanordnung. Es werden die einzelnen Komponenten, u.a. das konfokale Mikroskop, die Proben- bzw. Antennenhalter und der Kryostat betrachtet. Nachdem die Messanordnung in ihrer Gesamtheit vorgestellt ist, werden alle damit ausführbaren ODMR-Pulsexperimente zur Detektion und Manipulation eines einzelnen Elektronenspins Schritt für Schritt ausführlich erläutert.

Ab dem **Kapitel 4** werden die durchgeführten Experimente vorgestellt. Es werden zuerst die kommerziellen Proben wie Nanodiamanten und Diamantplatten betrachtet (beides mit bereits vorhandenen, eigenen NV-Zentren). Im **Kapitel 5** werden die oberflächennah mit NV-Zentren implantierten Diamantplatten vorgestellt, wie sie auch für die Messung der Spin-Spin-Kopplung verwendet werden. Es wird gezeigt, dass sich nicht alle hochreinen Diamantplatten für den Aufbau des Detektionssystems aus den NV-Zentren eignen und es wird die oberflächennahe Implantation eines geeigneten Diamantsubstrats durchgeführt. Im **Kapitel 6** werden die Messungen mit dem Galvinoxyl-Radikal als einem Modell-System für die geplan-

te Spin-Spin-Kopplung an der Luft und im Kryostat, unter Kühlung, durchgeführt. Anschließend wird ein Protokoll der Spinpräparation für gekoppelte Experimente vorgestellt. Es wird insbesondere eine optische Detektion des Spektrums des gekoppelten Spins des Galvinoxyl-Radikals und seiner Rabi-Nutation durchgeführt und diskutiert. Das **Kapitel 7** beinhaltet die Betrachtung von allen Komponenten des geplanten Quantencomputers auf Diamant: der CNTs, Fullerene und gefüllten Peapods. Es wird untersucht, ob sich die einzelnen Komponenten störend auf die Detektion und Messung von  $NV^-$ -Zentren auswirken.

Das **Kapitel 8** beinhaltet die Zusammenfassung dieser Arbeit.

Das **Kapitel 9** beinhaltet den Ausblick für weitere Untersuchung der optisch detektierten Spin-Spin-Kopplung. Es werden auch die Verbesserungsvorschläge für die in dieser Arbeit aufgebaute Messanordnung bzw. ihre Software-Steuerung formuliert, die terminlich nicht mehr umgesetzt werden konnten.

# 2 NV-Zentren im Diamant

## 2.1 Diamantsynthese

Da für die Messungen in dieser Arbeit sowie für jede praktische Anwendung nur künstliche Diamanten von Bedeutung sind, soll hier kurz ihre Synthese beschrieben werden [33], [34-36]. Man unterscheidet zwischen den HPHT-, CVD- und Explosionsdiamanten (siehe Abb. 2.1).

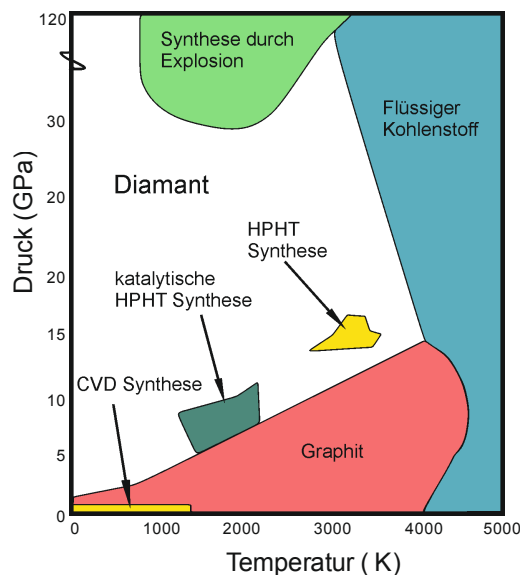


Abb. 2.1 Phasendiagramm der Diamantsynthese (nach [35]).

Die HPHT-Methode (engl.: *high pressure high temperature*, hoher Druck und hohe Temperatur) versucht die natürliche Bildung von Diamanten nachzuahmen. Es wird typischerweise ein Druck von ca. 7 GPa und eine Temperatur von 1700 – 2000 K benutzt. Es wird ein Kristallitkeim verwendet, der vom zugesetzten Graphit in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallkatalysatoren umwachsen wird (man nimmt an, dass der Metallfilm auf dem Kristallit das Wachstum katalysiert). So werden meist Industriediamanten für abrasive Anwendungen hergestellt.

Das CVD-Verfahren (engl.: *chemical vapour deposition*, chemischer Transport über Dampfphase) ist eine Niederdrucksynthese, bei der ein Wasserstoff/Methan-Gemisch z.B. durch Plasma in reaktive Radikale zersetzt wird, die sich auf heißem Substrat-Diamant abscheiden. Der dabei entstehende Diamant ist unter den Synthesebedingungen metastabil und

verlässt die Reaktion. Es lassen sich so dünne Diamantmembranen herstellen oder bereits vorhandenes Substrat überwachsen.

Die Explosionsdiamanten werden hergestellt, indem in einem abgeschlossenen Behälter eine Explosion gezündet wird. Durch den Druck der Explosion verwandelt sich der zugeetzte Graphit in Diamant. Auf diese Weise werden Nanodiamanten hergestellt.

Die Diamanten können polykristallin oder monokristallin gewachsen werden, ihre Dotierung oder Reinheit kann an den Preis und die beabsichtigte Anwendung angepasst werden. Sie werden nach Typ und Stärke ihrer Verunreinigung in vier wichtige Typen unterteilt [37], [38].

Typ I ist die am meisten verbreitete Klasse, wobei der Diamant als Hauptverunreinigung den Stickstoff enthält. Fast alle natürlich vorkommenden Diamanten gehören zu dieser Klasse. Darunter wird unterschieden in:

- Ia: Stickstoffverunreinigung in Clusterform, mit 3000 – 5000 ppm Stickstoff. Dies ist für fast alle natürlichen Diamanten der Fall.
- Ib: Stickstoffverunreinigung in Form vereinzelter Atome. Es sind 100 – 300 ppm Stickstoff möglich. Das kommt bei fast allen synthetischen Diamanten vor, insbesondere bei denen, die bei der HPHT-Synthese entstehen. Die Diamanten sind häufig gelb gefärbt.

Typ II enthält keine messbaren Stickstoffverunreinigungen:

- IIa: Es sind fast keine Fremdatome enthalten, typischerweise  $< 1$  ppm. Dies entspricht der besten CVD Qualitätsstufe für Halbleitersynthese (engl.: *electronic grade*).
- IIb: Verunreinigt mit Bor und dadurch halbleitend.

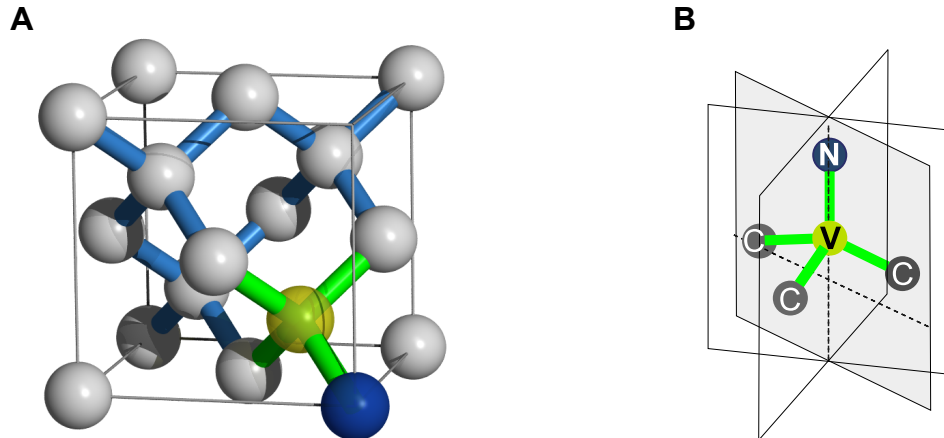
## 2.2 Optische, physikalische und elektronische Eigenschaften des NV-Zentrums

Im Diamant ist jedes Kohlenstoffatom (C-Atom) tetraedrisch von vier weiteren C-Atomen umgeben, die alle zusammen das Adamantengitter bilden. Die Bindungen entstehen durch die Überlappung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen der C-Atome und sie haben eine hohe Bindungsenergie (348 kJ/mol), weshalb der Diamant einer der härtesten natürlichen Stoffe ist. Da alle Valenzelektronen in den  $sp^3$ -Hybridorbitalen lokalisiert sind, ist Diamant nichtleitend und farblos (Bandlücke von 5.5 eV) [33].

Der Diamant ist allerdings nicht perfekt und hat Gitterdefekte. Der für diese Arbeit wichtigste Defekt ist das NV-Zentrum. Das NV-Zentrum ist ein Punktdefekt mit  $C_{3v}$ -Symmetrie, in dem zwei benachbarte C-Atome durch ein Stickstoff und eine leere Vakanz ersetzt sind (siehe Abb. 2.2). Die NV-Zentren kommen in fast allen Diamantsorten vor, außer in den unter striktem Stickstoffausschluss hergestellten CVD-Diamanten der *electronic grade* Reinheit. Sie sind zufällig entlang einer der vier Diamantachsen ausgerichtet. NV-Zentren lassen sich auch künstlich in einem 2-Schritt-Prozess erzeugen. Zuerst werden stickstoffreiche Diamanten mit einem Elektronenstrahl (3 MeV) beschossen, um die Vakanz zu erzeugen. Dieser Schritt kann entfallen, falls die Diamanten bereits hinreichend viele Vakanz enthal-

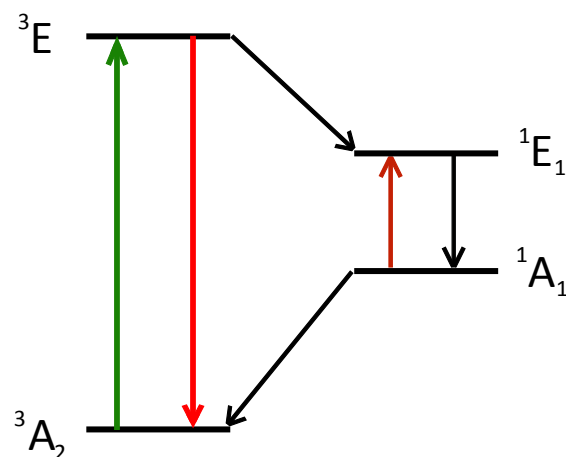
## 2 NV-Zentren im Diamant

ten. Anschließend werden die Diamanten bei  $> 900$  K ausgeheizt, wodurch die Vakanz zu den Stickstoffatomen wandern und NV-Zentren bilden [39]. Alternativ lassen sich die hochreinen Diamanten vorher oberflächlich mit Stickstoff implantieren. Diese hochreinen Substrate werden zur Erzeugung oberflächennaher NV-Zentren in definierter Tiefe benutzt. Die Ausbeute beträgt weniger als 100% der N-Atome. Da nur Vakanz beweglich sind, entscheiden N-Atome über die Position der NV-Zentren.



**Abb. 2.2** Lage des NV-Zentrums im Diamant-Gitter. **(A)** Diamant-Atomgitter mit der  $\{100\}$  Fläche nach oben. Die gelbe Kugel steht für die Vakanz, die blaue für den Stickstoff. **(B)**  $C_{3v}$ -Symmetrie des NV-Zentrums.

Wenn man von NV-Zentren spricht, meint man in Fachkreisen fast immer die  $NV^-$ -Zentren. Denn die Vakanz kann auch ein Elektron einfangen, sodass man zwischen  $NV^0$  und  $NV^-$  unterscheiden muss [40].  $NV^0$  hat formal 5 Elektronen (3 von C, 2 von N) und  $NV^-$  besitzt 6 Elektronen. Es gibt unterschiedliche Annahmen und Modelle, wie sich jeweils die ersten 4 Elektronen verhalten: Alle 4 kugelsymmetrisch zwischen den C-Atomen und N-Atom verteilt, oder 1 Elektronen an N-Atom lokalisiert und 3 in der Vakanz, von denen 2 eine delokalisierte C–C-Bindung bilden [41]. Aus den ESR-Messungen ist jedoch bekannt, dass  $NV^0$  den Grundzustand-Gesamtspin  $S = \frac{1}{2}$  und  $NV^-$  den Grundzustand-Gesamtspin  $S = 1$  hat [42]. Das  $NV^-$ -Zentrum ist also eines der seltenen Systeme, die einen Triplett-Grundzustand haben (siehe Abb. 2.3).



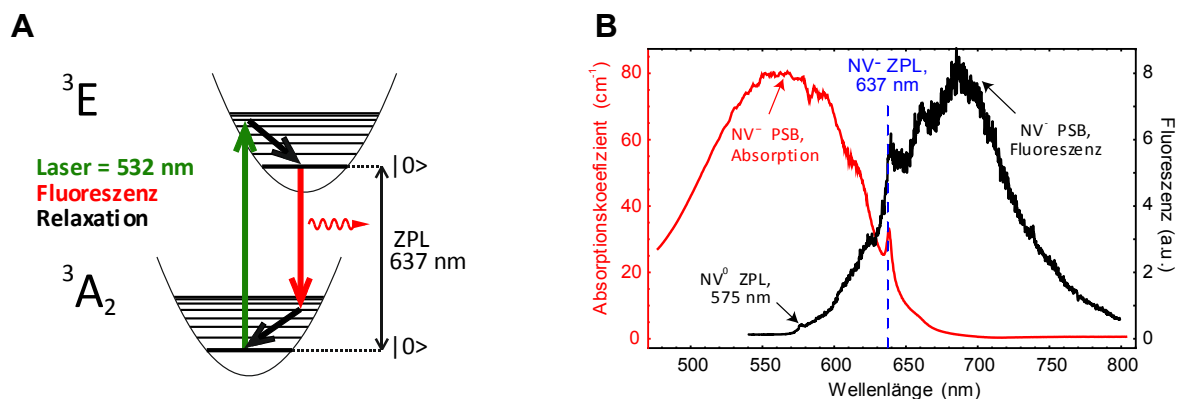
**Abb. 2.3** Vereinfachtes Termschema des  $NV^-$ -Zentrums.

## 2.3 Energetische Struktur und Spineigenschaften des NV<sup>-</sup>- Zentrums

Das vereinfachte Termschema des NV<sup>-</sup>-Zentrums zeigt einen <sup>3</sup>A<sub>2</sub> Triplet-Grundzustand und einen über optische Anregung (grüner Pfeil) erreichbaren angeregten <sup>3</sup>E Triplet-Zustand. Zwischen diesen Triplet-Zuständen findet die im ODMR-Experiment messbare Fluoreszenz statt (roter Pfeil). Dazwischen liegt der metastabile <sup>1</sup>E<sub>1</sub> und <sup>1</sup>A<sub>1</sub> Singulett-Zustand. Ihre Absorption (oranger Pfeil) bzw. Fluoreszenz findet im infraroten statt (da in dieser Arbeit nicht messbar, wird die IR-Fluoreszenz genauso wie die strahlungslosen Übergänge durch einen schwarzen Pfeil symbolisiert, siehe Abb. 2.3). Die Relaxation aus <sup>3</sup>E ist auch auf dem strahlungslosen Pfad, begleitet von dem Wechsel der Multiplizität (engl.: *inter system crossing*, ISC), über die Singulett-Zustände möglich. In einem solchen Fall wird von den Detektoren keine Fluoreszenz registriert.

### 2.3 Energetische Struktur und Spineigenschaften des NV<sup>-</sup> - Zentrums

Um das vereinfachte Modell des NV<sup>-</sup>-Zentrums (siehe Abb. 2.3) zu vervollständigen und die reale Detektion und Anregung zu beschreiben, muss noch die Photon-Phonon-Kopplung berücksichtigt werden. Nur deshalb ist es möglich, für die Anregung den nichtresonanten kommerziellen 532 nm Laser zu verwenden.



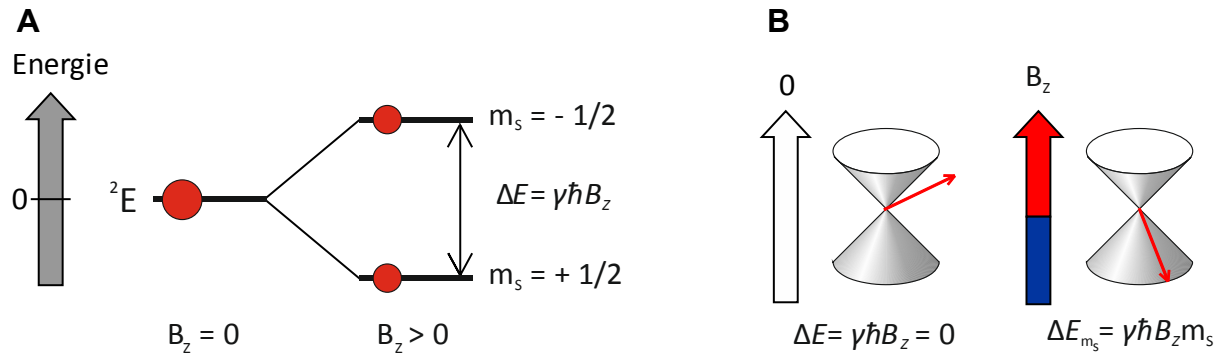
**Abb. 2.4** Optische Eigenschaften des NV<sup>-</sup>- Zentrums. **(A)** Franck-Condon-Prinzip der Kopplung elektronischer Zustände von NV<sup>-</sup> mit den Schwingungszuständen des Diamantgitters. **(B)** Absorptions- und Emissionsspektrum eines NV<sup>-</sup>-reichen Diamanten [43]. NV<sup>0</sup> ZPL bei 575 nm und NV<sup>-</sup> ZPL bei 637 nm. PSB: Phonon-Seitenband – der wegen der Photon-Phonon-Kopplung vorliegende zusätzliche Anteil des Spektrums.

Die Photon-Phonon-Kopplung wird nur bei sehr tiefen Temperaturen (um 9 K) stark unterdrückt. Bei Raumtemperatur verbreitert sie das Fluoreszenzspektrum erheblich (siehe Abb. 2.4, (B)) indem die elektronischen Zustände mit den Schwingungszuständen gekoppelt werden. Da direkt nach der nichtresonanten Absorption des Laserlichts eine strahlungslose Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes <sup>3</sup>E stattfindet, findet die Fluoreszenz zum größten Teil aus dem Schwingungsgrundzustand von <sup>3</sup>E in unterschiedliche Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes <sup>3</sup>A<sub>2</sub> statt (siehe Abb. 2.4, (A)). Dadurch ist das Fluoreszenzspektrum bezogen auf die ZPL von 637 nm (engl.: *zero phonon line*, Linie der resonanten Absorption/Fluoreszenz ohne die Kopplung mit Phononen) zum langwelligeren Bereich des Spektrums hin verschoben. Die Fluoreszenz liegt

## 2 NV-Zentren im Diamant

genau im Messbereich von Si-APD-Detektoren (engl.: *avalanche photo diodes*, Lavinenphotodioden).

Im Folgenden werden die Spineigenschaften des NV-Zentrums betrachtet und es wird erläutert, warum sich die  $NV^-$ -Zentren im Gegensatz zu den  $NV^0$ -Zentren für die ODMR-Messungen eignen.



**Abb. 2.5** Grundzustand von  $NV^0$  ( $S = 1/2$ ). **(A)** Energetisches Modell der Zustände mit Aufhebung der Entartung im äußeren Magnetfeld. Der rote Punkt steht für die energetische Lage des Spinsystems im zeitlichen Ensemble. **(B)** Vektormodell für relevantes Elektronenspin. Ohne Magnetfeld hat der Spin keine Vorzugsorientierung. Im äußeren Magnetfeld präzediert der Spin auf einem Kegelmantel mit der Larmor-Frequenz ( $m_s$ : magnetische Spinquantenzahl;  $\hbar$ : Plancksches Wirkungsquantum;  $\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis;  $B_z$ : äußeres Magnetfeld;  $E$ : Energie).

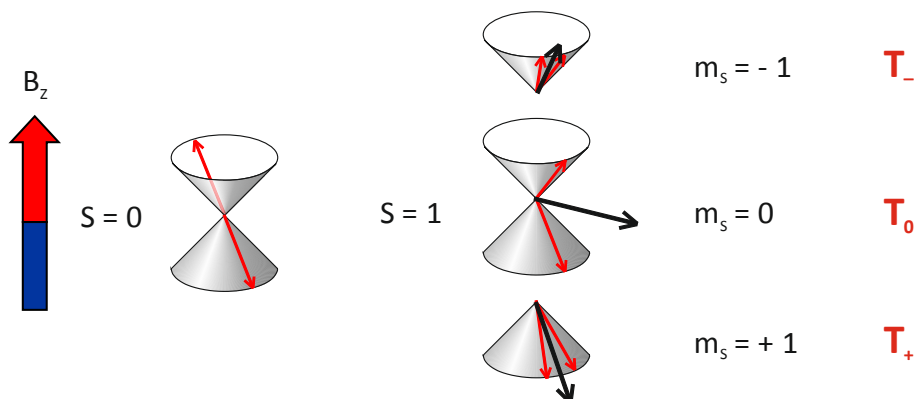
$NV^0$  mit dem Spin  $S = 1/2$  befindet sich im Grundzustand ohne äußere Einfluss im entarteten  ${}^2E$  Zustand (siehe Abb. 2.5) [41]. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds  $B_z$  erfolgt die Zeeman-Aufspaltung und die Entartung wird aufgehoben. Der bisher zufällig ausgerichtete Spin richtet sich entsprechend dem Magnetfeld aus und beginnt auf dem Kegelmantel mit der Larmorfrequenz zu präzedieren, die abhängig vom Magnetfeld ist. Der Kegelmantel beschreibt die magnetfeldabhängigen erlaubten Zustände. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen des Grundzustandes kann durch resonante Mikrowellenstrahlung angeregt werden. Es lässt sich abschätzen (in Gl. (2-2) am Beispiel des  $NV^-$ -Zentrums gezeigt), dass durch die thermische Anregung bei Raumtemperatur nahezu eine Gleichbesetzung beider Eigenzustände vorliegt. Ein Spin-System mit  $S = 1/2$  kann grundsätzlich durch Absorption von Photonen optisch angeregt werden und bei der Abregung fluoreszieren ( $NV^0$  hat ZPL = 575 nm), es ist aber kein Wechsel der Multiplizität (ISC) möglich. Deshalb ist an  $NV^0$  keine ODMR möglich: Die Manipulation der energetischen Lage des System durch resonante Mikrowellenabsorption kann keine Änderung im Fluoreszenzverhalten hervorrufen.

Für  $NV^-$  sieht die Situation anders aus. Da hier  $S = 1$  ist, kann der Gesamtspin des Systems, wie im Vektormodell gezeigt, 1 oder 0 sein (siehe Abb. 2.6). Das  $NV^-$  kann also den Wechsel von Triplet nach Singulett, den ISC, machen. Die Nichtaufhebung des Gesamtspins bei Spin *up* des einen und Spin *down* des anderen Elektrons wird durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Man beachte, dass das Vektormodell nichts über die energetische Lage der einzelnen Zustände und die Orbitale, in denen sich die Elektronen befinden, aussagt.

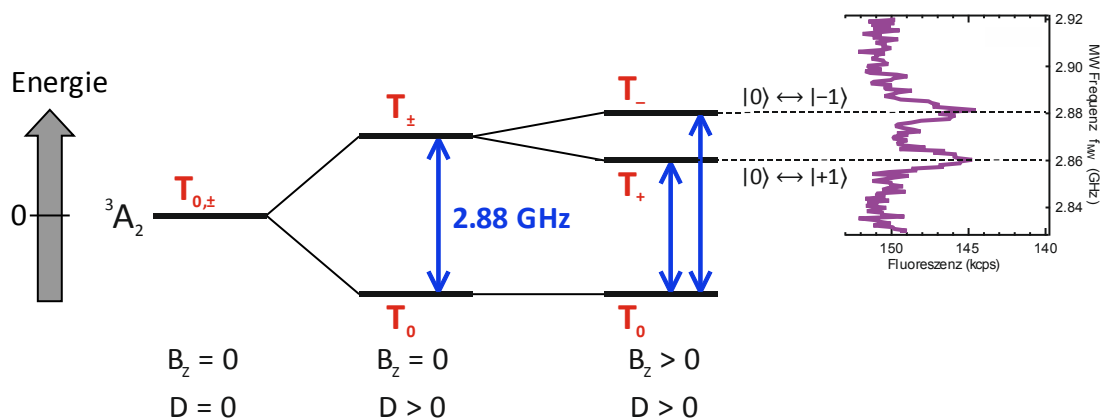
Der Grundzustand von  $NV^-$  ist  ${}^3A_2$ .  $NV^-$  hat also einen Triplet-Grundzustand. Da der Gesamtspin  $S = 1$  ist und durch die NV-Achse die totale Kugelsymmetrie gebrochen wird, findet auch ohne äußeres Magnetfeld eine Nullfeldaufspaltung (engl.: *zero field splitting*, ZFS) in  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$  der Stärke  $D$  statt (ab jetzt statt  $m_s$  Bracket-Schreibweise). Die Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes wird durch die dipolare Spin-Spin-Kopplung verursacht [44].

## 2.3 Energetische Struktur und Spineigenschaften des NV<sup>-</sup>- Zentrums

Die Größe der Nullfeldaufspaltung, die durch  $D$  des vollen Hamiltonians angegeben wird (siehe (2-8)), beträgt 2.88 GHz. Beim Anlegen des äußeren Magnetfelds  $B_z$  findet die bereits aus der Betrachtung von NV<sup>0</sup> bekannte Zeeman-Aufspaltung und Aufhebung der Entartung von  $|\pm 1\rangle$  statt. Die erlaubten Übergänge, die der Auswahlregel  $\Delta m_s = \pm 1$  entsprechen, können durch Mikrowellenstrahlung (MW) angeregt werden (siehe Abb. 2.7, blaue Pfeile):  $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  und  $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ . Genau diese, durch MW getriebenen Übergänge detektiert man in der ODMR bei angelegtem äußerem Magnetfeld, wie die eingefügte echte Messung zeigt.



**Abb. 2.6** Vektormodell für den Grundzustand ( $S = 1$ ) und metastabilen Zustand ( $S = 0$ ) von NV<sup>-</sup> für relevante Spins. Die Multiplizität des Grundzustandes ist  $M_S = 2S + 1 = 3$ . Der schwarze Pfeil steht für den Gesamtspin des Systems. "T" steht für Triplet Zustände.



**Abb. 2.7** Energetisches Modell des Grundzustandes von NV<sup>-</sup> ( $S = 1$ ). Blaue Pfeile zeigen durch die MW anregbaren ODMR-Übergänge.

Es soll nun betrachtet werden, wie die energetische Situation des NV<sup>-</sup>-Zentrums im Grundzustand bei Raumtemperatur (293 K) aussieht. Dafür wird die Boltzmann-Statistik auf die ZFS angewendet [34]:

$$\frac{N_{|\pm 1\rangle}}{N_{|0\rangle}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h \cdot 2.88 \text{ GHz}}{k_B T}\right) \quad (2-1)$$

$$\frac{N_{|\pm 1\rangle}}{N_{|0\rangle}} = \exp\left(-\frac{1.61 \cdot 2.88 \text{ GHz}}{10^{13} \text{ Hz}}\right) = 0.9995 \quad (2-2)$$

## 2 NV-Zentren im Diamant

---

$N$ : Prozentualer Anteil von  $NV^-$  im jeweiligen Zustand im zeitlichen Ensemble  
 $h$ : Plancksches Wirkungsquantum ( $6.63 \cdot 10^{-34}$  J·s)  
 $\Delta E$ : Übergangsenergie ( $h \cdot 2.88$  GHz)  
 $k_B$ : Boltzmann-Konstante ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K)  
 $T$ : Temperatur (293 K)

Die ODMR hat dieselbe Situation wie die NMR: Bei Raumtemperatur sind die relevanten energetischen Zustände nahezu gleichbesetzt. Das bedeutet: Die thermische Anregung ist nicht vernachlässigbar. Die zum Vergleich berechnete ZPL (siehe Abb. 2.4, (A)) von  $NV^-$  ist dagegen mit 637 nm (als Frequenz formuliert:  $4.5 \cdot 10^{14}$  Hz) thermisch nicht anregbar:

$$\frac{N_{3_E}}{N_{3_A}} = \exp\left(-\frac{1.61 \cdot 4.5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}}{10^{13} \text{ Hz}}\right) = 0 \quad . \quad (2-3)$$

Deshalb gilt für die thermisch anregbaren Energieniveaus

$$N_{|-1\rangle} + N_{|+1\rangle} + N_{|0\rangle} = \text{const.} = 100\% \quad (2-4)$$

und zusammen mit (2-2)

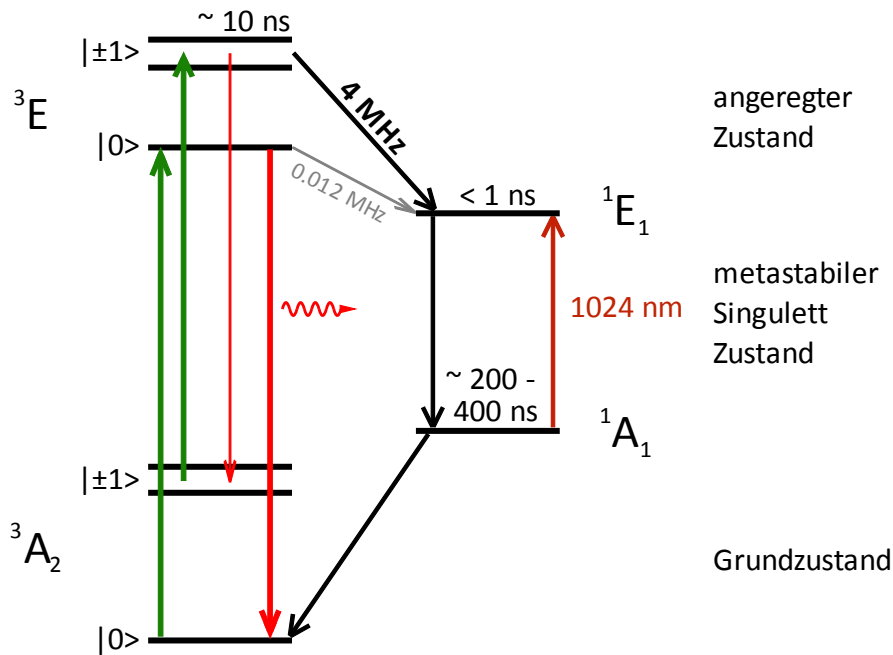
$$N_{|-1\rangle} = N_{|+1\rangle} = N_{|0\rangle} = 33.3\% \quad . \quad (2-5)$$

Die Energetik der Übergänge und eine ausführliche mathematische Betrachtung finden im Abschnitt 2.5 statt. Auch verbotene Übergänge werden in dem o.g. Abschnitt erläutert.

Nun, nachdem wir wissen, was detektiert wird, sollte erklärt werden, warum und wie die ODMR-Messung möglich ist. Um dies zu erklären, muss das volle Jablonski-Diagramm inklusive der Übergangsraten des  $NV^-$ -Zentrums betrachtet werden (siehe Abb. 2.8) [32], [41], [43]. Es zeigt den Triplett-Grundzustand, den ersten angeregten Zustand und den Singulett-Zustand. Die gesamte energetische Lage des Singulett-Zustands wird von der NV-Forschung einstimmig zwischen die Triplett-Zustände gelegt. Darüber, ob  $^1E_1$  oder  $^1A_1$  energiereicher ist, wird noch diskutiert [43].

Die Anregung der Fluoreszenz im  $NV^-$ -Zentrum erfolgt mittels eines grünen Lasers. Alle Prozesse mit der Beteiligung von Photonen konservieren den Elektronenspin und ändern die Multiplizität der Systems nicht. Nur der Mikrowelle ist es erlaubt den Spin zu drehen. Wie zuvor gezeigt (siehe (2-2)), erfolgt die Anregung aus den Sublevels  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$  des Grundzustands.

Für das angeregte System gibt es mehrere Möglichkeiten wieder in den Grundzustand zu gelangen. Es geht einmal über die Fluoreszenz unter der Abgabe der überschüssigen Energie in Form eines Photons. Oder es findet ISC in den Singulett-Zustand statt, indem eine strahlungslose Relaxation mit Abgabe der Energie an die Umgebung stattfindet. Beide Vorgänge finden mit unterschiedlicher Häufigkeit statt. Die Übergangsraten zeigen, dass für ein angeregtes  $|\pm 1\rangle$  die Wahrscheinlichkeit viel höher für Fluoreszenz (96 MHz) als für ISC ist (4 MHz). Verglichen mit  $|\pm 1\rangle$ , regt sich aber  $|0\rangle$  fast ausschließlich über Fluoreszenz ab: Die ISC-Rate liegt bei nur 0.012 MHz. Das  $NV^-$ -Zentrum hat also ein stark spinabhängiges ISC. Das spinselektive ISC führt dazu, dass  $|\pm 1\rangle$  nach der optischen Anregung, dem ISC und der anschließenden Relaxation in den Grundzustand zu  $|0\rangle$  wird, während  $|0\rangle$  immer noch  $|0\rangle$  bleibt.



**Abb. 2.8** Jablonski-Diagramm für das NV<sup>-</sup>-Zentrum. Gezeigt sind der Triplett-Grundzustand, erster angeregter Zustand und metastabiler Singulett-Zustand. Grüne Pfeile stellen resonante Anregung mit dem Laser dar. Rote Pfeile visualisieren die Fluoreszenz. Schwarze Pfeile zeigen nicht die strahlungslose Relaxation, sondern allgemein den Singulett-Pfad der Relaxation. Der orange Pfeil zeigt die kürzlich entdeckte IR-Absorption aus dem <sup>1</sup>A<sub>1</sub> Singulett-Zustand in den sehr kurzlebigen <sup>1</sup>E<sub>1</sub> Zustand. Lebensdauer der wichtigsten Zustände und relevante Übergangsraten sind angegeben. ZPL von 637 nm entspricht dem resonanten fluoreszierenden Übergang von <sup>3</sup>E nach <sup>3</sup>A<sub>2</sub>.

Zusammenfassend lässt sich für das zeitliche NV<sup>-</sup> Ensemble sagen:  $|0\rangle$  bleibt  $|0\rangle$ , und  $|\pm 1\rangle$  wird zu  $|0\rangle$ . Das stark spinselektive ISC führt zu einer Spinpolarisation in  $|0\rangle$  des Grundzustandes und zur Erhöhung der Fluoreszenz. Die Fluoreszenz steigt während der Laserbestrahlung, weil der langlebige und deshalb “dunkle“ <sup>1</sup>A<sub>1</sub> Singulett-Zustand ausgehend von  $|0\rangle$  nicht mehr so häufig besetzt wird. Die thermische Anregung und die Abgabe der Energie an das Kristallgitter sorgen dafür, dass die Spinpolarisation nur endliche Zeit aufrechterhalten wird. Nachdem die Spinpolarisation stattgefunden hat, kann man durch einen resonanten MW-Puls eine Besetzungsinversion bewirken, die bei anschließender Anregung über den “dunklen“ Singulett-Pfad relaxiert und die Fluoreszenz im zeitlichen Mittel verringert. Genau diese zustandsabhängigen Änderungen der Fluoreszenzintensität werden in der ODMR detektiert.

Die Dynamik der laserinduzierten Spinpolarisation im quasistationären Zustand (unter Vernachlässigung der thermischen Anregung) ist bereits in der Dissertation von S. Schönfeld ausführlich berechnet worden, worauf hier verwiesen wird [32]. Der Polarisationsgrad ist abhängig von der benutzten Laserleistung und bei vernachlässigbar kleiner Mikrowellenleistung kann bei einer sehr hohen Laserleistung eine fast perfekte Polarisation erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich über NV<sup>-</sup>-Zentren sagen, dass sie extrem photo- und thermostabil sind, sich paramagnetisch verhalten, ein Fluoreszenzspektrum im Bereich von 630 – 800 nm besitzen und sich ihre Fluoreszenz durch äußere Einflüsse kohärent steuern und anschließend auslesen lässt [22].

## 2.4 Spinsystem des NV<sup>-</sup>-Zentrums

In diesem Abschnitt wird der Spin-Hamiltonian des NV<sup>-</sup>-Zentrums etwas stärker mathematisch betrachtet [32].

Der statische Spin-Hamiltonian des NV<sup>-</sup>-Zentrums im Grundzustand ohne Mikrowelleneinfluss lässt sich wie folgt formulieren:

$$\hat{H} = \bar{S}\hat{D}\bar{S} + \bar{B}_0 g_e \mu_B \bar{S} + \bar{B}_0 g_N \mu_N \bar{I} + \bar{S}\hat{A}\bar{I} + \bar{I}\hat{Q}\bar{I} \quad . \quad (2-6)$$

$\mu_B$ : Bohrsches Magneton  
 $\mu_N$ : Kernmagneton  
 $g$ : Lande-Faktor

Der zweite und dritte Term beschreiben die Zeeman-Aufspaltung der Elektron- und Kernniveaus durch die Wechselwirkung mit dem angelegten äußeren Magnetfeld  $\bar{B}_0$ . Gemeint sind dabei immer das dem NV<sup>-</sup>-Zentrum eigene N-Atom (99.6% <sup>14</sup>N mit  $I = 1$  oder 0.4% <sup>15</sup>N mit  $I = 1/2$ ) und möglicherweise <sup>13</sup>C (1.1% mit  $I = 1/2$ ) aus der ersten Koordinationsschale des NV<sup>-</sup>-Zentrums. Der vierte Term beschreibt die Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons mit dem im vorherigen Term beschriebenen Atomkern. Der fünfte Term beschreibt die elektrische Quadrupolwechselwirkung des Atomkerns (für Kerne mit  $I \geq 1$ , also hier für <sup>14</sup>N). Diese beträgt 5.04 MHz [45]. Für die ODMR-Messung, die die Übergangsregeln der ESR befolgt ( $\Delta m_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ ), bleibt dieser Term konstant und kann ignoriert werden.

$\bar{S}$  und  $\bar{I}$  stehen jeweils für den Elektronenspin bzw. Kernspin. Die Spin-Bahn-Kopplung kann sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand vernachlässigt werden, wodurch weiterhin  $g = g_e$  gilt [44], [46]. Der erste Term  $\bar{S}\hat{D}\bar{S}$ , beschreibt ZFS, eine Aufspaltung ohne äußeres Magnetfeld, die bei Systemen mit Gesamtspin  $S \geq 1$  und nichtsphärischer Symmetrie auftritt. Erst dann wird der Ausdruck ungleich Null:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ZFS} &= \hat{D}_x S_x^2 + \hat{D}_y S_y^2 + \hat{D}_z S_z^2 = D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 + S_y^2) = \\ &= D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_+^2 - S_-^2)/2 \quad . \end{aligned} \quad (2-7)$$

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - 1/3 D & 0 & 0 \\ 0 & -E - 1/3 D & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 D \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

Die rhomboedrische Störung der sphärischen Symmetrie wird durch den Parameter  $D$  angegeben und die Spannung im Kristall durch  $E$  [47-48]. Für  $0 < B_0 < 0.1$  T wird der Hamiltonian von der relativ großen Nullfeldaufspaltung  $D = 2.88$  GHz zwischen den Zuständen  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$  maßgeblich bestimmt. Solange kein äußeres Magnetfeld angelegt wird ( $B_0 = 0$ ) und kein Druck auf das Kristall ausgeübt wird ( $E = 0$ ), bleiben die  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  Zustände entartet.  $E = 0$  bedeutet auch, dass die Wellenfunktion des NV<sup>-</sup>-Zentrums axialsymmetrisch ist und weitgehend im Defekt selbst lokalisiert ist [26].

$$A = |\hat{A}| = \begin{vmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{vmatrix} \approx 2.2 \text{ MHz} \quad (2-9)$$

Für die praktische Anwendung wird mit der isotropen Konstante der Hyperfeinwechselwirkung  $A \approx 2.2 \text{ MHz}$  für  $^{14}\text{N}$  gerechnet (13.3-13.5 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) [26]. Die vernachlässigbare Anisotropie ( $A_{\perp} = 2.4 \text{ MHz}$ ,  $A_{\parallel} = 2.1 \text{ MHz}$ ) ergibt sich aus den Beiträgen der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung [32].

Die Beschreibung des  $\text{NV}^{-}$ -Zentrums ist in der Praxis etwas komplizierter als der oben beschriebene Spin-Hamiltonian vermuten lässt:

- 1.) Für ein zufällig orientiertes  $\text{NV}^{-}$ -Zentrum zeigt das äußere Magnetfeld  $\vec{B}_0$  nicht genau in Z-Richtung (parallel zur NV-Achse) [49]. Diese wird durch eine der vier Kristallachsen bestimmt.
- 2.) Außerdem ist das angelegte Magnetfeld  $\vec{B}_0$  nicht exakt parallel zum Ausbreitungsvektor ( $\vec{k}$ ) der Mikrowelle, sodass für die magnetischen Mikrowellenkomponente  $\vec{B}_1$  die optimale Bedingung  $\vec{B}_0 \perp \vec{B}_1$  nur in Näherung erfüllt ist. Die Orientierung spielt auch eine sehr wichtige Rolle bei der Spin-Spin-Kopplung, da die dipolare magnetische Wechselwirkung stark winkelabhängig ist. Die Konsequenz ist, dass bei extremer Fehlorientierung des angelegten Magnetfelds die Zeeman-Aufspaltung nicht mehr proportional zur Feldstärke ist. Teilweise wird sie sogar antiproportional. Zusätzlich beeinflusst das Magnetfeld die Größe des ODMR-Effekts und die absolute Fluoreszenzintensität indem es die Zustände  $|0\rangle$ ,  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  mischt [49], [50], [51]. Dadurch wird die Fluoreszenz des  $\text{NV}^{-}$ -Zentrums messbar verringert.

## 2.5 Wechselwirkung des Spins mit (elektro)-magnetischen Feldern

Die in diesem Abschnitt beschriebene Betrachtung des Elektronenspins im statischen Magnetfeld unter Mikrowelleneinfluss entspricht überwiegend der ESR-Theorie, wie sie in den Standardnachsschlagewerken erklärt wird [52-53]. An den entsprechenden Stellen wird davon allerdings abgewichen, um dem ODMR-Prinzip bzw. dem  $\text{NV}^{-}$ -System gerecht zu werden. Bei der Betrachtung der Energieniveaus wird die Multiplizität und die Nullfeldaufspaltung von  $\text{NV}^{-}$  beachtet.

### 2.5.1 Energetik der Übergänge

In einem äußeren Magnetfeld präzediert der Spin um die Achse des Magnetfeldes mit einer Frequenz, die zu der Magnetfeldstärke  $\vec{B}_0$  proportional ist. In diesem Modell ist das statische Magnetfeld  $\vec{B}_0$  entlang der Z-Achse des Laborsystems ausgerichtet. Diese Präzessionsfrequenz wird als Larmor-Frequenz  $f_L$  bezeichnet

$$f_L = \frac{g \cdot q}{4\pi m_e} B_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 = \frac{\omega_L}{2\pi} . \quad (2-10)$$

- $g$ : Lande-Faktor (gyromagnetischer Faktor) des rotierenden Elektrons,  $g \approx 2$   
 $q$ : Elementarladung des Elektrons  
 $m_e$ : Masse des Elektrons  
 $\gamma$ : das gyromagnetische Verhältnis ( $1,76 \cdot 10^{11}$  rad/s/T)  
 $\omega_L$ : Kreisfrequenz

Zusätzlich bewirkt das Magnetfeld die Zeeman-Aufspaltung des Spinsystems mit dem Gesamtspin  $S$  in  $M_S = (2S + 1)$  Zustände. Bei  $NV^0$  mit  $S = 1/2$  gibt es dadurch 2 Niveaus, bei  $NV^-$  mit 6 Elektronen und  $S = 1$  dementsprechend 3 Niveaus. Der allgemeine Ausdruck für die Energie eines Niveaus ist:

$$E_{\text{magnetfeld}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 \cdot \cos \theta = -\gamma \cdot B_0 S_z \quad (2-11)$$

$$E_{m_s} = -\gamma \cdot B_0 S_z = -\gamma \cdot \hbar B_0 \cdot m_s \quad (2-12)$$

- $\mu$ : Permeabilität  
 $\theta$ : Winkel zwischen  $\vec{B}_0$  und der NV-Achse (hier als  $0^\circ$  vorausgesetzt)

mit der Gesamtspin-Quantenzahl  $S$ , der magnetischen Quantenzahl  $m_s = -S, (S-1), \dots, S$  und  $S_z = \hbar m_s$ , da die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden kann. Die zum erlaubten Übergang mit  $\Delta m_s = \pm 1$  von einem Niveau zum anderen notwendige Energie  $\Delta E$  lautet

$$\Delta E_{m_s} = \gamma \cdot \hbar B_0 = \hbar f_L = \hbar \omega_L . \quad (2-13)$$

Für das  $NV^-$ -Zentrum speziell setzt sich die Übergangsenergie aus der Nullfeldaufspaltung ( $D$  Term) und dem Beitrag des Zielniveaus (in Abhängigkeit von  $m_s$ ) zusammen

$$\Delta E_{m_s} = \hbar D - \gamma \cdot \hbar B_0 \cdot m_s = \hbar f_{L, m_s} . \quad (2-14)$$

### 2.5.2 Betrachtung im rotierenden Koordinatensystem

Im Folgenden soll allgemein gezeigt werden, wie sich die Beschreibung der Spinbewegung durch das magnetische Feld der Mikrowelle im Resonanzfall mit  $f_{MW} = f_L$  unter der Bedingung  $\vec{B}_0 \perp \vec{B}_1$  vereinfachen lässt. Man betrachte dafür ein entlang der X-Achse linear polarisiertes Mikrowellenfeld  $\vec{B}_1$  zuerst im Laborsystem

$$\vec{B}_1(t) = \begin{pmatrix} B_{1x^L}(t) \\ B_{1y^L}(t) \\ B_{1z^L}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2B_1 \cos(2\pi \cdot f_{MW} t) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} . \quad (2-15)$$

$B_{1x^L}$ : X-Komponente der Mikrowellenfelds im Laborsystem

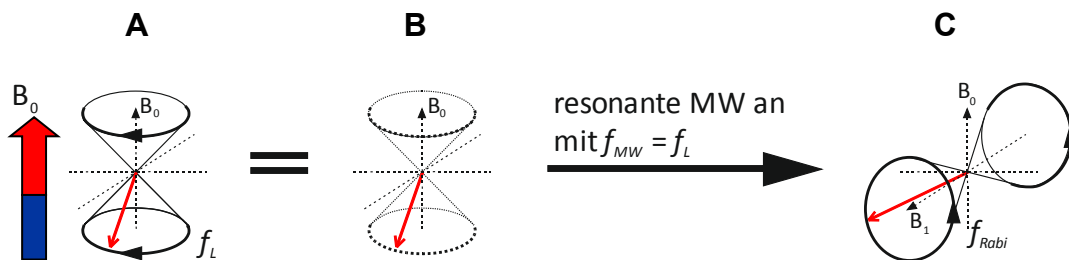
Ein linear polarisiertes Mikrowellenfeld kann auch als die Superposition von entgegengesetzt rotierenden zirkular polarisierten Feldern  $B_1^r$  und  $B_1^l$  betrachtet werden

$$B_1^r(t) = \begin{pmatrix} B_{1x^L}^r(t) \\ B_{1y^L}^r(t) \\ B_{1z^L}^r(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{1x^L}^l(t) \\ -B_{1y^L}^l(t) \\ B_{1z^L}^l(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 \cos(2\pi \cdot f_{MW}t) \\ B_1 \sin(2\pi \cdot f_{MW}t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2-16)$$

Durch die Zerlegung des linear polarisierten Mikrowellenfeldes  $\vec{B}_1$  in zwei zirkular polarisierte Komponenten lässt sich das Problem in einem rotierenden Koordinatensystem betrachten. In dem rotierenden Koordinatensystem gilt

$$B_1^r(t) = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad B_1^l(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(2 \cdot 2\pi \cdot f_{MW}t) \\ B_1 \sin(2 \cdot 2\pi \cdot f_{MW}t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2-17)$$

Für  $g > 0$  kann nur die rechtsdrehende Komponente  $B_1^r$  resonant sein. Die linksdrehend polarisierte Komponente  $B_1^l$  ist dagegen um ca.  $2 \cdot f_{MW}$  offresonant. Solange die Larmorfrequenz viel größer als die Rabi-Nutationsfrequenz ist:  $2 \cdot f_{MW} \gg f_{Rabi}$  bzw.  $B_0 \gg B_1$ , ist die mit der doppelten Frequenz oszillierende Komponente  $B_1^l$  zu schnell, um detektiert zu werden, und vernachlässigbar. Im rotierenden Koordinatensystem besitzt die Mikrowelle deshalb nur eine statische Komponente  $B_1$ , die die Rabi-Nutation verursacht und die Spinübergänge treibt (siehe Abb. 2.9).



**Abb. 2.9** Spinmanipulation durch MW in einem rotierenden Koordinatensystem. (A) Präzession des Spins mit Larmor-Frequenz  $f_L$  durch äußeres Magnetfeld  $B_0$  in einem Laborsystem. (B) Im rotierenden Koordinatensystem dagegen steht der Spin still. (C) Nach dem Einschalten der resonanten MW rotiert ein  $B_1$  Feld mit dem Spin mit, wodurch im rotierenden System ein statisches  $B_1$  wirkt, um das der Spin mit der Rabi-Frequenz  $f_{Rabi}$  rotiert.

Wenn man nun annimmt, dass das linear polarisierte Mikrowellenfeld beim Einschalten des Generators bereits eine Phase  $\varphi$  besitzt, lautet  $B_1^r$  im rotierenden Koordinatensystem

$$B_1^r(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\varphi) \\ B_1 \sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2-18)$$

Durch die Phasenverschiebung des linear polarisierten Mikrowellenfeldes um  $\varphi$  ist es möglich, die Rotationsachse der Rabi-Nutation innerhalb des rotierenden Koordinatensystems zu ändern. Dadurch werden die sogenannten X- und Y-Pulse möglich, ohne dass man die Richtung des Mikrowellenfeldes im Laborsystem verändern muss [52].

Im rotierenden Koordinatensystem bleibt der Spin unbewegt so lange, bis die Mikrowelle eingeschaltet wird. Im Resonanzfall rotiert der Vektor des Mikrowellenfeldes ( $\vec{k}$ ), vom Laborsystem aus betrachtet, mit dem Spin mit der Larmorfrequenz mit (siehe Abb. 2.9). Diese ist die "Trägerfrequenz", die an dem Mikrowellengenerator eingestellt wird.

### 2.5.3 Nichtresonante Anregung und verbotene Übergänge

Für das  $NV^-$ -System müssen speziell 2 Fälle betrachtet werden: nicht-selektive Anregung beider Mikrowellenübergänge und Anregung verbotener Übergänge.

Durch die Benutzung der unselektiven Mikrowellenpulse um 2.875 GHz bei einem relativ kleinen äußeren Magnetfeld werden gleichzeitig beide Übergänge angeregt. Da die beiden Übergänge ununterscheidbar werden und beide eine Verdunkelung des  $NV^-$ -Zentrums in ODMR verursachen, erhöht sich ihre beobachtete Frequenz um  $\sqrt{2}$ . Bei einer hohen Mikrowellenleistung finden zusätzlich verbotene Übergänge statt.

Unter der Beachtung der Lage der Energieniveaus ist die Matrix-Beschreibung des Grundzustandes von  $NV^-$  wie folgt möglich

$$\begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \\ a_0 \end{pmatrix}, \quad (2-19)$$

wobei sich  $a_-$ ,  $a_+$  und  $a_0$  bei Raumtemperatur entsprechend der Boltzmann-Verteilung wie 1:1:1 verhalten (entsprechend den Zuständen  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$ ).

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch das Matrix-Element M gegeben. Ist sie Null oder gering, so ist der Übergang verboten. Das gesuchte Matrix-Element für einen verbotenen Übergang ist

$$M(+1 \Rightarrow -1) = \langle -1 | S_x | +1 \rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle -1 | S_y | +1 \rangle \quad (2-20)$$

denn ein Mikrowellenimpuls wirkt per Definition als  $S_x$  Operator, da die Wahl der X/Y-Achse willkürlich ist. Die tatsächlich auf das Spinsystem wirkenden Operatoren sind

$$S_+ = S_x + iS_y \quad S_- = S_x - iS_y \quad (2-21)$$

Daraus folgt

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-). \quad (2-22)$$

D.h., es werden immer Übergänge in beide Richtungen induziert. Die Auf- und Absteigeoperatoren  $S_+$  und  $S_-$  sind wie folgt definiert

$$S_+ |m_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - m_S(m_S+1)} |m_S+1\rangle \quad (2-23)$$

$$S_- |m_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - m_S(m_S-1)} |m_S-1\rangle \quad (2-24)$$

und dadurch auch die  $S_x$  bzw.  $S_y$  über (2-21).

$S_+$  hebt den Spin um ein energetisches Niveau hoch und  $S_-$  senkt ihn um ein Niveau ab. Lässt man  $S_+$  auf  $|+1\rangle$  wirken, so wird der Vorfaktor in (2-23) Null

$$S_+ |+1\rangle = 0 \quad . \quad (2-25)$$

$$S_+ |-1\rangle = \sqrt{2} |0\rangle \quad (2-26)$$

$$S_+ |0\rangle = \sqrt{2} |+1\rangle \quad (2-27)$$

Es ergibt sich, dass die  $\Delta m_S = \pm 2$  Übergänge wie erwartet verboten sind (bei niedriger Leistung)

$$M(+1 \Rightarrow -1) = M(-1 \Rightarrow +1) = 0 \quad . \quad (2-28)$$

Erst die zweimalige Anwendung von  $S_+$  auf  $|-1\rangle$  führt zu einem Zustand  $|+1\rangle$

$$\langle +1 | (S_+)^2 | -1 \rangle = \langle +1 | S_+ S_+ | -1 \rangle = \langle +1 | S_+ \sqrt{2} | 0 \rangle = \langle +1 | 2 | +1 \rangle = 2 \quad . \quad (2-29)$$

Es handelt sich dabei um ein 2-Mikrowellen-Photonen Prozess, der bei hoher Leistung erlaubt ist. Die obere Rechnung gilt nur für nicht-selektive Pulse. Für selektive Pulse verhält sich das  $NV^-$ -Zentrum wie ein Spin-1/2 System, mit entsprechend anderen Werten für  $S$  und  $m$  in den Gleichungen. Dann wäre das Matrix-Element  $M(+1 \Rightarrow -1)$  gar nicht zu erfassen, und der Vorfaktor in (2-23) und (2-24) immer entweder 1 oder 0. Der Vergleich dieser Vorfaktoren (1 bzw.  $\sqrt{2}$ ) führt zur Aussage, dass bei nicht selektiven Pulsen "schnellere" Rabi-Oszillationen stattfinden. Dabei sind immer nur die erlaubten  $M(0 \Rightarrow \pm 1)$  Übergänge gemeint. Die verbotenen Übergänge haben also entsprechend (2-29) im Vergleich mit erlaubten eine doppelte Rabi-Frequenz.

## 3 Messanordnung für gepulste ODMR

### 3.1 Aufbau

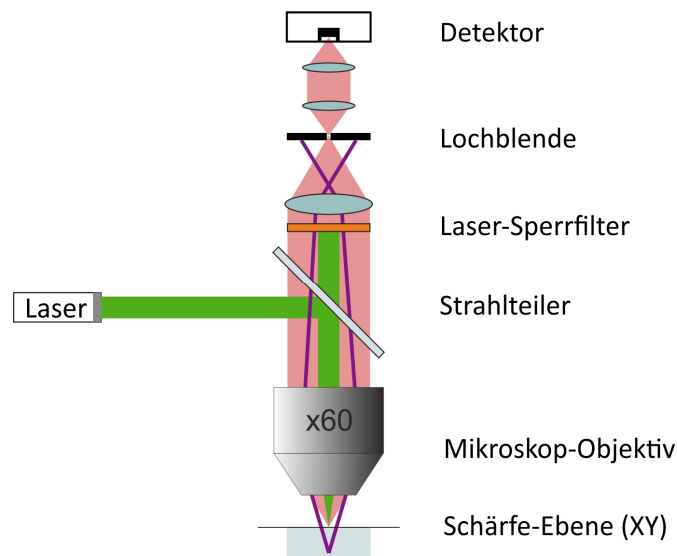
Das Ziel dieser Arbeit war die Beobachtung der Kopplung von paramagnetischen Molekülen, insbesondere  $N@C_{60}$ , an oberflächennahe NV-Zentren. Einige Versuche auf diesem Gebiet wurden in der Thesis von S. Schönfeld durchgeführt [32]. Es wurde höchstwahrscheinlich eine Kopplung beobachtet, dennoch war nicht feststellbar, ob die gekoppelten Elektronen vom Stickstoff des  $N@C_{60}$  stammten. Dafür müsste entweder die Hyperfeinaufspaltung des Dunkelspin-Signals in ein Triplet beobachtet oder ein zusätzliches Echo-Pulsexperiment durchgeführt werden.

In der ersten Phase dieser Arbeit wurde die Messanordnung von S. Schönfeld wieder aufgebaut und damit wurden Nanodiamanten untersucht. Das primäre Ziel war es, die Steuersoftware weiterzuschreiben, um alle für den Pulsbetrieb bzw. Doppelresonanz-Experimente notwendigen Funktionen zu implementieren. Dafür war zuerst eine provisorische Messanordnung inklusive der als "funktionierend" bekannten Nanodiamant-Proben notwendig (*Anm.: Mit der wieder aufgebauten "Berliner" Messanordnung wurden in der Dissertation von S. Schönfeld nur Nanodiamanten, jedoch keine Volumenzentren bzw. oberflächennahen Einzelzentren beobachtet*).

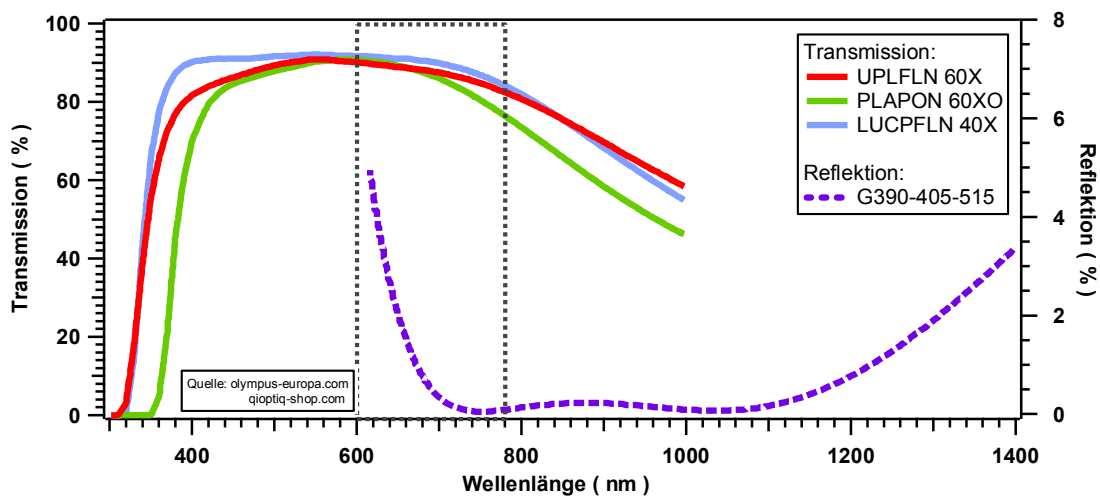
In der zweiten Phase sollte die Messanordnung (im Folgenden als Setup bezeichnet) für die Detektion und resonante Manipulation der oberflächennahen NV-Zentren optimiert werden. Dafür mussten u.a. der optische Pfad, die Mikrowellen-Zuleitungen, der Antennenhalter, der Probenhalter und die Logik der Steuersoftware stark überarbeitet werden.

Der optische Pfad des ODMR-Setups basiert auf dem Prinzip des konfokalen Fluoreszenzmikroskops (siehe Abb. 3.1). Das bedeutet, dass nur die endlich kleine Fläche der Probe zur Fluoreszenz angeregt wird, die auch zum selben Zeitpunkt gemessen wird. Technisch realisiert wird es dadurch, dass der Anregungsstrahl und der Detektionspfad zwischen der Probe und dem Strahlteiler bzw. dem halbdurchlässigen Spiegel "ineinander" parallel verlaufen. Dies bedeutet die Konfokalität der Detektion in der XY-Ebene. Der Strahlteiler trennt die beiden Strahlen anschließend wellenlängenabhängig voneinander. Danach wird der Fluoreszenzstrahl noch durch eine Lochblende (engl.: *pinhole*, Pinhole) fokussiert, und dadurch die Tiefenschärfe (Konfokalität in der Z-Ebene) eingestellt. Das außerhalb der fokalen Ebene emittierte Licht wird entweder vor oder nach der Lochblende fokussiert und effektiv blockiert. Die starke Unterdrückung des Streulichts ermöglicht es dem Mikroskop in drei Dimensionen zu fokussieren und sog. optische Schnitte aufzunehmen. Technisch bedingt wird ein größeres Probenvolumen mit dem Anregungslaser beleuchtet als ausgelesen. Die Laserstrahlung wird immer durch ein Sperrfilter unterdrückt, da sie sonst die hochempfindlichen Detektoren zer-

stören würde. Theoretisch kann der Strahlteiler auch ein Sperrfilter sein, praktisch kann dann die Detektion nicht mehr hinreichend genau einjustiert werden.



**Abb. 3.1** Das Prinzip des Konfokalmikroskops. Grün: Laserlicht; rot: Fluoreszenz; violett: Strahlverlauf für eine Lichtquelle außerhalb der fokalen Ebene. Laser-Sperrfilter blockiert die Detektion des Anregungslichts. Der Anteil des Laserstrahls, den man durch Strahlstopper auffangen müsste, wurde wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

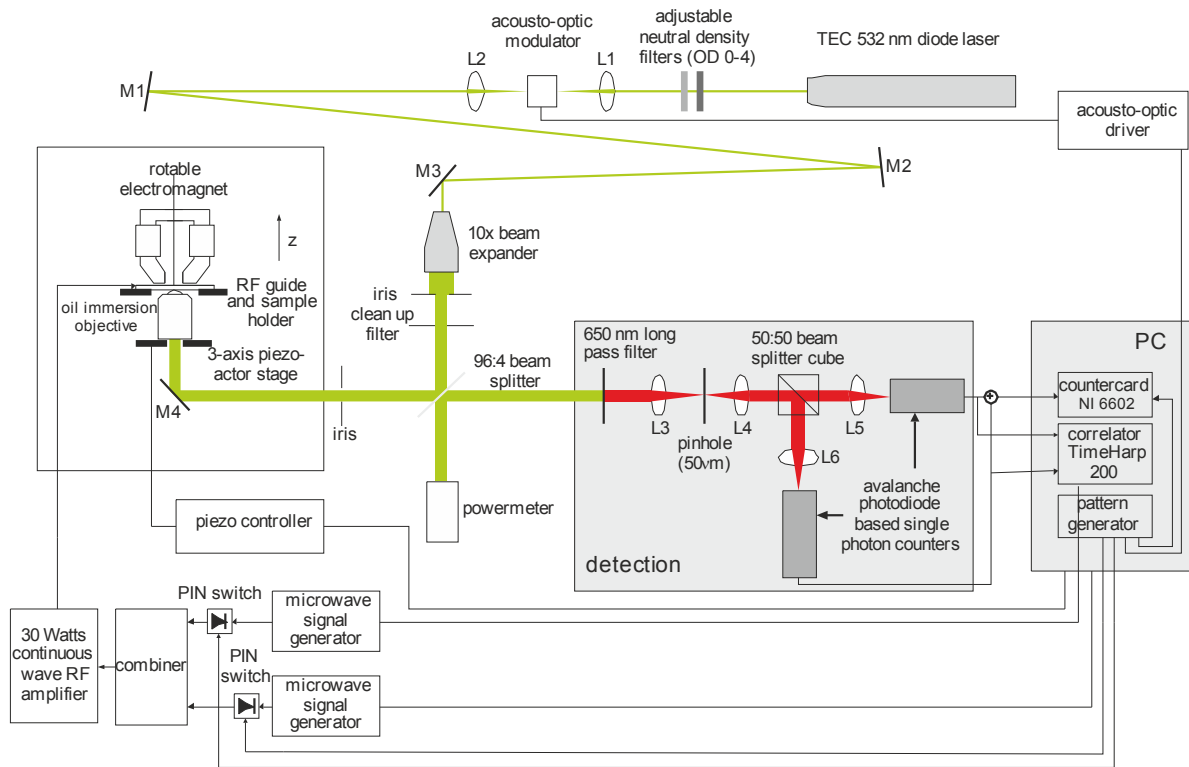


**Abb. 3.2** Absorptionsspektren der verwendeten Mikroskopobjektive und Reflektion des halbdurchlässigen Spiegels. Gestrichelt markiert: für die NV-Fluoreszenz-Detektion relevanter Bereich [54-57].

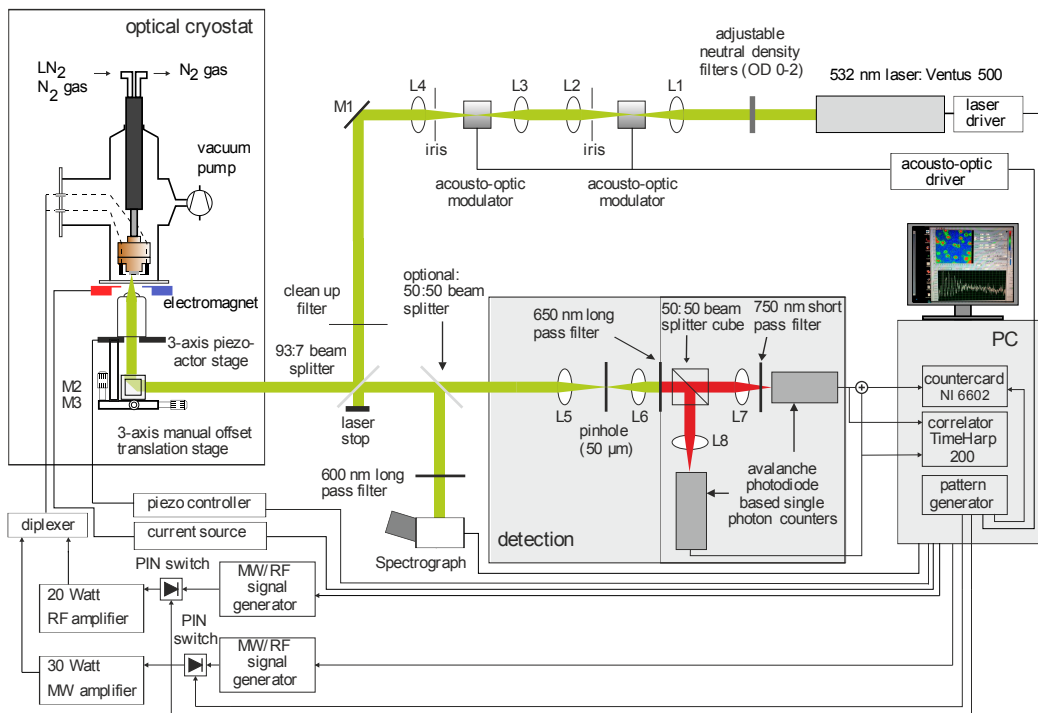
Die dreidimensionale optische Auflösung des Konfokalmikroskops ist abhängig von der verwendeten Lochblende, der numerischen Apertur des Mikroskopobjektivs, der Wellenlänge des detektierten Lichts und der Anregungswellenlänge. Des Weiteren muss erwähnt werden, dass die Auflösung entlang der Scanner Z-Achse immer etwas schlechter ist. Bei dem Volumen-Diamanten muss zusätzlich der hohe Brechungsindex von 2.4 berücksichtigt werden, wodurch sich der Scannerweg des Mikroskops um diesen Faktor verlängert. Die genaue Betrachtung der erreichbaren Auflösung abhängig von dem Mikroskopobjektiv und der verwendeten Probe erfolgt im Abschnitt 3.2.

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

**A**



**B**



**Abb. 3.3** Die in dieser Arbeit verwendeten ODMR-Setups. **(A)** Originalzeichnung des ODMR-Setups gebaut von S. Schönfeld für die Detektion der optisch detektierten Magnetresonanz an Nanodiamanten mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie [32]. **(B)** Modifiziertes ODMR-Setup für die Detektion des ODMR-Effekts an oberflächennahen NV<sup>-</sup>-Zentren im Volumendiamant und Kopplungsexperimente. Alle Lichtpfade sind der Anschaulichkeit wegen breiter dargestellt als im ersten Setup, denn es wird kein Strahlaufler verwendet. (M: Spiegel; L: Linsen).

Das neue Setup (siehe Abb. 3.3) verwendet zur Fluoreszenzanregung einen thermoelektrisch gekühlten diodengepumpten Festkörperlaser *Ventus 500* (*Laser Quantum*, 532 nm, 5 – 500 mW, 1.5 mm Strahl-Querschnitt) mit einem *MPC6000* Treiber. Der Laser lässt sich stabil im Bereich von 10 – 500 mW betreiben und ist über den Treiber stufenlos regelbar. Die Steuerung erfolgt über die serielle Schnittstelle des Treibers, mit einer Reaktionszeit von 5 – 15 s auf Befehle zur Leistungsregelung. Der stabile Betrieb ist in zwei Modi möglich: konstante Ausgangsleistung oder konstante Stromstärke der Diode. In der praktischen Anwendung hat sich die konstante Leistung als sinnvoller erwiesen: Der Laser rauscht zwar etwas stärker, aber die Ausgangsleistung unterliegt dabei keinem thermischen Langzeitdrift (es wurden Abweichungen von bis zu 30 mW nach 5 Stunden Messzeit bei konstanter Stromstärke und einer Leistung von  $P = 200$  mW beobachtet). Zusätzlich kann die Leistung des Lasers durch zwei Neutraldichtefilter im Filterrad um den Faktor  $\times 10$  bzw.  $\times 100$  abgeschwächt werden. Dies ist bei stark fluoreszierenden Proben notwendig, da der Laser unterhalb von 10 mW instabil wird.

Zum Ein- und Ausschalten des Lasers im Pulsbetrieb werden zwei akustooptische Modulatoren *AOMO 3200-146* mit dem Treiber *AODR 1200AF-DIFO-2.0* (*Crystal Technologies, Inc.*) verwendet. Der Laser wird mit einer Linse auf ein Kristall im Inneren des AOMs fokussiert, der unter dem Schalleinfluss seinen Brechungsindex ändert und den Strahl beugt. Der im “Aus“ Zustand einfach geradeaus durchgehende Strahl wird von einer Iris gestoppt, der gebeugte Hauptstrahl dagegen durchgelassen. Durch genaue Justierung und Berechnung der Beugung wurde eine deutliche Verkürzung des Weges erreicht, der zur Trennung der durch Beugung erzeugten Strahlen (durchgehender Hauptstrahl + gebeugter Hauptstrahl + 2 schwächere Nebenstrahlen) notwendig ist: Die AOMs müssen um  $1.6^\circ$  aus der Strahlengang gedreht werden. Es werden 2 AOMs verwendet, um maximalen Kontrast bei jeder Leistung zu erhalten (an Nanodiamanten mit variabler Laserleistung getestet: Im “Aus“ Zustand wurde ausschließlich die Dunkelzählrate der APDs gemessen). Die Schaltgeschwindigkeit ist laut Hersteller vom Durchmesser des auf das Kristall fokussierten Spots abhängig, sollte jedoch im unteren zweistelligen Nanosekundenbereich liegen [58]. In der Praxis wurde jedoch mit einem AOM, zwei AOMs in einer Ebene und zwei AOMs senkrecht zueinander stets dasselbe abweichende Ergebnis beobachtet: eine Verzögerung von ca. 300 ns mit anschließender Schaltzeit von ca. 100 ns. Letztendlich wurde die „senkrechte“ Konfiguration ausgewählt, da der gebeugte Strahl eine Elliptizität aufwies, die beim Durchgang durch den zweiten, verdrehten AOM wieder ausgeglichen wurde (siehe Abb. 3.6).

Nach dem Durchgang durch ein AOM wird der Laserstrahl mit einer zweiten Linse wieder parallelisiert. Für den Anregungsstrahlengang werden vier Linsen *LA1257-A* von *Thorlabs* verwendet, mit einer Reflektivität von  $< 0.5\%$  bei 532 nm.

Ein breitbandiger Spiegel *BB1-E02* von *Thorlabs* mit einer Reflektivität von  $> 99\%$  bei 532 nm lenkt den Laserstrahl aus dem Anregungsstrahlengang durch den Schmalbandfilter (engl.: *clean-up*) Filter auf den Hauptstrahlteiler um.

An dieser Stelle muss zuerst der Grund erklärt werden, warum hier kein Strahlaufweiter (engl.: *beam expander*) mehr verwendet wird. Die verwendeten Mikroskopobjektive besitzen im Inneren eine lichte Weite von ca. 7.0 mm. Davon wird aber ein großer Teil durch die Linsenfassungen und nicht von außen einsehbare Blenden verdeckt, sodass ein nur ca. 4 mm durchmessender Bereich in der Linsenmitte wirklich genutzt wird. Nach dem Durchgang durch 4 Linsen und 2 AOMs ist der Laserstrahl auf ca. 3.5 mm aufgeweitet, obwohl er parallel justiert ist. Durch die 10-fache Aufweitung des Lasers würde man keine extra Homogenität erreichen, die bei korrekter Konfokaljustierung des Mikroskops überhaupt nicht relevant ist, da man ein Punkt am Beugungslimit nicht inhomogen beleuchten kann, sondern es würde

einfach nur sehr viel Laserintensität verloren gehen. Diese würde an die Iris vor dem *clean-up* Filter und an die nicht genutzte Objektivfläche verschwendet werden. Aus diesem Grund konnten im alten Setup (30 mW Laserleistung) mit dem Strahlaufweiter keine oberflächennahen NV-Einzelzentren beobachtet werden. Ohne Strahlaufweiter waren diese bereits mit 20 mW erkennbar (entsprechende Messzeit vorausgesetzt).

Als *clean-up* Filter wird der *FL05532-10* Bandpassfilter mit 10 nm spektraler Breite und > 65% Transmission von *Thorlabs* verwendet.

Zur Separation des Fluoreszenzlichts vom Laser wird der Strahlteiler *G390-405-515* (N-BK7 Glas, NIR ARB2 einseitig beschichtet; *Qloptiq*, ehemals *LINOS*) verwendet. Durch die Benutzung der "roten", nicht antireflexbeschichteten Seite wird das Verhältnis der Transmission zu Reflexion von 93:7 erreicht. Im Vergleich zur bisher verwendeten 96:4 Konfiguration sinkt die Detektionseffizienz um 3%, die ankommende Laserleistung steigt dagegen um 75%. Insgesamt wird aber immer noch der Großteil der Laserleistung durch den Strahlteiler transmittiert und am Strahlstopper abgefangen.

Als M2 und M3 werden die Winkelspiegel *MRA20-P01* (*Thorlabs*) gekennzeichnet. Die Reflektivität beträgt > 95% sowohl für den Laser als auch für die Fluoreszenz. Die beiden Winkelspiegel werden dazu benutzt, um den Laserpfad um ca. 10 cm hochzuheben und wieder parallel zur Tischoberfläche auszurichten.

Anschließend wird der Laser in das Mikroskopobjektiv geleitet. Das verwendete Objektiv hängt von der Probe und der Aufgabenstellung ab (siehe Abb. 3.2).

Das Objektiv wird von einer 3-Achsen-Piezoplatzform getragen. Die zwei Piezoaktoren *PXY200* und *PZI100* werden vom Treiber *NV40/3 CLE* (*piezosysteme jena*) gesteuert. Betrieben im *closed-loop* (*Anm.*: "geschlossene Schleife" - Betrieb unter Nutzung interner Kalibrierung) Modus besitzen die Piezoaktoren einen Gang von 160  $\mu\text{m}$  (XY) bzw. 80  $\mu\text{m}$  (Z). In der neuen Konfiguration arbeiten die X- und Z-Achsen parallel zur Tischfläche und die Y-Achse gegen die Gravitation. Das Objektiv scannt also "liegend". Diese räumliche Anordnung dient dazu, die Probe durch das seitlich (senkrecht zur Tischfläche) installierte Fenster des optischen Kryostaten messen zu können (siehe Abb. 3.5).

Die Winkelspiegel und die Piezoaktoren mit dem installierten Mikroskopobjektiv werden von einer massiven 3-Achsen-Translationsplattform *PT3* (*Thorlabs*) getragen (siehe Abb. 3.4). Die einzelnen eindimensionalen Translationselemente der Plattform sind so konfiguriert, dass ihre Translationsachsen stets parallel zum Laser verlaufen. Es gilt folgendes: Die erste Achse (X) trägt die Y-Achse. Die Y-Achse trägt den ersten, hochhebenden Winkelspiegel und Z-Achse. Die Z-Achse trägt den zweiten, in das Objektiv umlenkenden Winkelspiegel und die Piezoplatzform mit dem Objektiv.

Das Fluoreszenzlicht wird vom Mikroskopobjektiv gesammelt und durch den Hauptstrahlteiler in den Detektionsbereich geleitet. Auf dem Weg dorthin ist es möglich, den optionalen 50:50 Strahlteiler *CMI-BS014* (*Thorlabs*) in den Strahlengang einzuklappen und so einen Teil der Fluoreszenz zum thermoelektrisch gekühlten Spektrografen *iDus DU401A-8V* (*Andor*) umzulenken.

Die zum Fokussieren und parallelisieren verwendeten L5 und L6 Linsen *LAI252-A* (*Thorlabs*) besitzen eine Reflektivität < 3%. Die Linsen werden zum Justieren durch die 50  $\mu\text{m}$  Lochblende benutzt.

Anschließend wird das Laserlicht und der Großteil der NV<sup>0</sup>-Fluoreszenz mit dem 650 nm Hochpassfilter *FELH0650* (*Thorlabs*) blockiert. Dieser Filter wurde aus rein praktischen Gründen nach der zweiten Linse der Lochblende verbaut: So muss man ihn nicht jedes

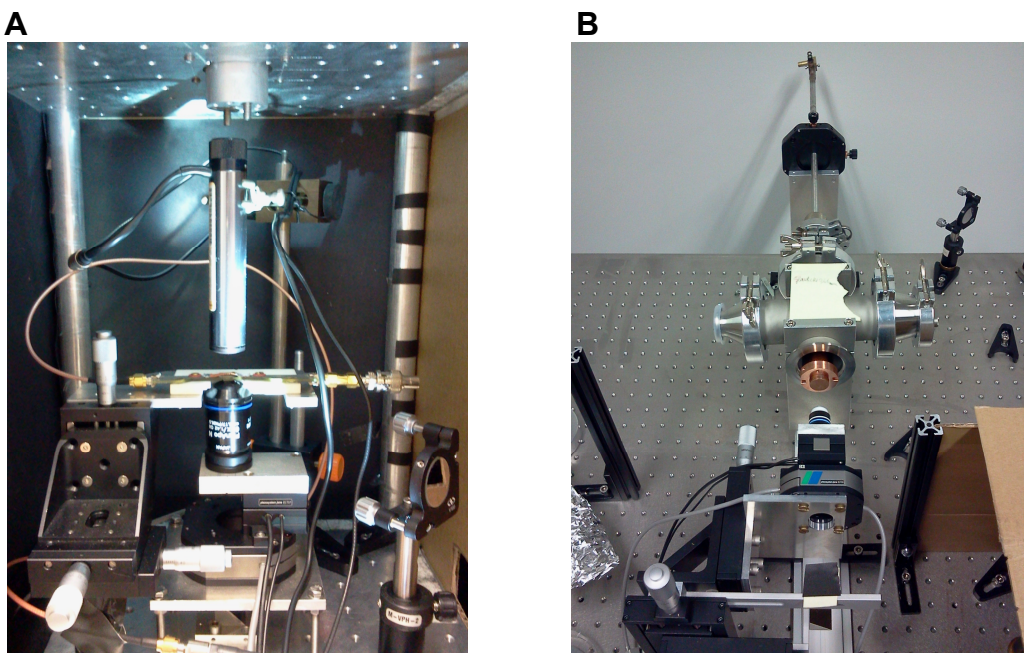
mal ausbauen, falls die Position der Lochblende nachjustiert werden muss, was nur geht, wenn man den Laser mit den Augen sieht.

Anschließend wird der parallele Strahl durch einen 50:50 *10BC17MB.1* Strahlteiler (*Newport*) geteilt und mit den *LA1608-A* Linsen (*Thorlabs*, Reflektivität < 3%) auf zwei APD-Detektoren (engl.: *avalanche photo diodes*, Lawinenphotodioden; *SPCM-ACRH14*, *Perkin Elmer/Laser Components*, 700 cps & 200 cps Dunkelzählrate) fokussiert.

Die Signale der beiden Detektoren werden zwischen der *NI6602* Zählkarte (*National Instruments*, kürzestes Messintervall 68 ns) und der *TimeHarp 200* Korrelatorkarte (*Pico-Quant*) aufgeteilt. Mit der Korrelatorkarte lässt sich die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung direkt aufnehmen.

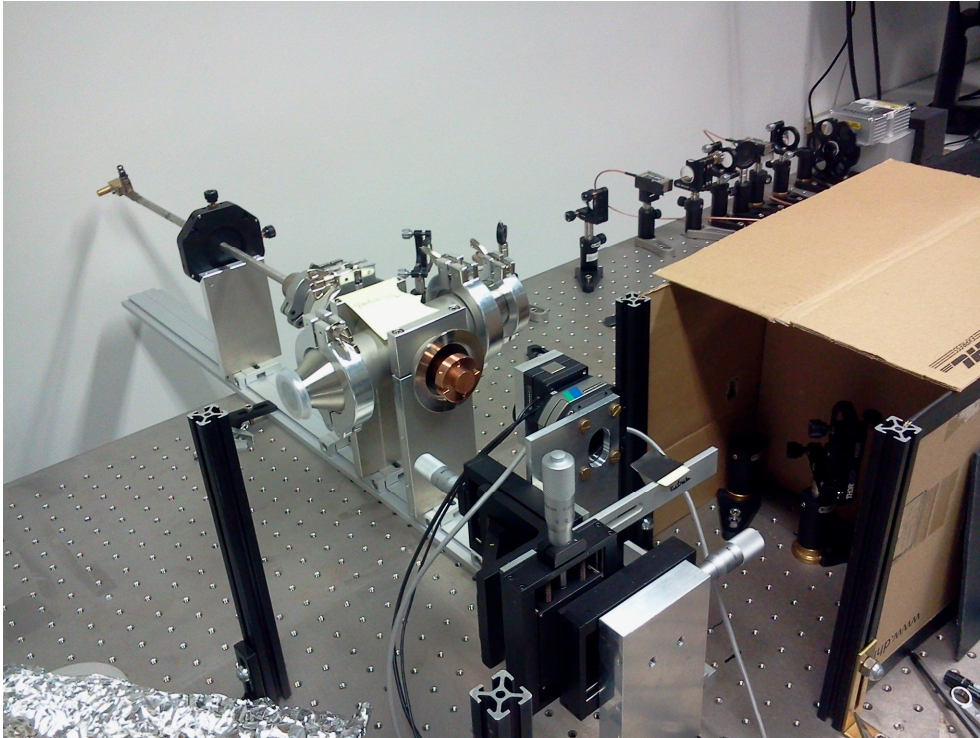
Die Mikrowelle bzw. Radiowelle wird von 2 separaten Generatoren *APSIN3300* und *APSIN6000* (*Anapico*) erzeugt. Die maximale Ausgangsleistung der Generatoren beträgt 15 dBm. Wegen der zu langen internen Schaltzeiten werden die Generatoren mit der Frequenz und Leistung programmiert, aber das Freigeben der Leistung an den Ausgängen wird durch die *ZASWA-2-50DR pin-switches* (*Minicircuits*, 10 ns Schaltzeit mit ca. 5 ns Verzögerung) extern gesteuert.

Zur Verstärkung der MW bzw. RF werden zwei verschiedene Verstärker benutzt: *AS0104-30W/17W* (*MILMEGA*, zwei Bänder, 0.8 – 2.4 GHz) und *ZHL-20W-13SW+* (*Mini Circuits*, 20 – 1000 MHz, am Eingang -3 dBm max.). Die maximale Ausgangsleistung beträgt 45 dBm bzw. 40 dBm. Die Ausgangsleistung beider Generatoren wird mit einem *PRO-DIPX 520/790-2700-7/16* Diplexer (*Procom*, > 70 dB Isolation) kombiniert.

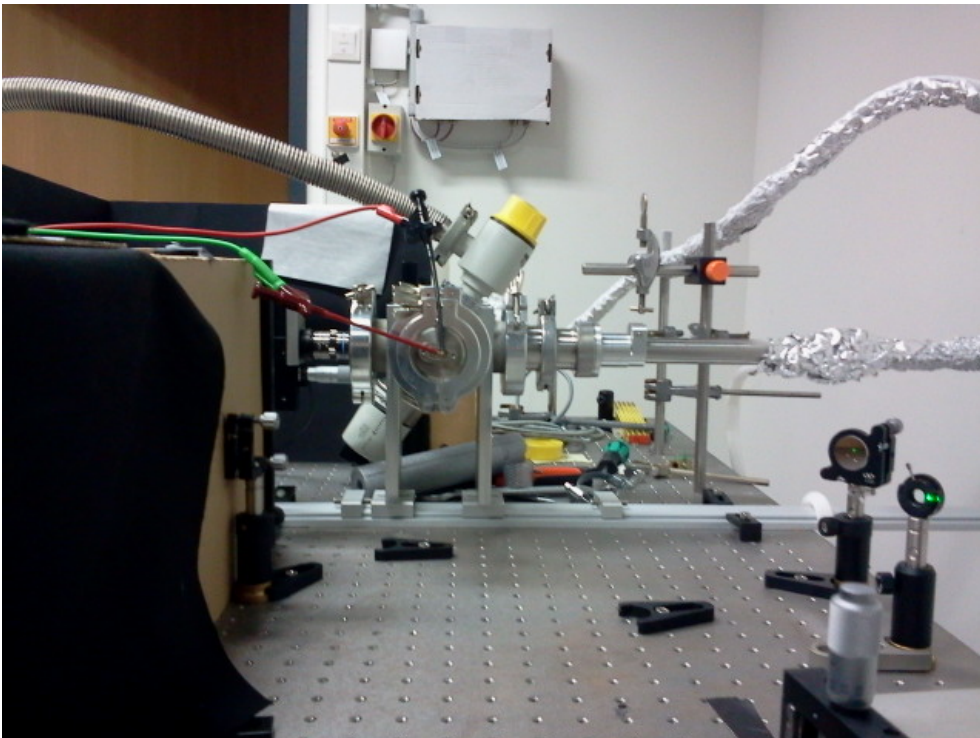


**Abb. 3.4** Fotos der ODMR-Setups, Teil I. **(A)** Sicht auf das Mikroskopobjektiv und den Probenhalter des alten Setup. Der Elektromagnet ist durch eine CCD-Kamera für die Justierung getauscht (zylindrischer Gegenstand über dem Mikroskopobjektiv). **(B)** Sicht von oben auf die erste Version des Kryostats im zweiten Setup. Unten im Bild sind die Translationsplattform und der Piezoscanner mit installiertem Mikroskopobjektiv abgebildet. Diese Version hat sich wegen der fehlenden Superisolierung der Kühlstange nicht durchgesetzt.

**A**



**B**

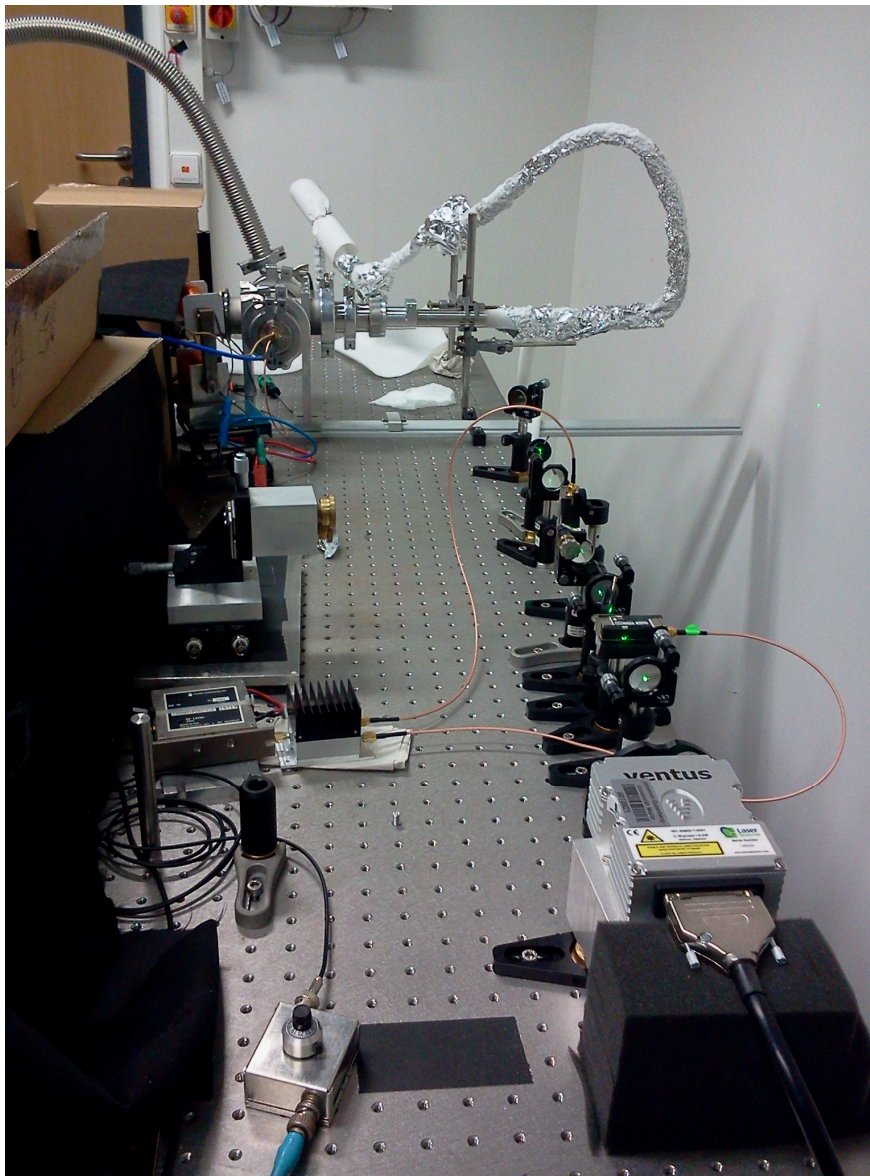


**Abb. 3.5** Fotos des ODMR-Setups, Teil II. **(A)** Sicht auf den Anregungsstrahlgang, Translationsplattform und die erste Version des Kryostats. **(B)** Seitliche Sicht auf die finale Kryostat-Version mit der Superisolation der Kühlstange. Rechts sind die isolierten Flüssigstickstoff-Leitungen. Links ist die Leitung zur Vakuumpumpe.

Die elektromagnetische Welle passender Frequenz erreicht die Probe über direkten Kontakt mit dem 20  $\mu\text{m}$  Kupferdraht. Das Design der Antennen wird in Einzelheiten später getrennt betrachtet. Da die Drahtantenne kein Resonator ist, sollte sie über einen breiten Frequenzbereich die magnetische Komponente der Mikrowelle vergleichbar gut bzw. schlecht an die Probe übertragen.

Die Pulssequenzen werden mit der Signalgenerator-Karte *PulseBlasterESR-PRO* (*SpinCore*, 500 MHz, 12 ns Pulsmindestdauer, 2 ns Schrittlänge) erzeugt. Diese synchronisiert und steuert nanosekundengenau die Zählkarte, den AOM-Treiber und die beiden *pin-switches*.

Als Quelle der variablen Magnetfeldstärke wird der in der Bachelorarbeit von D. Quandt entwickelter Elektromagnet verwendet [59]. Der Magnet ist nicht beweglich installiert und für die Verwendung am Kryostat optimiert. Er wird durch die variable Stromquelle *HMP2020* (*Hameg*) angesteuert. Der Aufbau und Betrieb des Kryostats wird im Abschnitt 3.4 betrachtet.



**Abb. 3.6** Fotos der ODMR Setups, Teil III. Finale Konfiguration des Anregungsstrahlgangs mit finaler Version des Kryostats.

#### 3.2 Mikroskopobjektive und Auflösung

Die Auflösung eines Lichtmikroskops wird durch Beugung begrenzt. Die Punktspreizfunktion (engl.: *point spread function*, PSF) beschreibt wie ein ideales punktförmiges Objekt durch ein reales System etwas verwaschen abgebildet wird [60], [61]. Die PSF ist ein Rotationsellipsoid. In der XZ- bzw. YZ-Ebene sieht die PSF elliptisch aus und in der XY-Ebene ist sie kreisförmig.

Die Auflösung eines Mikroskopobjektivs hängt von seinem Öffnungswinkel  $2\theta$  und dem Brechungsindex  $n$  des Mediums zwischen der Austrittslinse und der Probe ab, die üblicherweise als numerische Apertur (NA) ausgedrückt werden:

$$NA = n \sin(\theta) \quad . \quad (3-1)$$

- NA: numerische Apertur des Objektivs
- n: Brechungsindex des Immersionsmediums
- $\theta$ : halber Öffnungswinkel des Mikroskopobjektivs

Die numerische Apertur wird vom Objektivhersteller angegeben (siehe Tabelle 3-1). Mit ihr lässt sich bei Kenntnis des Mediums, in dem beobachtet wird, die Auflösung des Konfokalmikroskops bestimmen.

**Tabelle 3-1** Liste der verwendeten Mikroskopobjektive. Das Ölimmersionsobjektiv wurde für die Messung von Nanodiamanten auf Deckgläschen (bzw. durch das Deckgläschen hindurch) verwendet. Die Luftobjektive wurden hauptsächlich für Messungen von Volumendiamanten verwendet, wobei das 40X Objektiv mit dem großen Arbeitsabstand besonders für die Messungen durch das Kryostatfenster verwendet wurde.

Objektiv	Arbeitsabstand (mm)	Deckglaskorr. (mm)	NA	Vergrößerung	Öl
PLAPON 60XO	0.15	0	1.42	60x	ja
UPLFLN 60X	0.2	0.11 - 0.23	0.9	60x	nein
LUCPLFLN 40X	2.4 - 4.0	0 - 2	0.6	40x	nein

Die Auflösung einer Achse wird gemessen, indem die Intensitätsverteilung entlang dieser Achse betrachtet und die Signalbreite bei halbem Intensitätsmaximum (engl.: *full width at half maximum*, FWHM) bestimmt wird. Die axiale Auflösung des Konfokalmikroskops hängt nur von der Anregungswellenlänge des Lasers  $\lambda_{Laser}$  ab, da der zur Fluoreszenz angeregte Bereich mit einer kleineren Wellenlänge als die der Detektion präselektiert wird. Bei einer Lochblende, die viel breiter als der Durchmesser des Airy-Beugungsscheibchens ist (AE, siehe Anhang), findet keine zusätzliche Beeinflussung der axialen Auflösung durch die konfokale Blende statt, nur die Streuung wird unterdrückt und der Kontrast stark verbessert. Die laterale Auflösung bleibt wie bei einem konventionellen Mikroskop von der Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{Fluo}$  abhängig.

$$FWHM_z = \frac{0.88 \cdot \lambda_{Laser}}{(n - \sqrt{n^2 - NA^2})} \quad (3-2)$$

$$FWHM_x = \frac{0.51 \cdot \lambda_{Fluo}}{NA} \quad (3-3)$$

- $\lambda_{Laser}$  : Laserwellenlänge: 532 nm
- $n$ : Brechungsindex des Mediums (Luft für Nanodiamanten, Diamant für Diamantplatten; Diamant  $n_{D20} = 2.42$  , Luft  $n_{D20} = 1.00$ )
- $\lambda_{Fluo}$ : Maximum der Fluoreszenz bei ca. 700 nm

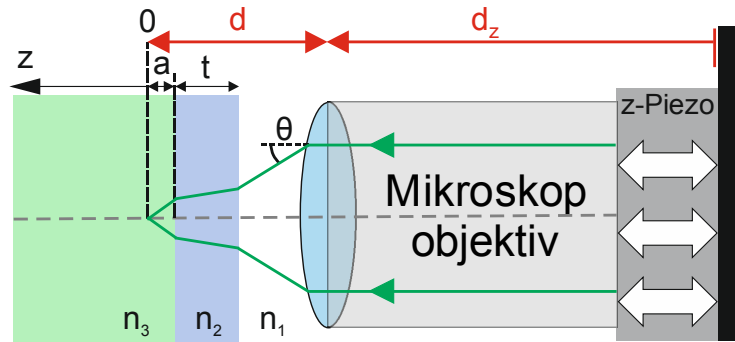
Mit diesem Modell (im Folgenden nach der Quelle [60] als Zeiss-Modell bezeichnet) lässt sich nur die einfachste Situation der Abbildung einer Struktur mit der Ausdehnung unterhalb der Auflösung in einem Medium mit bekanntem Brechungsindex  $n$  betrachten. Es können nicht komplexere Fälle berücksichtigt werden, wie: mehrere Phasenübergänge, wie bei der Messung durch das Kryostatfenster, Benutzung optisch unpassender Deckgläschen oder fehlende Arbeitsabstand-Korrektur des Mikroskopobjektivs.

Es wurde deshalb auch versucht, alle in Messungen benutzten Konfigurationen mit der Software *PSF Lab* zu simulieren. Diese kann bereits viele Parameter der Messung, inklusive ihrer Abweichung von den Design-Werten, berücksichtigen aber nur bis zu 2 Phasenübergänge in die Simulation einbeziehen (siehe Abb. 3.7). Der Abstand  $d$  zwischen dem Fokus und dem Objektiv ergibt sich aus den Brechungsindizes und der Bedingung, dass der Fokuspunkt an der Grenze der Medien 2 und 3 liegt, d.h. für  $a = 0$ . Der Zusammenhang zwischen  $d$  und  $a$  ist für den Fall mit  $n_2 = n_1 = 1$  (Volumendiamant gemessen mit Luftobjektiv) gegeben durch  $d - 2.4 \cdot a = \text{const.}$ . Für Ölimmersion bzw. Nanodiamanten auf Deckgläschen ist der Zusammenhang komplizierter. In den Abbildungen mit Z-Skala (XZ- oder YZ-Scans) ist stets die gemessene Größe  $d_z$  angegeben. Die Ergebnisse der einfachen Berechnung und der Simulation sind in der Tabelle 3-2 zusammengefasst.

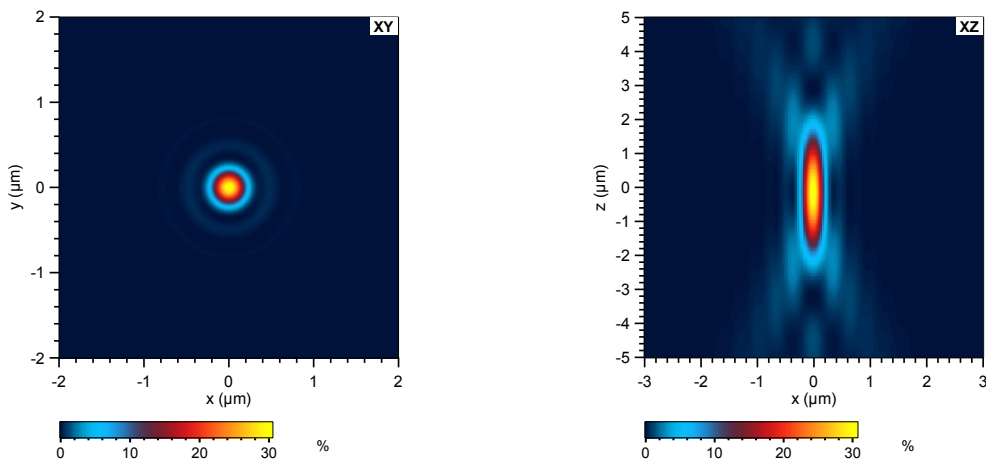
**Tabelle 3-2** Übersicht über die berechneten, simulierten und gemessenen Halbwertsbreiten. Bei Kryostat-Messungen mit *LUCPLFLN 40X* wurde keine Messung in der Tiefe durchgeführt. Der typische Fehler der FWHM-Bestimmung betrug 3 – 4 % für x und 4 – 6 % für z.

	Zeiss		PSF Lab		Messung	
<b>PLAPON 60XO</b>	x (µm)	z (µm)	x (µm)	z (µm)	x (µm)	z (µm)
Immersionsöl	0.24	0.48	0.33	0.59	0.45	0.63
	Zeiss		PSF Lab		Messung	
<b>UPLFLN 60X</b>	x (µm)	z (µm)	x (µm)	z (µm)	x (µm)	z (µm)
Diamant Oberfläche	0.40	2.70	0.31	2.72	0.70	6.17
Diamant 8.3 µm tief			0.40	4.36	0.40	5.00
	Zeiss		PSF Lab		Messung	
<b>LUCPLFLN 40X</b>	x (µm)	z (µm)	x (µm)	z (µm)	x (µm)	z (µm)
Diamant Oberfläche	0.60	6.20	0.46	6.37	0.55	7.00
Diamant 8.3 µm tief			0.46	6.27	-----	-----

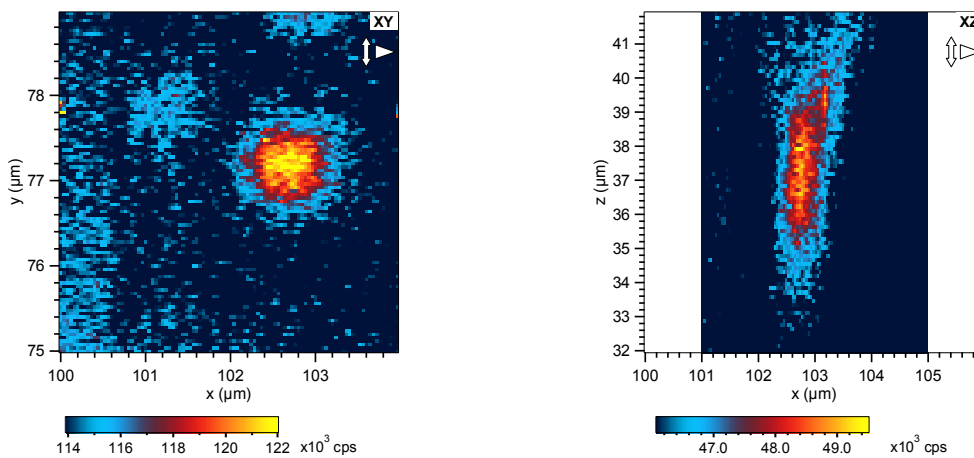
### 3 Messanordnung für gepulste ODMR



**Abb. 3.7** Beleuchtungspfad des Konfokalmikroskops in der Simulation mit *PSF Lab*. Abgebildet ist der Fall, wenn der Abstand zwischen dem Deckgläschen und dem Mikroskopobjektiv um  $a$  verringert ist, sodass deutlich innerhalb des Probenmediums mit dem Brechungsindex  $n_3$  gescannt wird. ( $n_1$ : Immersionsmedium;  $n_2$ : Deckgläschen;  $n_3$ : Probenmedium;  $a$ : Scantiefe innerhalb des Mediums;  $t$ : Dicke des Deckgläschens;  $\theta$ : halber Öffnungswinkel des Mikroskopobjektivs.)



**Abb. 3.8** PSF-Simulation für *UPLFLN 60X* bei der Messung von oberflächennah implantierten  $\text{NV}^-$ -Zentren der Diamantplatte.



**Abb. 3.9** Echte Messung von oberflächennah implantierten  $\text{NV}^-$ -Zentren der Diamantplatte mit *UPLFLN 60X*.

Vollständig müsste die PSF Simulation von oberflächennahen  $NV^-$ -Zentren aus zwei Hälften (Verlauf für Luft und Diamant) zusammengesetzt werden, es wird aber nur die für Diamant gültige Verteilung gezeigt (siehe Abb. 3.8). Es gab zwei Beschränkungen der Simulations-Software: Das Vakuum zwischen dem Kryostatfenster und der Diamantprobe ließ sich bei der Messung mit *LUCPLFLN 40X* nicht berücksichtigen (dazu müssten vier Medien, also drei Phasenübergänge simulierbar sein) und es konnte nur die Anregungsfrequenz, jedoch nicht die Detektionsfrequenz berücksichtigt werden. Die Detektions- und Anregungsfrequenz werden deshalb als nahezu identisch angenommen. Die in diesem Abschnitt nicht gezeigten simulierten PSFs zusammen mit den verwendeten Parametern befinden sich im Anhang.

Bei der Messung von  $NV^-$ -Zentren im Diamantvolumen (Situation mit einem Luft-Diamant-Phasenübergang) tritt aufgrund des hohen Brechungsindex von Diamant eine deutliche Abweichung zwischen der lateralen und axialen Auflösung auf. Die Z-Achse besitzt eine deutlich größere FWHM als X- oder Y-Achse (siehe Abb. 3.9).

Der Vergleich zeigt, dass die Auflösung des dafür geeigneten *LUCPLFLN 40X* Objektivs durch das Kryostatfenster bei der Messung von oberflächennah implantierten  $NV^-$ -Zentren schlechter ist als die des Luftobjektivs *UPLFLN 60X* bei direkter Messung der Diamantplatten ohne hinreichende Deckglaskorrektur (siehe Tabelle 3-2). Das Luftobjektiv hat aber eine bessere NA und kann damit trotz fehlender Korrekturmöglichkeit für die Messung ohne Deckgläschen grundsätzlich eine bessere Auflösung erreichen. Insbesondere fällt auf, dass die Z-Auflösung, die von der Laser-Wellenlänge abhängt, manchmal schlechter als erwartet ist. Die erreichte Auflösung ist auch sehr stark davon abhängig, ob die Pinhole-Justierung präzise genug war. So wurden die Z-FWHM-Werte für das am meisten verwendete *UPLFLN 60X* für verschiedene Zeitpunkte der Arbeit betrachtet und schwankten teilweise um das 5 fache je nach Justierung. Es wurde Z-FWHM von 3  $\mu\text{m}$  bis zu 15  $\mu\text{m}$  beobachtet (bei Einzelzentren). Möglicherweise ist es in einigen Umbauphasen der Anlage technisch nicht ganz gelungen, den Laser mit der Detektion konfokal zu justieren, wodurch am Ort der Detektion die beleuchtete Fläche größer als die Detektionsfläche war. Beide Modelle gingen aber bei der Berechnung grundsätzlich vom Gegenteil aus.

Insgesamt stimmt aber die beobachtete Auflösung mit der vorhergesagten in der Größenordnung überein und erlaubt die Detektion von Einzelzentren.

### 3.3 Antennendesign und effektive Mikrowellenleistung

In diesem Abschnitt soll die effektiv vom Elektronenspin beobachtete magnetische Komponente der Mikrowelle mit der theoretisch berechneten verglichen werden. Des Weiteren soll ein einfaches Antennendesign diskutiert werden, das es ermöglicht hohe Mikrowellenleistung bei möglichst geringer thermischer Drift der Probe einzukoppeln.

Die Energie der Mikrowelle ist eine Funktion ihrer Frequenz  $f_{MW}$ . Für einen resonanten Übergang muss die Energie der Mikrowelle der Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus des Elektrons entsprechen:

$$E = h \cdot f_{MW} \quad . \quad (3-4)$$

$E$ : Energie eines MW-Photons

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

- $h$ : Plancksches Wirkungsquantum ( $6.63 \cdot 10^{-34}$  Js)  
 $f_{MW}$ : Frequenz der Mikrowelle (Trägerfrequenz, die den Niveau-Übergang treibt)

Die Bestrahlung des Elektrons mit einer Mikrowelle der Frequenz  $f_{MW} = f_{\text{resonant}}$  führt zu der Oszillation des Elektrons zwischen den Zuständen mit der als Rabifrequenz  $f_{\text{Rabi}}$  bezeichneten Frequenz, die sich wie folgt formulieren lässt [62]:

$$h \cdot f_{\text{Rabi}} = \mu_B \cdot g \cdot M \cdot B_1 \quad (3-5)$$

- $\mu_B$ : Bohrsches Magneton ( $9.27 \cdot 10^{-24}$  J/T)  
 $g$ : gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons ( $\approx 2$ )  
 $M$ : quanten-mechanisches Matrixelement  $\langle m_s | S_{\pm} | m_s' \rangle$  mit  $m_s = m_s' \pm 1$  für einen erlaubten Übergang, sodass  $M = 1$  für  $S = 1/2$  und  $M = \sqrt{2}$  für  $S = 1$  gilt.  
 $B_1$ : magnetische Flussdichte (T, Tesla)

Anschließend wird die Gl. (3-5) umgeformt zu

$$B_1 = \frac{h \cdot f_{\text{Rabi}}}{\mu_B \cdot g \cdot M} = 5.7 \cdot 10^{-12} \text{ Ts} \cdot f_{\text{Rabi}} \quad (3-6)$$

Damit lässt sich nun die effektive, auf das Elektron wirkende magnetische Feldstärke bzw. Flussdichte und dadurch die wirksam verwendete Leistung berechnen.

Bei der Antenne handelt es sich, stark vereinfacht, um einen mit Wechselstrom durchflossenen Leiter mit einer bekannten Ausgangsleistung. Man kann nun die Leistung des Wechselstromkreises als effektive Leistung formulieren, als wenn sie die mittlere Leistung eines Gleichstromkreises wäre. Und man kann abschätzen, dass die Leistung zu gleichen Teilen in den elektrischen und magnetischen Feldern gespeichert ist:

$$P_{\text{rms}} = \frac{1}{2} P_{AC} \quad (3-7)$$

$$\langle P_{\text{Effektiv},E} \rangle = \langle P_{\text{Effektiv},B} \rangle = \frac{P_{\text{rms}}}{2} = \frac{P_{AC}}{4} \quad (3-8)$$

$$I_{DC} = \sqrt{\frac{\langle P_{\text{Effektiv},E} \rangle}{Z}} = \sqrt{\frac{P_{\text{rms}}}{2 \cdot Z}} \quad (3-9)$$

- $P_{AC}$ : Der Spitzenwert (Amplitude) des Wechselstroms bzw. bekannte Leistung am Verstärkerausgang  
 $P_{\text{rms}}$ : Effektive Leistung bezogen auf Gleichstrom  
 $P_{\text{Effektiv},B}$ : Effektive MW-Leistung, magnetische Komponente  
 $P_{\text{Effektiv},E}$ : Effektive MW-Leistung, elektrische Komponente  
 $Z$ : Impedanz der Antenne ( $\approx 50 \Omega$ , Abschlusswiderstand)  
 $I_{DC}$ : Stromstärke des Gleichstroms.

Das Magnetfeld eines unendlichen mit Gleichstrom durchflossenen Leiters berechnet sich nach dem Gesetz von Biot-Savart als magnetische Flussdichte

$$B_1(d) = \frac{\mu_0 I_{DC}}{2\pi \cdot d} \quad (3-10)$$

$d$ : Abstand zwischen der Antennenoberfläche und dem  $NV^-$ -Zentrum  
 $\mu_0$ : Permeabilität des Vakuums ( $12.57 \cdot 10^{-7}$  Tm/A)

Damit gilt:

$$B_1(d) = \frac{\mu_0}{2\pi \cdot d} \sqrt{\frac{P_{rms}}{2 \cdot Z}} = \frac{\mu_0}{2\pi \cdot d} \sqrt{\frac{P_{AC}}{4 \cdot Z}} \quad (3-11)$$

Mit der Gleichung (3-11) und (3-6) lässt sich zeigen, dass die Frequenz der Rabi-Oszillation mit der Wurzel der Mikrowellenleistung skaliert.

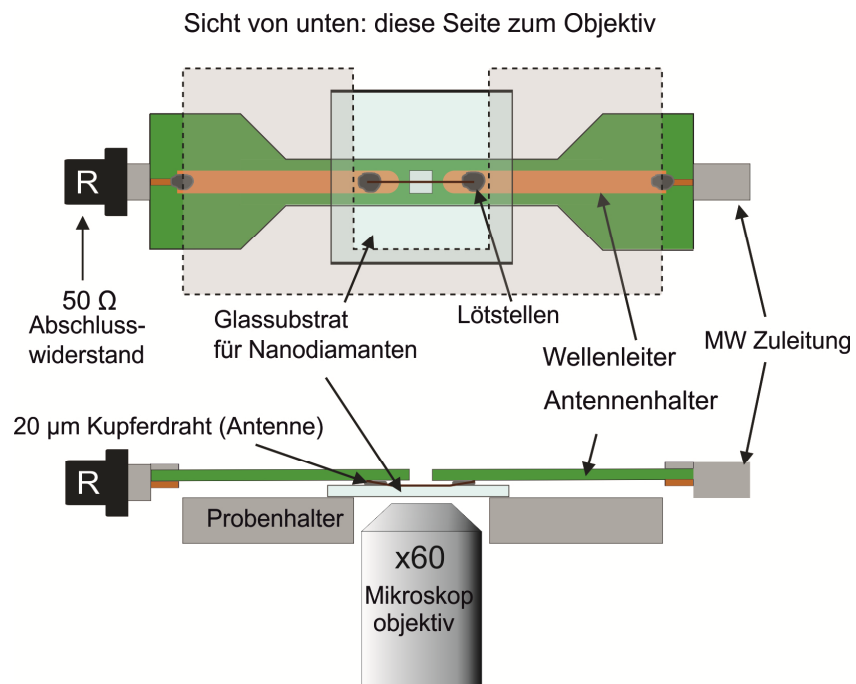
Der realistische Antenne– $NV^-$ -Zentrum Abstand beträgt ca. 30-50  $\mu\text{m}$ . Die Impedanz der Antenne wird durch den Abschlusswiderstand von 50  $\Omega$  bestimmt. Die Messung mit der schnellsten (aber nicht unbedingt der effizientesten) resonanten Rabi-Oszillation wurde mit der Kryostat-Antenne durchgeführt und ergab eine  $2\pi$ -Pulsdauer von 64 ns. In einem Abstand von 30  $\mu\text{m}$  und mit der Ausgangsleistung von 30 dBm = 1 W wurden am  $NV^-$ -Zentrum nach Gl. (3-11) 0.47 mT erwartet. Es wurden dagegen, entsprechend Gl. (3-6), 0.03 mT beobachtet, was ca. 6.4% der erwarteten Leistung entsprach. Es gab vielfältige Ursachen für die Abweichung bzw. Verringerung der Mikrowellenleistung: unpassender Wellenwiderstand der Leitungen und der Antenne bei der benutzten Frequenz, Leistungsverluste an den Lötstellen, ungeklärte Orientierung des  $B_1$ -Feldes (da alle Formeln für  $\vec{B}_0 \perp \vec{B}_1$  gelten, dies aber nicht genau gegeben ist), auch müsste  $B_1$  senkrecht zu NV-Achse sein, was möglicherweise nicht zutraf. In der Arbeit von S. Schönfeld wurde die allgemeine Effizienz von 10% angegeben, allerdings wurde dort die maximal mögliche magnetische Flussdichte von 5 mT im Abstand 0 – 1  $\mu\text{m}$  ohne Angabe der maximalen benutzbaren Ausgangsleistung genannt. Ein direkter Vergleich der Berechnungen ist deshalb nicht möglich.

Die ursprüngliche Antenne der alten Anlage war darauf ausgerichtet, ein mit Nanodiamant-Suspension beschichtetes Deckgläschen zu messen. Das Deckgläschen wurde zwischen dem keramischen Probenhalter und dem Antennenhalter mit der beschichteten Seite nach oben eingespannt, und die gesamte Konstruktion wurde auf ein Ölimmersionsobjektiv abgesenkt. Der Antennenhalter bestand aus einer Leiterplatine mit einem auf 2.88 GHz angepassten Wellenleiter und zwei angelöteten SMA-Anschlüssen für MW-Kabel und Abschlusswiderstand. Als Antenne diente ein 20  $\mu\text{m}$  dicker Kupferdraht, der, über möglichst "flache" Lötstellen mit dem Wellenleiter verbunden und gespannt, im direkten Kontakt mit dem Deckgläschen stehen musste. In der Abb. 3.10 ist erkennbar, dass jegliche Wölbungen an den Lötstellen der Antenne den Kontakt mit dem Deckgläschen verhindern würden.

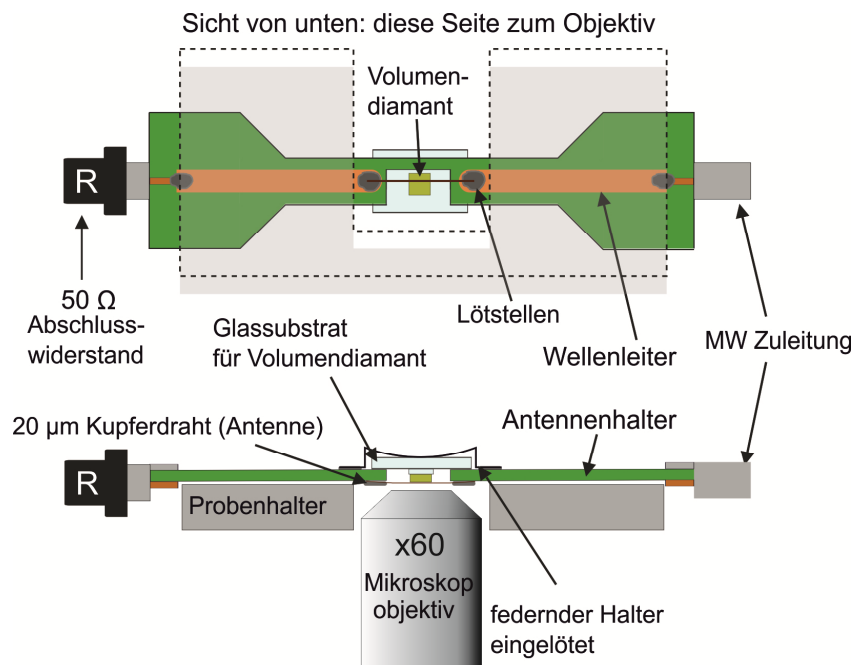
Mit dieser Anordnung konnte von mir CW ODMR (engl.: *continuous wave*, ununterbrochene Welle, also Gegenteil von gepulst) und Rabi-Nutation an Nanodiamanten gemessen werden. Allerdings war die CW-Messung auf die Generatorausgangsleistung von -10 dBm beschränkt. Nur bei diesem Wert war die thermische Drift ausreichend klein, um unter Benutzung der *autofocus*-Funktion (automatische softwaregesteuerte Fokussierung am NV-Zentrum bei bestimmten Bedingungen oder in bestimmten Zeitintervallen) dauerhaft an derselben Stel-

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

le zu messen. Bei 0 dBm wanderte der beobachtete Nanodiamant innerhalb weniger Sekunden aus dem Scanbereich.



**Abb. 3.10** Probenhalter für die Messung der Nanodiamanten. Es wird durch ein Deckgläschen hindurch mit einem Ölimmersionsobjektiv gemessen.



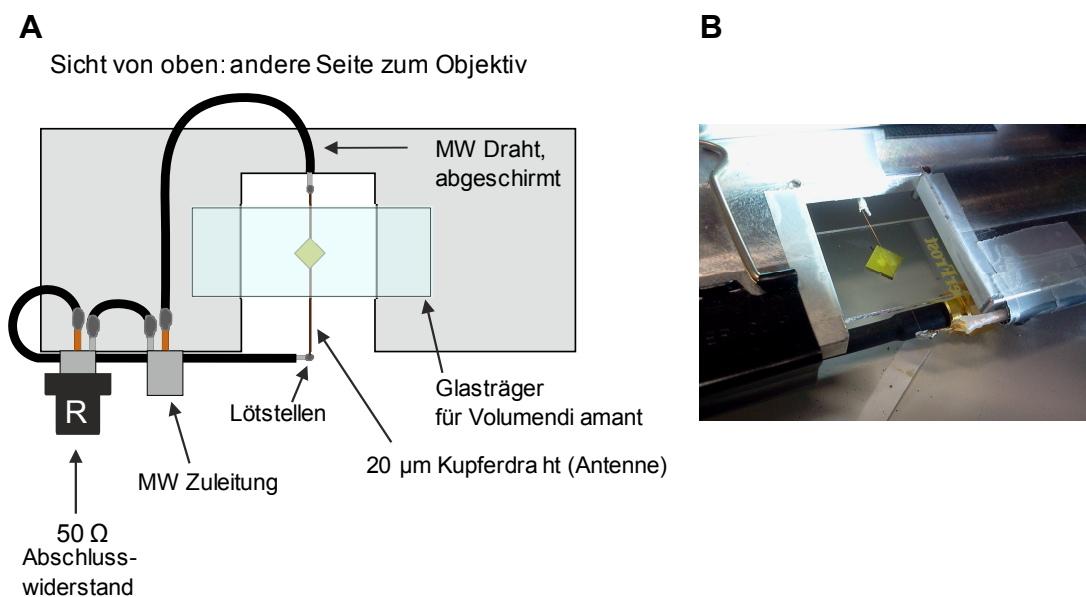
**Abb. 3.11** Probenhalter für die Messung der Diamantplatten. Die Oberfläche des Diamanten muss über mehrere zusammengeklebten Glassubstratplättchen genau an die Höhe der Antenne angepasst werden.

Es gab auch einen Ansatz für den Antennenhalter, der zeitgleich der Probenhalter für Diamantplatten war (siehe Abb. 3.11). Auf die Rückseite des Antennenhalters war eine Art

Fach eingelötet, in das der auf Glassubstrat geklebte Diamant seitlich eingeschoben werden konnte. Die Oberfläche des Diamanten musste dabei die Antenne berühren, was die Messung unterschiedlich dicker Diamantproben in präparativer Hinsicht kompliziert machte. Auch diese Konfiguration war von derselben Einschränkung der Leistung auf -10 dBm im CW-Modus betroffen. Zusätzlich ließ sich die Diamantprobe in Bezug auf die Antenne nicht wirklich justieren.

Durch die Messung der Antennentemperatur (mit Pt1000 Sensor) im CW-ODMR-Betrieb wurde festgestellt, dass es nicht die Antenne ist, die sich erwärmt, sondern die sie haltenden Lötstellen. Diese erreichten je nach Qualität im CW-Betrieb bei 0 dBm Generatorleistung eine Temperatur von 60 – 80 °C. Bei dem ersten Halter berührten die Lötstellen direkt das Objektgläschen mit Nanodiamanten. Bei dem zweiten kombinierten Halter dehnte sich der Antennenhalter aus und zog den angelöteten Probehalter mit.

Um den thermischen Einfluss der Lötstellen zu minimieren, wurde von mir ein als ‘‘Saitenantenne‘‘ bezeichneter Antennenhalter gebaut (siehe Abb. 3.12). Dabei wurden der Probehalter und der Antennenhalter räumlich deutlich voneinander getrennt. Es wurde auf die Leiterplatte und Keramik verzichtet und stattdessen ein massiver Aluminiumblock verwendet.



**Abb. 3.12** Aufbau der ‘‘Saitenantenne‘‘ für die Messung von Diamantplatten. (A) Sicht von oben. (B) Das Foto zeigt die dem Mikroskopobjektiv zugewandte untere Seite. (Der untere MW Draht befindet sich etwas verdeckt rechts unten.)

Die Diamantplatte wird dabei auf ein Glassubstrat geklebt, das mit Klammern am Aluminiumblock gehalten wird. Die Mikrowelle wird direkt über abgeschirmte Leitungen bis zu der Kupferdraht-Antenne geleitet. Diese wird mit der Leitung nur über wenige Millimeter großen Lötstellen verbunden und ist hinreichend lang, damit die Wärme nicht bei der Probe ankommt. Des Weiteren wird die untere MW-Leitung vor dem Einlöten leicht vorgespannt, sodass die Antenne unabhängig von thermischen Schwankungen stets über die Probe wie eine Saite gespannt bleibt, daher die Bezeichnung. Damit lässt sich CW ODMR bei 15 dBm Generatorausgangsleistung stabil messen, solange die *dwelltime* (technische Zähldauer pro Frequenzschritt im CW Modus), nicht höher als 10 ms ist. Diese Konfiguration besitzt nur einen Nachteil: Sie ist nur bedingt für punktförmig implantierte Volumendiamanten geeignet. Zum

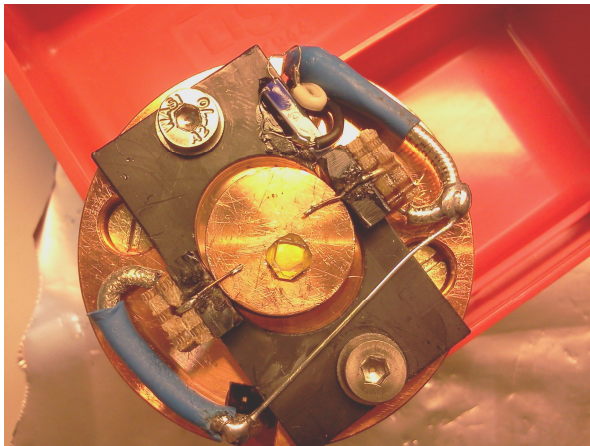
### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

---

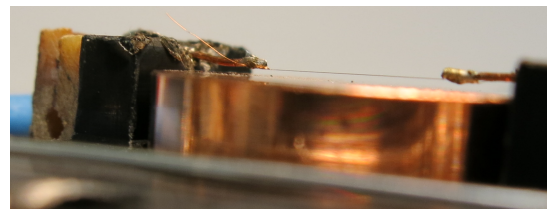
Finden des Implantationsspots muss erst die Antenne über dem Objektiv zentriert werden und dann der Glassubstrat mit dem Diamanten immer wieder hin und her geschoben werden, bis der Abstand von der Stelle unter der Antenne bis zum Rand der Probe genau mit den Implantationskoordinaten übereinstimmt. Die Schwierigkeit besteht darin, dass man die Antenne, die man sieht, nicht bewegen kann, während der vollkommen homogen aussehende Diamant fast blind einjustiert werden muss.

Bei dem Design des Probenträgers für den Kryostat wurden die o.g. Erkenntnisse berücksichtigt. Die Diamantplatte wird jetzt mit Leitsilber auf einen massiven Kupferblock zentriert geklebt und bleibt unbeweglich (siehe Abb. 3.13). Der Antennenhalter dagegen lässt sich um  $\pm 3$  mm um die Mitte bewegen und erreicht jede Probenstelle. Auch die genaue Justierung der Antenne ist nun innerhalb weniger Minuten möglich: Der Probenhalter wird eingebaut, das Mikroskopobjektiv wird über die Abstände von den Diamantkanten auf die Implantationsstelle eingestellt, anschließend wird die Antenne in den Fokus bewegt und über 2 Schrauben arretiert (die Position der Antenne wird in der Zwischenebene nach dem Hauptstrahlteiler auf ein Blatt Papier projiziert). Da die Antenne aufgrund des begrenzten freien Platzes im Vergleich mit der Saitenantenne verkürzt werden musste, sind die Lötstellen näher an der Probe und CW ODMR lässt sich bis höchstens 0 dBm Generatorausgangsleistung stabil messen.

**A**



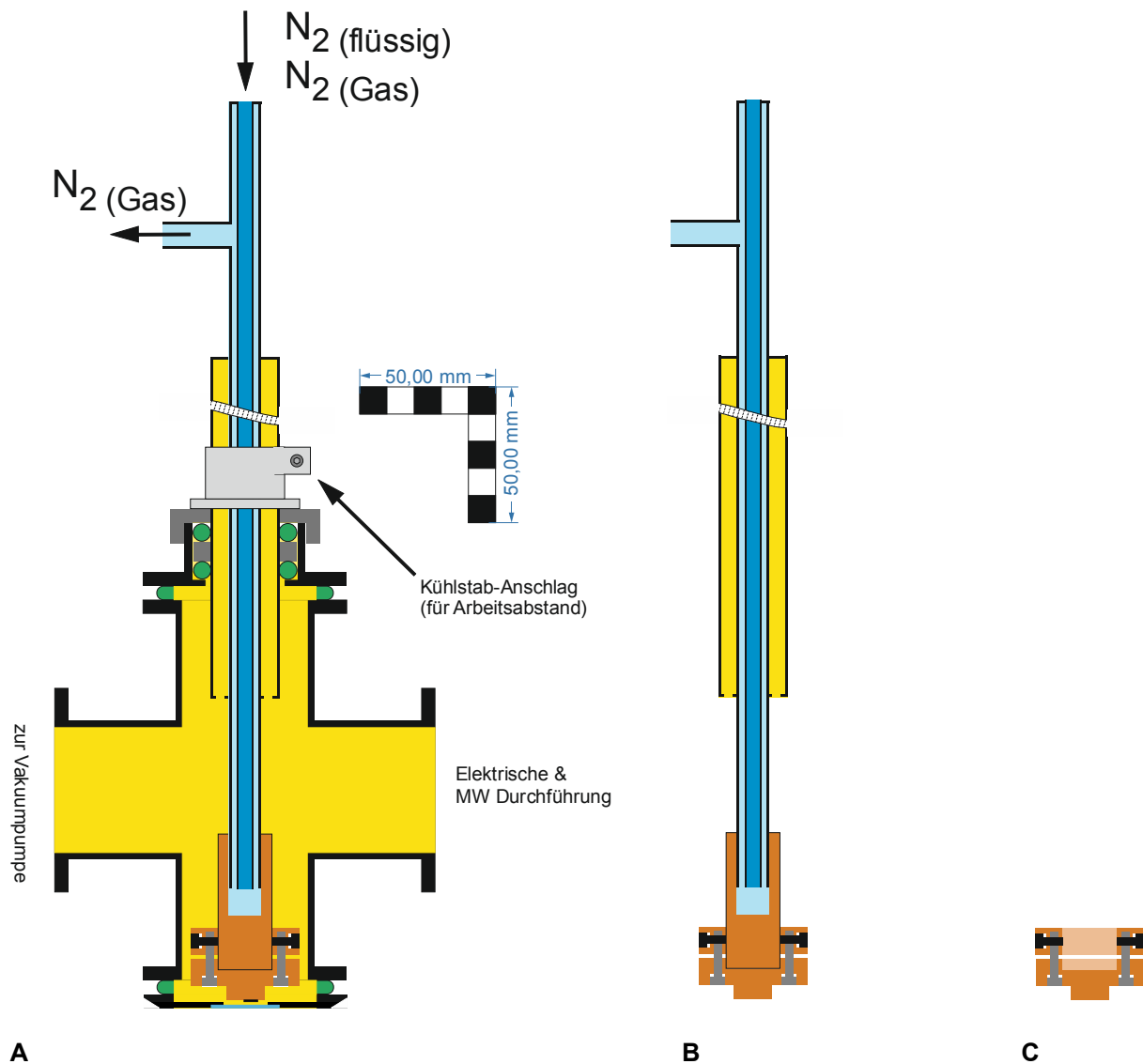
**B**



**Abb. 3.13** Kryostat-Probenthaler aus Kupfer mit beweglichem Antennenhalter. **(A)** Probenthaler aus Kupfer mit Antennenhalter aus schwarzem Kunststoff. Der Antennenhalter ist die rechteckige schwarze Plastikplatte, die fast die gesamte Probenträger-Oberfläche bedeckt und von Inbus-Schrauben gehalten wird; einzeln abgebildet in Abb. 3.15 (B). Die silbernen Schrauben verdecken die Langlöcher, in denen der Antennenhalter bewegt wird. **(B)** Antennenhalter mit über dem kupfernen Probenthaler gespannter Antenne von der Seite.

## 3.4 Kryostat

Unter der Berücksichtigung der thermischen Stabilität von  $N@C_{60}$  unter Laserbestrahlung wurde ein optischer Kryostat gebaut [20]. Es wurden soweit möglich KF-Standardkomponenten benutzt.

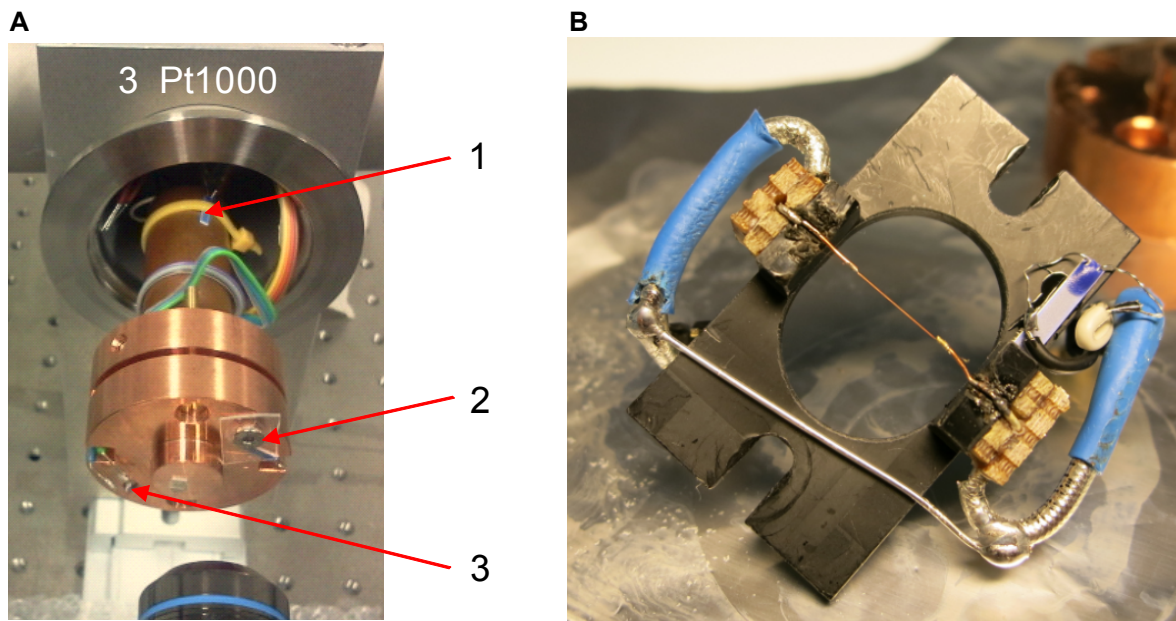


**Abb. 3.14** Querschnitt des Kryostats mit der Sicht von oben. Evakuiertes Volumen gelb dargestellt, um die Superisolierung hervorzuheben. Gummidichtungen sind grün dargestellt. Stange durch die Superisolierung gekürzt, da alleine die Superisolierung 330 mm lang ist. (A) Kryostat-Grundkörper komplett. (B) Kühlstange mit dem Probenhalter. (C) Probenträger.

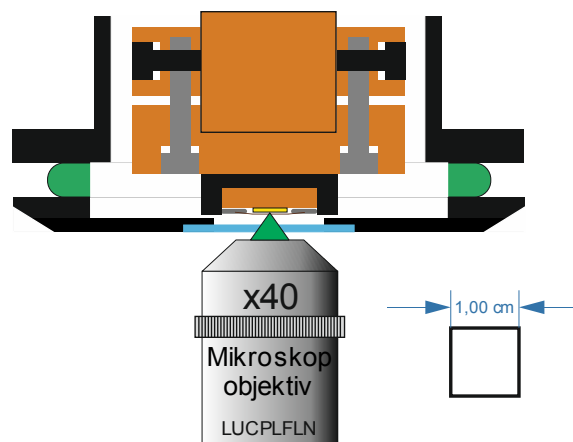
Die Hauptkammer (siehe Abb. 3.14) besteht aus dem KF16 Kreuz und ist beweglich auf einer Schiene gelagert, auf der sie für den Probentausch vom Mikroskop weggefahren wird. Zwei Flansche dienen der Kühlung und der Detektion, der dritte dem Anschluss an die Vakuumpumpe und am vierten ist die elektrische Durchführung in Form eines D-Sub Anschlusses installiert, um die Mikrowelle einzukoppeln und Temperatursensoren auszulesen. Das Herzstück bildet eine superisolierte dreiwändige Kühlstange, die über eine Quetschdurch-

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

führung mit der Kammer verbunden ist. Für die Superisolierung wird der äußere Mantel der Stange von dem Kammervakuum mitevakuiert. Die beiden inneren Rohre sorgen dafür, dass der Kupferblock an der Spitze vom Kühlmittel durchgespült wird. Die Rückflusskühlung verringert weiterhin thermische Verluste. Ein justierbarer Anschlag außerhalb der Kammer sorgt dafür, dass die Stange nicht vollständig in die Kammer eingezogen wird und erlaubt es, den Abstand bis zum optischen Fenster einzustellen. Als optisches Fenster dient ein KF16 Blindflansch mit verkittetem multivergüteten rundem Deckgläschen (siehe Abb. 3.16). Auf den gekühlten Kupfer-Zylinder mit Adapterring wird ein Probenträger aufgesteckt und mit zwei Schrauben angezogen, damit zwischen den Auflageflächen im Vakuum ausreichender thermischer Kontakt herrscht (siehe Abb. 3.15).



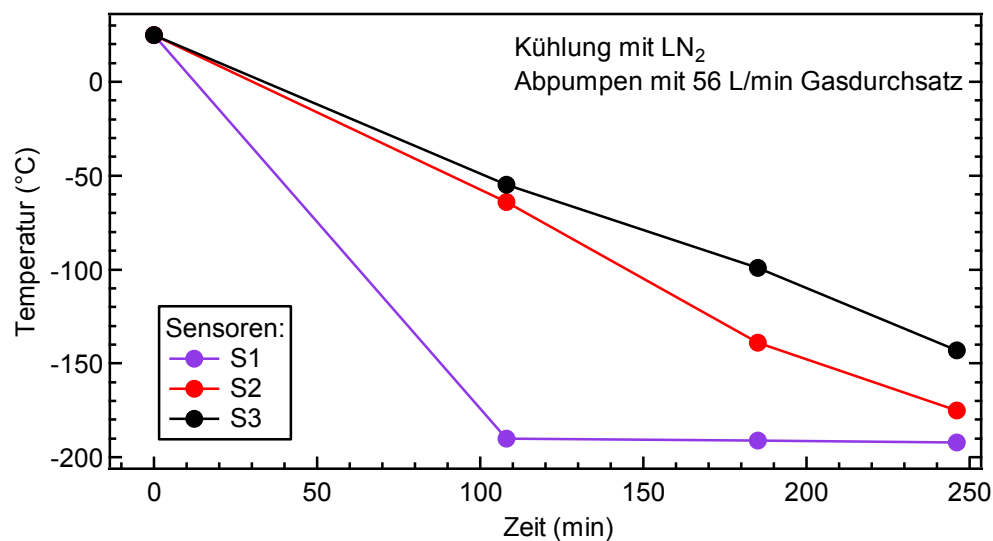
**Abb. 3.15** Aufbau des Kühlkopfes. (A) Kupfer-Zylinder, Adapterring und Probenträger mit Kennzeichnung der PT1000 Sensoren: 1 direkt auf dem Kupfer-Zylinder; 2 direkt auf Probeträger, aber Vorderseite nicht isoliert wie bei dem Diamanten; 3 im Schraubenloch mit relativ schlechtem thermischem Kontakt, aber gut isoliert. (B) Antennenhalter mit Langlöchern für Justierung.



**Abb. 3.16** Detektion durch das Kryostatfenster. Diamant gelb eingezeichnet. Antennenhalter schwarz eingezeichnet.

Wegen des relativ großen Abstandes zwischen dem Fenster und der Probe von ca. 3 mm kann nur mit einem speziellen Mikroskopobjektiv mit großem Arbeitsabstand und einstellbarer Deckglaskorrektur gemessen werden: *LUCPLFLN X40*. Da das Objektiv ursprünglich für die Untersuchung von Werkstücken mit einem Lichtmikroskop konzipiert wurde, hat es einen dementsprechend großen Arbeitsabstand auf Kosten der NA, was sich in schlechterer Sammeleffizienz und Auflösung äußert.

Im Kryostat ließ sich ein Vakuum von  $3.8 \cdot 10^{-3}$  mbar erreichen. Die Messungen zeigten, dass das Beschlagen des optischen Fensters erst dann stattfand, als das Vakuum schlechter als  $5.0 \cdot 10^{-2}$  mbar wurde. Dies war zu erwarten, da der Diamant ein guter thermischer Leiter ist und im Abstand von ca. 3 mm vom Fenster positioniert war.



**Abb. 3.17** Zeitliches Kühlverhalten bei Betrieb mit Flüssigstickstoff. Lage der Sensoren: siehe Abb. 3.15.

Es wurden zwei Methoden benutzt, um die Kühlung durchzuführen: Das Ansaugen des Flüssigstickstoffs aus dem Dewar durch den Kryostat hindurch mit einem Gasdurchsatz von 56 L/min (Verdampfer zwischen Kryostat und Gaspumpe) und die Kühlung mit Kaltgas, erzeugt durch Verdampfung von Flüssigstickstoff im Dewar mit einem regelbaren 400 W Heizer.

Mit Flüssigstickstoff ließ sich die Stabilisierung am 2. Sensor nach 4 Stunden bei  $-175$  °C erreichen (siehe Abb. 3.17). In den Ergebnisteil vorgehend, muss gesagt werden, dass sich nicht konfigurieren ließ, dass der Flüssigstickstoff gleichförmig angesaugt wurde, um bis zum Kryostat gasförmig zu werden: Ab und zu kam es dazu, dass Flüssigstickstoff durch die Anschlüsse bis zur Kühlstange gelangte und dort explosionsartig verdampfte, wodurch optisch messbare Erschütterungen auftraten.

Durch die Verdampfung direkt im Dewar ließ sich die Stabilisierung bereits nach 2 Stunden bei 101 °C am 2. Sensor erreichen ( $-113$  °C am 1. Sensor). Es gab immer noch Schwankungen im Gasfluss, aber die Temperatur ließ sich über 2 Stunden stabil halten und die thermische Drift entlang der Z-Achse nachverfolgen. Problematisch war nur, dass, wenn der Stickstoffpegel auf die Eintauchtiefe des Heizers absank, kein stabiler Betrieb mehr möglich war: Die Heizleistung musste langsam erhöht werden, um die Temperatur aufrechtzuerhalten.

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Kryostat die thermische Isolierung, wie geplant, gewährleistet und die optische Messung auch möglich ist. Es kommt auch durch die vielen Anschlüsse die notwendige Mikrowellenleistung an, um eine Rabi-Nutation zu messen.

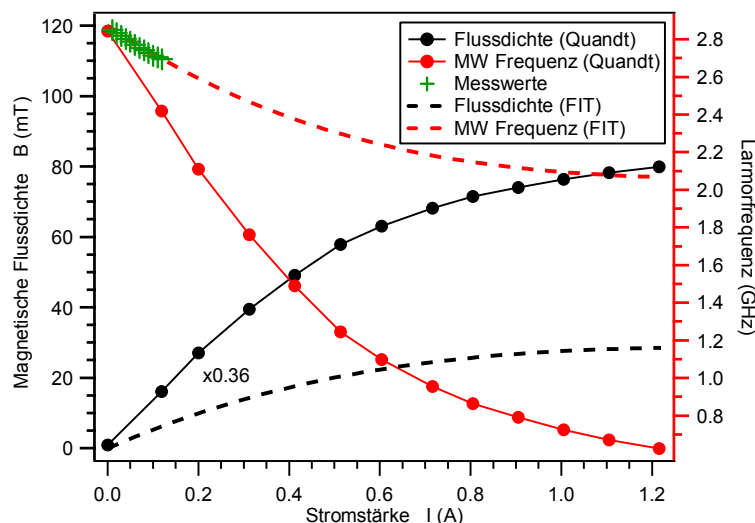
Bisher erfordert aber das Einlöten der Antenne in den Antennenhalter eine erhebliche handwerkliche Geschicklichkeit, obwohl mit der Trennung des Antennenhalters vom Probenhalter bereits ein erheblicher Fortschritt erreicht wurde. Die manuelle Positionierung der Antenne auf der Probe ist dadurch bis auf 20  $\mu\text{m}$  genau möglich.

Der zweite Optimierungspunkt ist die Kühlung. Es ließe sich eine bessere und stabilere Kühlung erreichen, wenn die Kühlstange verbunden mit einem Dewar ständig mit Flüssigstickstoff geflutet wäre. Alternativ ist es möglich, den Probenträger getrennt vom der Kühlstange zu installieren und die thermische Verbindung durch einen goldbeschichteten flexiblen "Drahtzopf" aus Kupfer herzustellen. Dadurch würden sich die Schwingungen nicht mehr weiter übertragen.

### 3.5 Elektromagnet

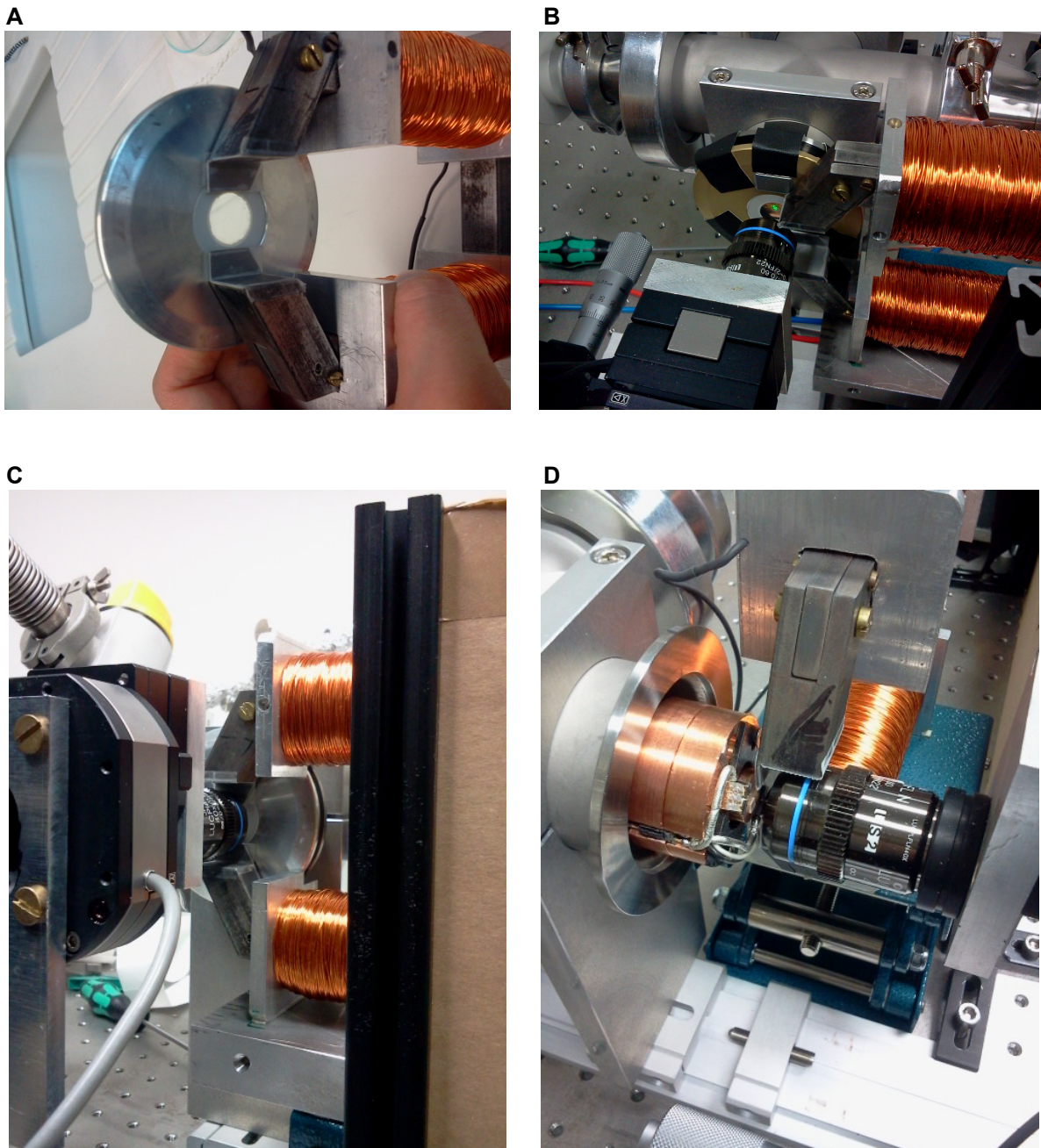
Es wurde der zweite Elektromagnet aus der Bachelor-Arbeit von D. Quandt verwendet [59]. Dieser wurde bereits ausreichend charakterisiert. Es wurde abgeschätzt, dass er bis zu einer Stromstärke von 1 A problemlos betrieben werden kann.

Die Dicke der Polschuhe wurde so modifiziert, dass der Magnet um das Mikroskopobjektiv herum an das Fenster des optischen Kryostats herangefahren werden konnte (siehe Abb. 3.19). An der dem Kryostats zugewandten Seite des Elektromagnets wurde die Breite der Polschuhe nur soweit verringert, um der lichten Weite des Fensters zu entsprechen. Die Hysteresekurve sollte sich dadurch nicht geändert haben. Aber durch die Erhöhung des Abstands zur Probe sank die effektiv ankommende magnetische Feldstärke.



**Abb. 3.18** Abhängigkeit der effektiven Feldstärke des Elektromagnets von der Stromstärke (Hysteresekurve entnommen aus der Bachelorarbeit von D. Quandt: Graph 3.2.4. [59] )

Für die Abschätzung des weiteren Verlaufs wurden die typischen Messwerte am Kryostatfenster an die Hysteresekurve gefittet und der Skalierungsfaktor berechnet (siehe Abb. 3.18). Die Messwerte für höhere Stromstärke als 0.13 A konnten wegen des nicht mehr nachweisbaren ODMR-Effekts nicht angegeben werden. Der Fit zeigte, dass die Effektivität des Magnets um 64% gesunken ist. Dadurch war es auch technisch nicht mehr möglich, den  $NV^-$ -Spin und den Dunkelspin in demselben Frequenzbereich zu messen, da die Feldstärke für die notwendige Niveau-Aufspaltung nicht mehr ausreichte.

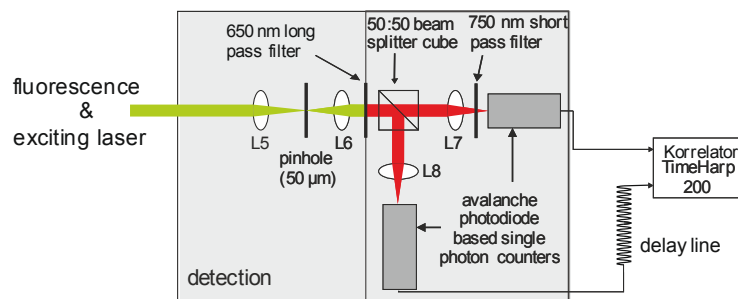


**Abb. 3.19** Positionierung des Elektromagnets vor dem Fenster des optischen Kryostats. **(A)** Magnet auf dem Deckel mit optischem Fenster. **(B)** Vom Laser beleuchtete Diamantplatte im Kryostat, Magnet seitlich weggefahren. **(C)** Magnet und Objektiv in Messposition. **(D)** Genaue Position des Magnets in Bezug auf die Probe (ohne Deckel abgebildet).

Die genannten Werte sollten aber nicht als absolut betrachtet werden, da die nahezu linear zum Magnetfeld proportionale Zeeman-Aufspaltung der Übergänge des  $NV^-$ -Zentrums (einfachstes Modell) nur bei genauer Übereinstimmung der Magnetfeldachse mit der NV-Achse stattfindet (vgl. Abb. 4.21 und Abb. 6.18). Jegliche Abweichung mischt die Zustände und macht den Verlauf nicht linear. Hier wurde also das Verhalten des Magnets nur für die räumliche Anordnung charakterisiert, in der er vor dem Kryostat verbaut wurde. Der Winkel zwischen der NV-Achse und der Magnetfeldachse betrug dabei ca.  $80^\circ$ . Und in dieser Anordnung ließ sich dementsprechend nicht das gewünschte hohe Magnetfeld an der gemessenen NV-Achse erreichen.

### 3.6 Korrelationsmessung an $NV^-$ -Einzelzentren

Eine ideale Einzelphotonenquelle emittiert das Licht auf solche Weise, dass die Photonen nach dem Durchgang durch einen Strahlteiler immer nur von einem der beiden Detektoren registriert werden. Besonders geeignet für solchen Prozess ist die Fluoreszenz der Zweiniveau-Quantensysteme (wie der Atome und Ionen, diese sind aber nur mit erheblichem technischem Aufwand handhabbar). Da die Anregung und die nachfolgende Rückkehr zum Ausgangszustand innerhalb einer kurzen aber messbaren Zeitspanne stattfinden, kann nur ein Photon auf einmal emittiert werden. Während organische Moleküle bei Raumtemperatur schnell ausbleichen bzw. zerstört werden, besitzt das  $NV^-$ -Zentrum eine sehr hohe optische Stabilität und eignet sich deshalb sehr gut als eine Einzelphotonenquelle [63].



**Abb. 3.20** Anordnung der Detektoren für die Messung der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung. Eine Verzögerungsstrecke (engl.: *delay line*) zwischen der Korrelatorkarte und einem Detektor ist notwendig, um die symmetrische Korrelationsfunktion vollständig aufzunehmen. Die eigene Verzögerung der Karte ist dafür etwas zu kurz.

Für eine Korrelationsmessung wird das gesammelte Fluoreszenzlicht durch eine Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration analysiert (siehe Abb. 3.20). Das Laserlicht wird dabei durch einen Filter abgeblockt. Anschließend gelangt das Fluoreszenzlicht auf die APDs.

Bei Raumtemperatur liegt das Fluoreszenzspektrum des  $NV^-$ -Zentrums im Bereich von 600 – 800 nm. Bei einer Anregung der Fluoreszenz mit einem 532 nm Laser tritt im kristallinen Diamant bei hoher Leistung zwischen 600 und 620 nm ein Zwei-Photonen Raman Prozess auf. Das  $NV^0$ -Spektrum liegt zwischen 550 und 750 nm (davon ca. die Hälfte unterhalb 650 nm) [64]. Deshalb muss zum Unterdrücken des Untergrunds und zur Verringerung der Detektionseffizienz von  $NV^0$  ein Teil des detektierten  $NV^-$ -Spektrums unterhalb von 650 nm abgeschnitten werden. Alternativ kann die Messung auch mit dem 600 nm Filter statt-

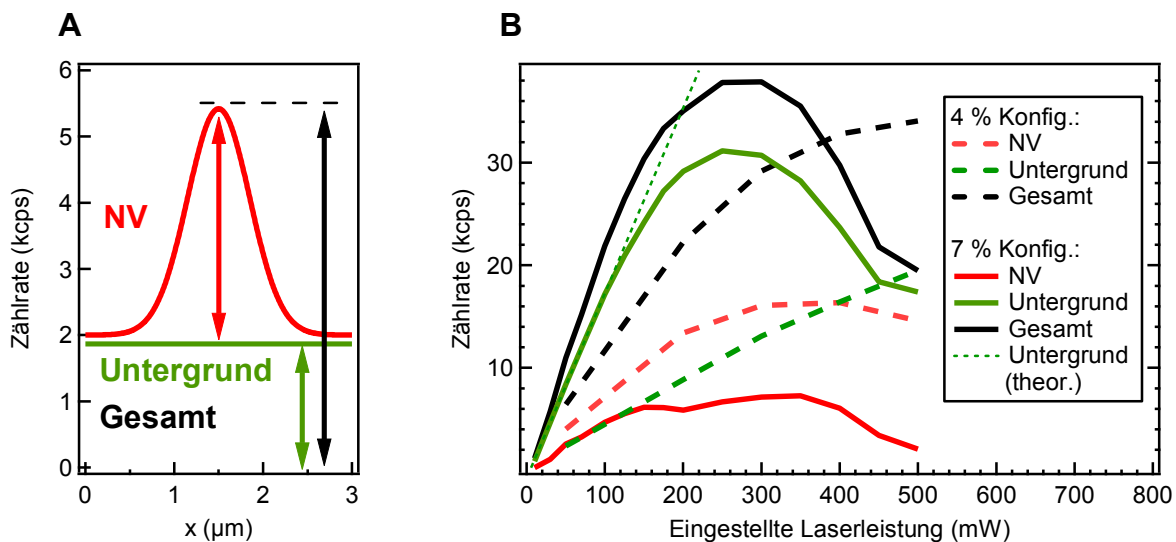
finden, dann wird aber ein höherer Untergrund detektiert und die NV<sup>-</sup>-Zentren werden bei der Detektion nicht mehr bevorzugt. Wegen der recht geringen Laserleistung wurde aber kein Raman-Prozess beobachtet. Da das NV<sup>-</sup>-Zentrum als Einzelphotonenemitter ein Sättigungsverhalten zeigen sollte, wurden die Messungen normalerweise bei einfacher Sättigung durchgeführt, um möglichst schnell eine gute Statistik zu erreichen. Diese wurde für die 4% Konfiguration auf 200 mW abgeschätzt (siehe Abb. 3.21).

Laut der Theorie steigt der Untergrund linear an [63], die Fluoreszenz dagegen hat den Beitrag

$$F = \frac{F_0 \cdot P}{P_{sat} + P} \quad (3-12)$$

- $F$ : gemessene Fluoreszenz  
 $F_0$ : Fluoreszenz bei unendlicher Laserleistung  
 $P$ : benutzte Laserleistung  
 $P_{sat}$ : Laserleistung bei halber Sättigung

Für die Messung der Sättigung wurde die Laserleistung im Anregungspfad mit einem Powermeter *PM100* von *Thorlabs* ausgemessen. Für den auf 4% eingestellten Hauptstrahlteiler und die Initialleistung von 13.32 mW wurden direkt an der Probe 0.0408 mW aufgenommen. Die Effektivität der ankommenden Leistung für die 4%-Konfiguration betrug 0.306% (dementsprechend 0.536% für die 7%-Konfiguration). Dabei gingen fast drei Viertel der eingestellten Laserleistung an dem ersten AOM verloren. Nach dem zweiten AOM wurde die restliche Leistung halbiert.



**Abb. 3.21** Sättigungsverhalten des NV<sup>-</sup>-Zentrums. Es wurde für die 4%- und die 7%-Seite des Strahlteilers gemessen (jeweils unterschiedliche Zentren). Jede einzelne Messung erfolgte von 0 bis 500 mW Initialleistung. Dementsprechend konnte bei identisch eingestellten Werten mit der 7%-Konfiguration eine höhere effektive Leistung an der Probe erreicht werden. (A) Signalaufbau. (B) Sättigungsmessungen. Für die 4%-Konfiguration wurde  $P_{sat}$  bei 200 mW abgeschätzt.

Für die Aufnahme der Sättigungskurve wurde an einem NV<sup>-</sup>-Zentrum die automatische dreidimensionale Fokussierung durchgeführt. Von der zuletzt durchgeführten Fokussie-

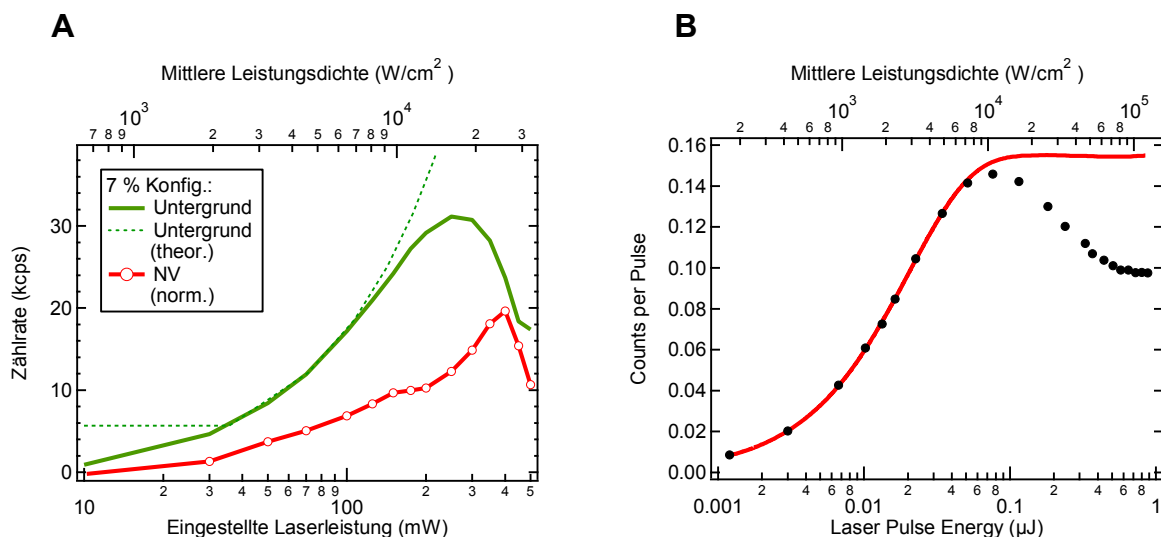
### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

lung entlang der X-Achse wurde ein Linienprofil aufgenommen und daraus, entsprechend der Abb. 3.21 (A), der Untergrund und die NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz extrahiert. Anschließend wurden die bestimmten Werte gegen die eingestellte Laserleistung aufgetragen (siehe Abb. 3.21 (B)). Das erwartete Sättigungsverhalten mit linearem Anstieg des Untergrunds konnte nur bei niedriger Leistung beobachtet werden: z.B. bei der 7%-Konfiguration bis ca. 170 mW. Da die Kurvenverläufe der unterschiedlichen Konfigurationen in Abb. 3.21 nicht gleich sind (oder ähnlich), kann es sich nicht um ein Problem des Anregungspfades inklusive des Hauptstrahlteilers handeln. Es wurde ein identisches Verhalten des Untergrunds und NV<sup>-</sup>-Signals sowohl bei NV<sup>-</sup>-reichen Nanodiamanten als auch bei oberflächennah implantierten NV<sup>-</sup>-Zentren beobachtet. Durch eine 20 Stunden CW-ODMR-Messung konnte ausgeschlossen werden, dass die im Diamantvolumen vorhandenen NV<sup>-</sup>-Zentren einen Beitrag zum Untergrund liefern (kein ODMR-Effekt des Untergrunds). Da die Nanodiamanten auf einem Glassubstrat präpariert wurden, bestand dort solche Problematik nicht. Die Ursache ist möglicherweise das Mikroskopobjektiv, das durch Erwärmung der Linsen in Abhängigkeit von der benutzten Laserleistung die fokale Länge ändert und mit steigender Laserleistung die konfokale Justierung verliert. Höchstwahrscheinlich "rutscht" der Detektionspfad leicht aus dem Fokus, was die Nichtlinearität des Untergrunds erklären würde. Auch möglich wäre, dass ein optisches Element des Objektivs mit der steigenden Laserleistung sperrt.

Um die Abweichung der effektiv ankommenden Laserleistung von der eingestellten zu korrigieren, wurde die gemessene NV-Fluoreszenz  $NV_{Messung}$  auf die Abweichung des aufgenommenen Untergrunds  $U_{Messung}$  vom theoretischen linearen Verlauf  $U_{theor}$  normiert

$$NV_{norm} = NV_{Messung} \cdot \frac{U_{theor}}{U_{Messung}} \quad (3-13)$$

Der theoretische Verlauf  $U_{theor}$  wurde bestimmt indem der Intensitätsverlauf im Bereich 10 – 100 mW (7%-Konfiguration) linear gefittet und bis 500 mW extrapoliert wurde (siehe Abb. 3.21).

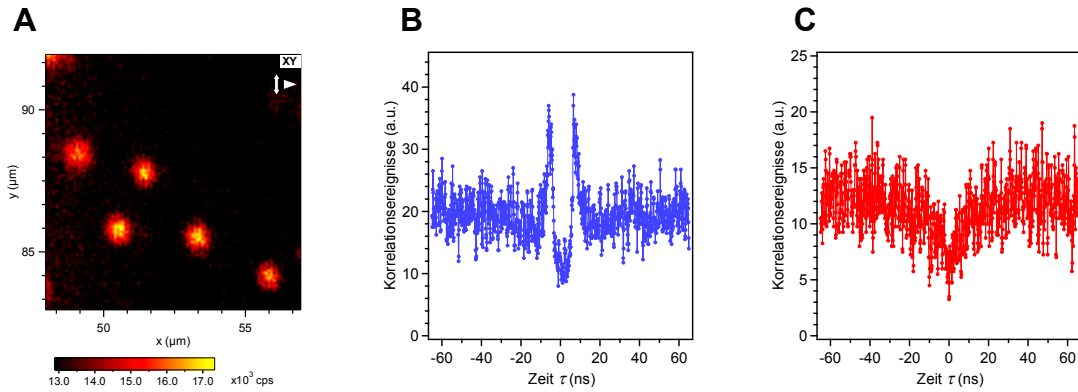


**Abb. 3.22** Abhängigkeit der NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz von der mittleren Flächenleistungsdichte. (A) Auf den Untergrund normierte NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz (aus Abb. 3.21). (B) Digitalisierte Messung der Sättigung mit gepulstem Laser wie sie in [65] beobachtet wurde. Die rote Linie zeigt den erwarteten Verlauf der Sättigung. Schwarze Punkte sind Messwerte. Der Graph wurde um die obere X-Achse mit der abgeschätzten mittleren Leistungsdichte erweitert, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Der mit dem Verlauf des Untergrunds nicht korrelierte deutliche Einbruch der NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz bei hoher Laserleistung wie in Abb. 3.22 (A) kann durch mehrere Effekte, die gleichzeitig auftreten, erklärt werden. Am wahrscheinlichsten findet hier bei hoher Leistungsdichte die Erwärmung des Anregungsvolumens durch den Laser statt. Die Fluoreszenzintensität hängt stark von der lokalen Temperatur ab, da das *inter system crossing* (ISC) in den "dunklen" Singulett-Zustand mit steigender Temperatur größer wird [66]. Auch wäre es möglich, dass bei hoher Laserleistung das NV-Zentrum durch Photoionisation vom NV<sup>-</sup> Zustand in NV<sup>0</sup> konvertiert wird. In der Literatur wurde jedoch bei einem ähnlichen Kurvenverlauf der NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz bei einer hohen Laserleistung nur die Verringerung des NV<sup>-</sup>-Signals ohne gleichzeitige Erhöhung des NV<sup>0</sup>-Signals beobachtet [65]. Um diesen Vorgang zu prüfen, müsste ein Spektrum bei hoher Laserleistung aufgenommen werden und mit dem Spektrum bei niedriger Laserleistung verglichen werden (die Differenz wird bei dem Vergleich von zwei Spektren sichtbar, die trotz signifikant unterschiedlicher Laserleistung eine nahezu identische Fluoreszenzintensität hatten). Da allerdings in [65] wegen der geringen mittleren Leistung der benutzten Laserpulse auch der thermische Einfluss ausgeschlossen wurde, konnte die Verringerung der NV-Fluoreszenz nur durch nicht thermisch verursachtes ISC erklärt werden. Deshalb wäre die dritte Möglichkeit, dass hier durch die hohe Laserleistung ein ISC durch einen Zwei-Photonen-Prozess stattfindet: Die Polarisation wird zerstört und das 3-Niveau-Modell wird verlassen (siehe Abb. 3.24) [65], [67]. In der Literatur wurde dafür mit einem 532 nm 80 ps Laser mit 1 MHz Wiederholungsrate ein Spot mit dem Durchmesser von 30 µm mit einer Energie von bis zu 1 µJ beleuchtet [65] (Durchmesser für Rechnungen als FWHM<sub>x</sub> behandelt). Die dort verwendete maximale aktuelle Leistung pro Puls betrug nach Gln. (6-1) - (6-3)  $1.3 \cdot 10^4$  W, die mittlere Leistung 1 W. Die aktuelle Photonenstromdichte betrug  $1.8 \cdot 10^9$  W/cm<sup>2</sup> und die mittlere  $1.4 \cdot 10^5$  W/cm<sup>2</sup>. Die einfache Sättigung wurde in [65] allerdings bereits bei  $2.8 \cdot 10^3$  W/cm<sup>2</sup> (0.02 µJ Pulsenergie) beobachtet.

In unseren Experimenten wurde bei einer FWHM<sub>x</sub> des Lasers von 2.68 µm für das 60X Objektiv, bestimmt aus dem FWHM der Photoaktivierung, und 500 mW Initialleistung (7%-Konfiguration), eine mittlere Leistung von  $1.1 \cdot 10^{-2}$  W bzw. eine mittlere Leistungsdichte von  $4.9 \cdot 10^4$  W/cm<sup>2</sup> erreicht. Da sich die beleuchteten Flächen stark unterscheiden und in dieser Arbeit die Sättigung im CW-Modus aufgenommen wurde, ist ein Vergleich der mittleren Flächenleistungsdichten sinnvoll. Der leistungsabhängige Verlauf der beobachteten NV-Fluoreszenz weist dann große Ähnlichkeit mit den Daten aus [65] auf (siehe Abb. 3.22 (B)).

Der Verlauf der leistungsabhängigen NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz kann jedoch durch den Zwei-Photonen-Prozess nicht erklärt werden, da die aktuelle Photonenstromdichte des verwendeten CW-Lasers dafür um Größenordnungen zu niedrig ist: Sie beträgt umgerechnet 4.1 W/cm<sup>2</sup> für eine 80 ps lange Bestrahlungszeit mit 1 MHz Wiederholungsrate. Für die Zwei-Photonen-Prozesse skaliert aber die Effektgröße mit dem Quadrat der aktuellen Leistung. Viel wahrscheinlicher sind das thermische ISC und optische Artefakte durch das Mikroskopobjektiv, da im Objektiv an den Linsen die höchste Flächenleistungsdichte im Strahlengang erreicht wird. Da der Verlauf der NV<sup>-</sup>-Fluoreszenz unter der Annahme normiert wurde, dass der Untergrund linear verläuft, stimmt die Normierung nicht, falls der Untergrund in Wirklichkeit sättigt. Dies ist bei einer Leistung > 400 mW der Fall (siehe Abb. 3.22 (A)). Auch ist nicht bekannt, ob die optische Nichtlinearität des Objektivs bzw. der Verlust der Konfokalität bei hoher Leistung die Detektion und Anregung in gleicher Stärke oder zumindest in einem festen Verhältnis zueinander beeinflusst. Um den Einfluss unbekannter optischer Artefakte zu vermeiden sollten die Messungen deshalb bei einer Leistung < 200 mW (7%-Konfiguration) durchgeführt werden.



**Abb. 3.23** Bestimmung der Einzelzentren mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion. **(A)** NV<sup>-</sup>-Einzelzentren haben annähernd identische Intensität. **(B)** Rohmessung der Autokorrelationsfunktion ohne 750 nm *short pass* Filter; **(C)** mit 750 nm *short pass* Filter.

In der Hanbury-Twiss-Anordnung muss berücksichtigt werden, dass die Silizium-APDs bei der Detektion von Fluoreszenz-Photonen selbst eigene IR-Photonen (700 – 900 nm) emittieren. Diese Emission wird in der Fachliteratur als Nachglühen (engl.: *afterglowing*) bezeichnet [68]. Normalerweise stört sie die abbildenden Fluoreszenzexperimente nicht, macht sich aber während der Korrelationsmessung durch Artefakte in der Korrelationsfunktion stark bemerkbar (siehe Abb. 3.23 (B), (C)). Deshalb wird vor einer APD ein für höhere Wellenlänge undurchlässiger *short pass* Filter positioniert, der die Fluoreszenz oberhalb von 750 nm blockiert.

Am Ende der Messanordnung nimmt eine Korrelatorkarte die Differenz der Detektionszeiten  $\tau = t_2 - t_1$  der Photonenemission auf, aus technischen Gründen elektronisch verzögert mit einer 20 m Verzögerungsleitung.

Eine normierte Verteilung der Zeitdifferenzen  $\tau$  entspricht der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$ , solange  $\tau$  viel kleiner ist als der Abstand zwischen den Detektionsereignissen der Korrelatorkarte:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3-14)$$

$I(t)$ : Photonenintensität zum Zeitpunkt  $t$

$\tau$ : Zeitspanne zwischen zwei betrachteten Detektionsereignissen

Um die normierte Korrelationsfunktion  $g_{norm}^{(2)}(\tau)$ , die bei vernachlässigbarem Untergrund der Autokorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\tau)$  entspricht, aus dem aufgenommenen Verzögerungshistogramm  $g_{roh}(\tau)$  zu erhalten, muss die Anzahl der registrierten Impulse eines jeden Kanals durch  $r_1 \cdot r_2 \cdot t_{bin} \cdot T_{int}$  geteilt werden. Dabei sind  $r_1$  und  $r_2$  die Zählraten der beiden Detektoren,  $t_{bin}$  die Breite eines Histogrammelements und  $T_{int}$  die Gesamtlaufzeit der Korrelationsmessung. Diese einfache Normierung reicht aus, sofern kein Untergrund mitgemessen wurde.

Zur Beschreibung der Einzelphotonenemitter-Eigenschaften des NV<sup>-</sup>-Zentrums wird ein drei Niveau Modell verwendet, in dem die in Abb. 3.24 dargestellten Übergänge betrachtet werden. Dabei wird berücksichtigt, dass der metastabile Singulett-Zustand bei Raumtemperatur mit dem angeregten Triplett-Zustand thermisch gekoppelt ist. Der strahlungslose

Übergang aus dem metastabilen Zustand in den Grundzustand wird vernachlässigt, da seine Übergangsrate um drei Größenordnungen kleiner als alle anderen Raten ist.

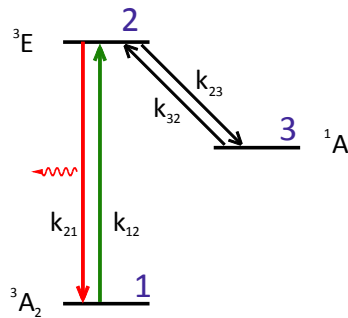


Abb. 3.24 Drei-Niveau-Modell für NV<sup>-</sup> [63].

Die Populationsdynamik der Niveaus wird beschrieben durch

$$\begin{pmatrix} \dot{\rho}_1 \\ \dot{\rho}_2 \\ \dot{\rho}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{12} & k_{21} & 0 \\ k_{12} & -k_{21} - k_{23} & k_{32} \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix} \quad (3-15)$$

$\rho_i$ : Besetzung von Niveau  $i$

$\dot{\rho}_i$ : Änderung der Besetzung von Niveau  $i$

$k_{ii'}$ : Übergangsrate von  $i$  nach  $i'$

mit dem Ausgangszustand  $\rho_1 = 1$ ,  $\rho_2 = \rho_3 = 0$  für das System, das durch die zuvor erfolgte Fluoreszenz in den Grundzustand präpariert wurde. Die Fluoreszenz findet in diesem Modell mit der zu  $\rho_2(t)$  proportionalen Wahrscheinlichkeit statt.

Der analytische Ausdruck für die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung wird berechnet, indem  $\rho_2(t)$  auf  $\rho_2(t \rightarrow \infty)$  normiert wird und lautet (für  $\tau > 0$ )

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c_2 \cdot e^{-\tau/\tau_2} + c_3 \cdot e^{-\tau/\tau_3}. \quad (3-16)$$

$c_2, c_3$ : Koeffizienten; mit  $c_3 = -1 - c_2$

$\tau_2, \tau_3$ : Abklingzeiten

Aus der Autokorrelationsfunktion lassen sich die Ratekonstanten bei bestimmter Laserleistung berechnen [63].

Die praktische Auswertung der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung muss wegen des starken Untergrunds etwas komplexer durchgeführt werden, da  $g_{norm}^{(2)}(\tau)$  noch immer zusätzlich Beiträge zu  $g^{(2)}(\tau)$  enthält

$$g_{norm}^{(2)}(\tau) = \frac{g_{roh}(\tau)}{r_1 \cdot r_2 \cdot t_{bin} \cdot T_{int}} \quad (3-17)$$

$$g_{norm}^{(2)}(\tau) = g_m^{(2)}(\tau) \cdot \delta^2 + 1 - \delta^2 \quad (3-18)$$

$$g_m^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\delta^2} \left( g_{norm}^{(2)}(\tau) + \delta^2 - 1 \right) . \quad (3-19)$$

Dabei steht  $\delta = \langle S \rangle / \langle (S+U) \rangle$  für das Verhältnis des reinen  $NV^-$ -Signals  $S$  zum tatsächlich gemessenen Signal  $S+U$  ( $NV^-$ -Zentrum plus Untergrund mit Poisson-Verteilung) [69]. Die normierte Autokorrelationsfunktion des Untergrunds wurde gemessen und verläuft flach ohne Antibunching. Die gemessenen Autokorrelationsfunktion  $g_m^{(2)}(\tau)$  entspricht der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  erweitert um die Variable  $g_0$

$$g_m^{(2)}(\tau) = g_0 + g^{(2)}(\tau) = g_0 + 1 + c_2 \cdot e^{-\frac{abs(\tau)}{\tau_2}} - (1 + c_2) \cdot e^{-\frac{abs(\tau)}{\tau_3}} . \quad (3-20)$$

Der Parameter  $g_0$  beschreibt die Abweichungen der so ermittelten Autokorrelationsfunktion von der idealen Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung für ein Einzelzentrum, falls  $g_m^{(2)}(0) \neq 0$  gemessen wird. Die Differenz  $g_0$  setzt sich aus den Beiträgen aller  $NV^-$ -Zentren im Fokus zusammen. Aus  $g_0$  lässt sich die Anzahl  $N$  der Einzelemitter im Fokus bestimmen, denn es gilt  $g_0 = 1 - 1/N$  [70]. Für  $g_0 < 0.5$  kann angenommen werden, dass ein Einzelzentrum gemessen wurde.

## 3.7 Pulssequenzen grundlegender ODMR-Experimente

Die technische Umsetzung der Pulsexperimente und die zugehörigen Pulssequenzen werden mit Absicht direkt vor dem experimentellen Teil erläutert, um, falls nötig, das lange Zurückblättern zum wichtigsten theoretischen Teil zu vermeiden.

In diesem Abschnitt werden alle durchgeführten Pulsexperimente betrachtet. Technisch sind noch einige nicht erwähnte Sequenzen möglich, sie sind jedoch für die Detektion der Doppelresonanz nicht direkt relevant.

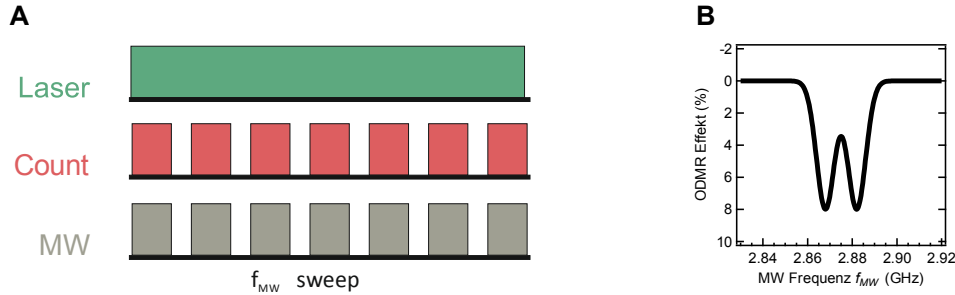
Wie bereits erwähnt, bedient sich die optisch detektierte Magnetresonanz der Methoden und der Begriffe der ESR. Es gibt jedoch einige Unterschiede, die man beachten muss, sodass es sinnvoll erscheint, zuerst die allgemeine Vorgehensweise zu formulieren und sie anschließend Schritt für Schritt zu betrachten. Im Folgenden werden die ODMR-Experimente sortiert nach steigender Komplexität betrachtet. Falls sich eine Messung nur iterativ durchführen lässt oder ein Wert abgeschätzt werden muss, wird darauf hingewiesen.

### 3.7.1 CW ODMR

Die CW ODMR ist eine besondere Pulssequenz. Der Laser und die Mikrowelle sind für jeden Messpunkt kontinuierlich an, die Pausen gibt es zwischen den Messpunkten nur, damit im Generator die MW-Frequenz für den nächsten Punkt programmiert wird (siehe Abb. 3.25). Dementsprechend wird die Zählerkarte so angesteuert, dass sie nur die Messintervalle mit definierter MW-Frequenz aufnimmt (alle Messungen mit Frequenzänderung, auch echt gepulste werden in dieser Arbeit als *sweep* bezeichnet, um sie deutlich von einfachen Pulsse-

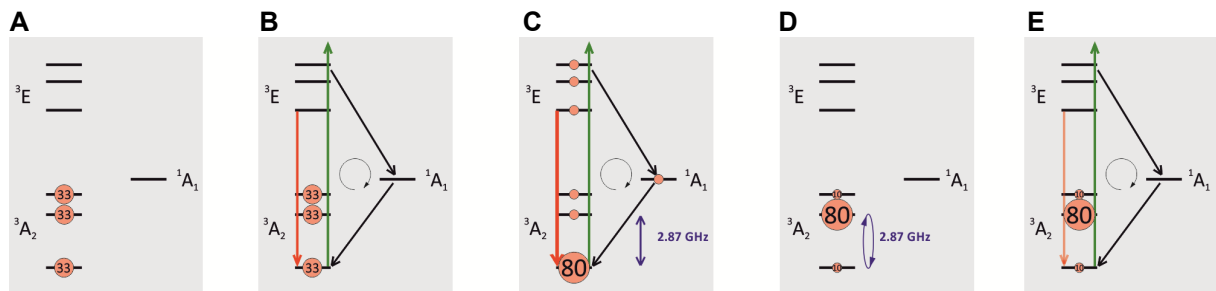
### 3.7 Pulssequenzen grundlegender ODMR-Experimente

quenzen abzugrenzen). Entsprechend dem Termschema (siehe Abb. 3.26) findet nur bei resonanter Mikrowellenfrequenz, die der Larmor-Frequenz des Spins entspricht, eine Wechselwirkung mit dem Elektronenspin statt (von den formalen Ausnahmen wie der natürlichen Linienbreite der Mikrowelle und Doppelanregung der  $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  und  $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$  Übergänge, wenn magnetisch nicht hinreichende aufgespalten, abgesehen). Die typische Länge des Zählerpulses beträgt für den CW-Modus 20 – 150 ms.



**Abb. 3.25** CW ODMR. **(A)** Pulssequenz: Laser und Mikrowelle sind für jeden Messpunkt kontinuierlich an. Die Taktung des Zählerkanals ist nur aus technischen Gründen notwendig. Während der Messung wird die Mikrowellenfrequenz kontinuierlich geändert (*sweep*-Modus). **(B)** Simulierte Messung mit magnetischer Aufspaltung der  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  Zustände.

Bei dieser Messung konkurrieren alle Übergangsraten gleichzeitig um die Veränderung oder Aufrechterhaltung des Spinzustandes. Der messbare ODMR-Effekt tritt nur dann auf, wenn die Ratekonstanten auch zueinander passen. Als Faustregel gilt: Je größer die Mikrowellenleistung und je kleiner die Laserleistung, desto höher ist der ODMR-Effekt. Die etwas ausführlichere quantitative Betrachtung der von Mikrowellen- und Laserleistung abhängigen CW ODMR von  $\text{NV}^-$  wurde in [32] durchgeführt.

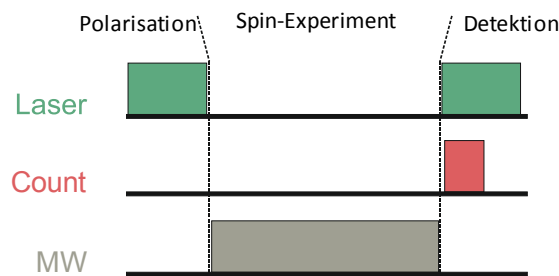


**Abb. 3.26** Ausführliche Betrachtung einer ODMR-Pulssequenz am Beispiel des resonanten  $\pi$ -Pulses. Das Magnetfeld ist sehr klein und spaltet  $|\pm 1\rangle$  des Grundzustands um ca. 100 MHz auf. **(A)** System im thermischen Gleichgewicht: Gleichbesetzung zwischen  $|+1\rangle$ ,  $|-1\rangle$  und  $|0\rangle$ . **(B)** Laser wird eingeschaltet: Fluoreszenz aus angeregtem Zustand von  $|0\rangle$ , Spinpolarisation beginnt. **(C)** Ca. 6  $\mu\text{s}$  später: 80% Spinpolarisation im Grundzustand  $|0\rangle$  (plausible Beispielwerte), die Fluoreszenzrate ist deswegen gestiegen, die restlichen 20% sind über alle anderen Zustände verteilt. **(D)** Der Laser wird ausgeschaltet (vereinfachende Annahme, dass sich die restlichen 20% in  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  des Grundzustandes abregen), anschließend wird mit einem resonanten MW  $\pi$ -Puls die Inversion der Polarisation zwischen  $|0\rangle$  und  $|+1\rangle$  durchgeführt. **(E)** Laser wird eingeschaltet: Für die Dauer der Repolarisation ist die detektierte Fluoreszenz wegen ‘‘Unterbesetzung‘‘ von  $^1A_1$  verringert, Beobachtung des ODMR-Effekts.

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

In der Praxis muss abgewogen werden, um wie viel man die absolute Zählrate (Signal-zu-Rausch Verhältnis) absenken kann, um einen prozentual größeren ODMR-Effekt zu messen, ohne dass sich die Messzeit unnötig verlängert. Die Leistung der Mikrowelle ist zusätzlich nach oben durch die freigesetzte Wärme und damit verbundene thermische Drift begrenzt. CW ODMR wird gemessen, um die resonante Absorptionsfrequenz zu finden bzw. um die Lage von  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  nach der magnetischen Aufspaltung festzustellen. Die CW-Sequenz hat den großen Vorteil, dass keine Parameter abgeschätzt werden müssen und der ODMR-Effekt, falls vorhanden, sich immer messen lässt.

Im Gegensatz zu CW ODMR sind alle "echten" Pulsexperimente eindeutig strukturiert (siehe Abb. 3.27).



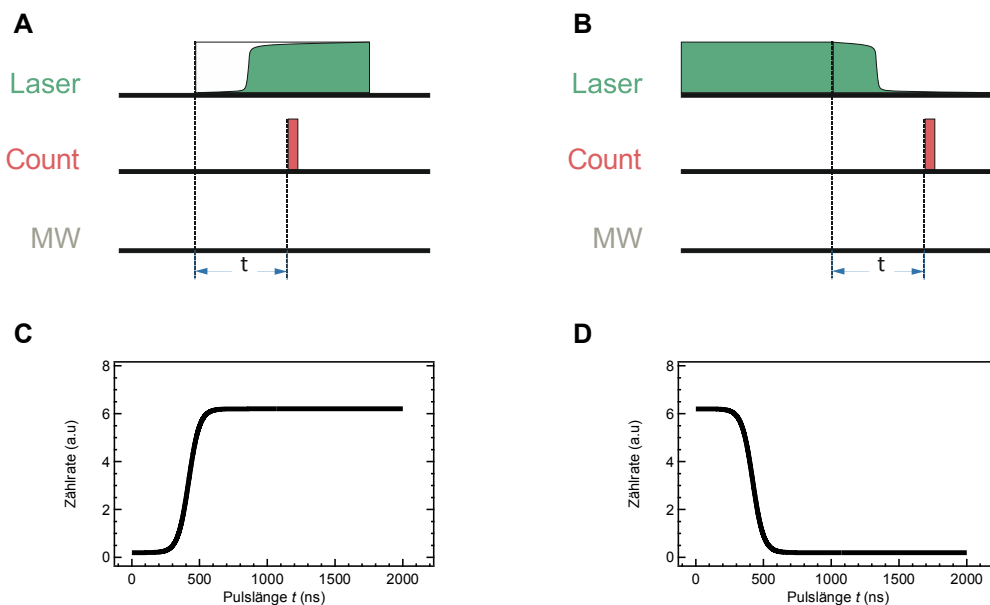
**Abb. 3.27** Prinzipieller Aufbau eines gepulsten ODMR-Experiments.

Alle Pulsexperimente beginnen mit der Initialisierung des  $NV^-$ -Systems in einen definierten Ausgangszustand. Durch die Bestrahlung mit dem Laser wird eine Spinpolarisation in den  $|0\rangle$  Sublevel des Grundzustands erreicht. In der Literatur wird am häufigsten eine 80% Spinpolarisation angegeben [71], [72], die allerdings unter kryogenen Bedingungen erreicht wurde (bei Raumtemperatur wurde bei Sättigung eine maximale Spinpolarisation von 42% detektiert; dieselbe Untersuchung zeigte aber, dass die maximale Spinpolarisation stark von der gemessenen Proben abhängt [73]). Dann wird der Laser ausgeschaltet. Anschließend wird das eigentliche Pulsexperiment mit der Manipulation des Elektronenspins durch resonante Mikrowelleneinstrahlung durchgeführt. Danach erfolgt die Detektion: Der Laser wird eingeschaltet und gleichzeitig die Fluoreszenz detektiert. Durch die Laserbestrahlung wird das System aus der Superposition auf die Z-Achse projiziert und dadurch  $S_z$  gemessen. Das System entscheidet sich jedesmal, ob es in den dunklen oder hellen Zustand projiziert wird. Die Statistik der Entscheidung des  $NV^-$ -Zentrums im zeitlichen Ensemble bestimmt, wie die aufgezeichnete Fluoreszenz des Systems nach sehr vielen Iterationen im zeitlichen Mittel aussehen wird.

Mit ODMR ist es im Gegensatz zur ESR nicht möglich ein Echo komplett zu detektieren. Der zeitliche Verlauf des Echos muss Punkt für Punkt abgetastet werden: Das Experiment wird jedesmal identisch gestartet, aber ein anderer Punkt des Echos gemessen. Auch müssen alle Experimente, die in der XY-Ebene enden, um einen  $\pi/2$  Puls erweitert werden, um eine auf  $S_z$  projizierbare Komponente des Spins zu erhalten.

## 3.7.2 Laser risetime und Laser falltime

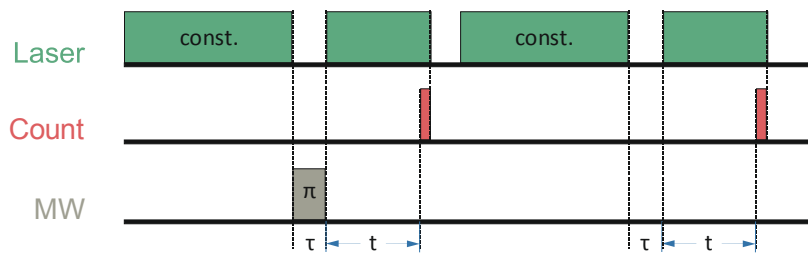
Für das präzise Programmieren von Pulssequenzen müssen die Reaktionszeiten aller angesteuerten Komponenten bekannt sein. Besonders kritisch ist die Reaktionszeit des Lasers, da für die gepulsten Messungen eine strikte Trennung zwischen der Bestrahlung mit dem Laser und der Mikrowelle notwendig ist. Die Laserschaltzeiten werden von den beiden nacheinander geschalteten akustooptischen Modulatoren (AOMs) bestimmt. Um ihr Reaktionsverhalten abzubilden, wird für das Einschalten des Lasers die sogenannte *risetime* aufgenommen, indem der Laser eingeschaltet und die zeitabhängige Intensität mit dem kürzesten möglichen Zählintervall von 68 ns abgetastet wird (siehe Abb. 3.28). Für die Aufnahme der fallenden Flanke, der *falltime*, wird der zuvor deutlich länger als die *risetime* eingeschalteter Laser ausgeschaltet und die abklingende Laserintensität mit dem Zählintervall abgetastet. Das Schaltverhalten des Lasers kann sowohl am Untergrund als auch an einem NV<sup>-</sup>-Zentrum aufgenommen werden. Die aufgenommenen Graphen lassen sich mit einer sigmoidalen Funktion beschreiben.



**Abb. 3.28** Bestimmung der Laser-Schaltzeiten. **(A)** Pulssequenz für Laser *risetime*. Das Rechteck des Laser-Kanals zeigt den beabsichtigten Laser-Puls, die grün hinterlegte Fläche die tatsächliche Laserintensität. **(B)** Pulssequenz für Laser *falltime*. Das grüne Rechteck des Laser-Kanals zeigt den Schaltbefehl. Nach dem Ende des Schaltbefehls zeigt die grün hinterlegte Fläche das tatsächliche Abklingverhalten der Laserintensität. **(C)** Simuliertes Schaltverhalten bei Laser *risetime*. **(D)** Simuliertes Schaltverhalten bei Laser *falltime*.

Die *risetime* des Lasers ist in den Pulssequenzen für das Zählen relevant: Sie entspricht in der Praxis der Zeit zwischen dem Einschaltbefehl des Laser und dem Anstieg der Intensität auf 1%. Direkt danach wird die Fluoreszenz gezählt und man ist bestrebt sowohl keine Signalintensität durch zu spätes Zählen zu verschwenden als auch das Untergrundrauschen nicht mehr als nötig zu messen. Die *falltime* dagegen entspricht der Zeit zwischen dem Abschaltbefehl des Lasers und dem Abklingen der Intensität auf 1%. Direkt danach folgt ein MW-Puls, sodass die Laserintensität zu diesem Zeitpunkt hinreichend abgesunken sein muss, damit der Laser und MW-Puls als getrennt gelten. Dementsprechend ist die zu programmierende *risetime* stets kürzer als die *falltime*.

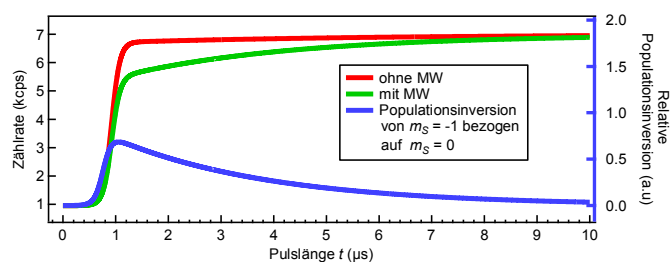
#### 3.7.3 Laserrepolarisierung



**Abb. 3.29** Laserrepolarisierung. Der  $\pi$ -Puls der Länge  $\tau$  bestimmt den Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Laserpuls. Bei dem Abstand zwischen dem dritten und dem vierten Laserpuls handelt es sich um eine Verzögerung, die genauso lang ist wie der  $\pi$ -Puls, um die beiden Hälften des Experiments bis auf das Einschalten oder Nichteinschalten der Mikrowelle identisch durchzuführen.

Das Experiment zur Messung der Laserrepolarisierung dient der Bestimmung, wie lange nach dem Einschalten des Lasers der ODMR-Effekt bei einer bestimmten Laserleistung noch beobachtbar ist. Diese Information ist notwendig, um die Länge des Zählpulses einzustellen, die man anderenfalls abschätzen muss. Des Weiteren sagt der zeitabhängige Verlauf des zweiten Signals durch die Sättigung, wie lange das  $\text{NV}^-$ -Zentrum mit dem Laser (bestimmter Leistung) am Anfang einer Sequenz bestrahlt werden muss, um eine ausreichende Spinpolarisation zu erreichen; auch diesen Wert muss man sonst abschätzen oder einfach zu hoch einstellen.

Die Pulssequenz besteht aus zwei Teilen, die jeweils eigene Messkurve liefern (siehe Abb. 3.29). Zuerst findet wie üblich eine Spinpolarisation statt, wobei sie für dieses Experiment eher zu lang sein sollte. Anschließend wird die erreichte Polarisation durch einen resonanten  $\pi$ -Puls (als bekannt vorausgesetzt) invertiert. Dabei kann es sich z.B. um die Polarisationsinversion zwischen  $| -1 \rangle$  und  $| 0 \rangle$  handeln. Danach wird der Laser eingeschaltet und ein Punkt der steigenden Laserflanke gemessen. Deshalb wird die Zähldauer für hohe Auflösung so kurz wie möglich eingestellt. Im zweiten Teil wird neu polarisiert und wieder genauso gemessen. Der Mikrowellenpuls wird hier durch eine Verzögerung ausgetauscht, um die Messungen vergleichbar zu lassen. Der erste Teil enthält den ODMR-Effekt und der zweite nur die steigende Laserflanke. Für den nächsten Punkt wird das Ganze nochmal mit etwas längerer Zeit  $t$  gemessen.



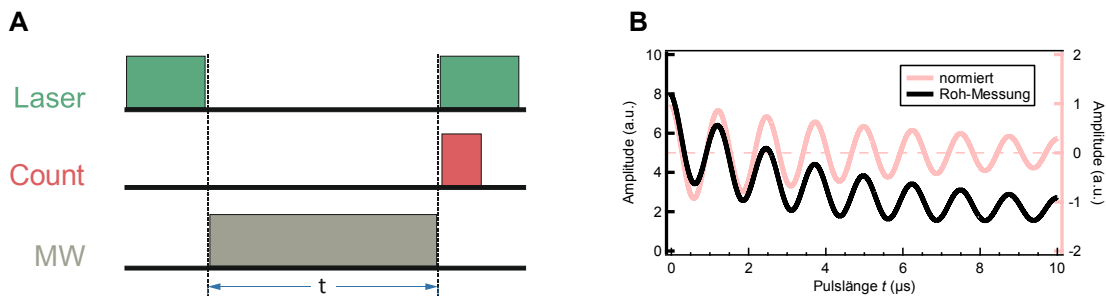
**Abb. 3.30** Simulation der Laserrepolarisierung mit ausgewerteter relativer Populationsinversion. Man beachte, dass die rote Kurve der reinen Fluoreszenz nach dem sigmoidalen Teil am Anfang oberhalb von  $2 \mu\text{s}$  mit der steigenden Bestrahlungsdauer exponentiell sättigt: Es findet laserinduzierte Spinpolarisation des  $\text{NV}^-$ -Zentrums statt.

Die Differenz beider Kurven liefert den reinen ODMR-Effekt (siehe Abb. 3.30). Dieser muss anschließend auf die Laserflanke (Messung ohne MW) normiert werden, da sie das

Maximum der Fluoreszenz zu jedem Zeitpunkt definiert. Die normierte Differenz kann als einfacher exponentieller Zerfall beschrieben werden, der zum Zeitpunkt  $t = 0$  den Wert 1 hat. Dafür muss die normierte Differenz im exponentiellen Bereich gefittet und auf die Amplitude des Fits normiert werden. In Abb. 3.30 beginnt der exponentielle Bereich der blauen Kurve oberhalb von  $1.5 \mu\text{s}$ . Das Absinken der Populationsinversion auf 1% definiert, wann das Ende des Zählpulses einzustellen ist.

Die Halbwertszeit der Laserrepolarisierung  $T_{rep}$  lässt sich auch dann bestimmen, wenn die Polarisation vorher nicht vollständig war, es empfiehlt sich jedoch für einen stärkeren Kontrast mindestens  $6 \mu\text{s}$  lang mit dem Laser zu polarisieren (für die Laserleistung von 200 mW, 7%-Konfiguration). Als Nebeneffekt erfährt man aus dieser Messung auch die Schaltzeiten der AOMs.

#### 3.7.4 Rabi-Nutation



**Abb. 3.31** Rabi-Nutation. **(A)** Nach dem Abschalten des Lasers wird die Länge des resonanten Mikrowellenpulses variiert. **(B)** Simulierte Roh-Messung einer selektiven Anregung mit optischem Untergrund, der Phase und thermischer Drift des  $\text{NV}^-$ -Zentrums.

Für die Messung der Rabi-Nutation ist es notwendig die resonante Frequenz des mit der Mikrowelle anzuregenden Übergangs zu kennen. Diese wird durch die CW-ODMR-Messung bestimmt. Für die erste Messung einer Reihe wird die Dauer der Spinpolarisation und des Zählpulses auf je  $5 \mu\text{s}$  und die Laser *falltime* auf  $1 \mu\text{s}$  abgeschätzt, die *risetime* wird vernachlässigt.

Für die Aufnahme der Oszillation wird für jeden Messpunkt die Länge des Mikrowellenpulses variiert und anschließend die Projektion des Elektronenspins auf  $S_z$  gemessen (siehe Abb. 3.32). Als Ergebnis bekommt man eine abklingende Sinuskurve, aus der sich die Länge des  $\pi$ -Pulses und die Zeitkonstante der transversalen Spin-Spin-Relaxation  $T_2^*$  bestimmen lässt (siehe Abb. 3.31).

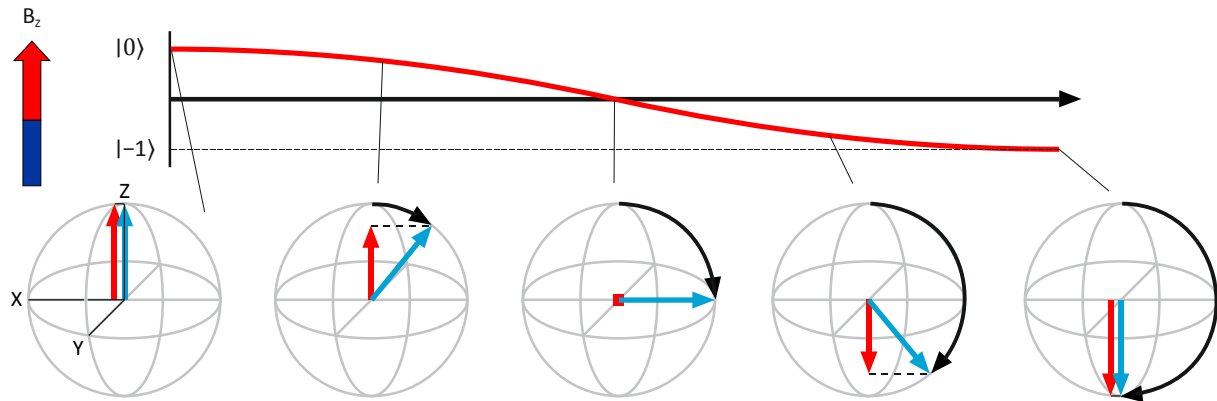
Das Modell für die reale Messung (schwarze Linie in Abb. 3.31) ist allerdings etwas komplexer

$$R(t) = B + A \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi) \cdot e^{-t/T} + C \cdot e^{-t/\tau} \quad (3-21)$$

- $B$ : Untergrund
- $A$ : Amplitude
- $\omega$ : Kreisfrequenz

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

$\varphi$ : Phase  
 $T$ :  $T_2^*$   
 $C$ : thermische Amplitude  
 $\tau$ : thermische Zeitkonstante



**Abb. 3.32** Rabi-Nutation des Elektronenspins in einer Bloch-Kugel. Ausgangszustand ist die laserinduzierte Spinpolarisation, wobei nur der Anteil des zeitlichen Ensembles dargestellt ist, der der Populationsdifferenz zwischen  $| -1 \rangle$  und  $| 0 \rangle$  entspricht. Schwarzer Pfeil: Länge des resonanten MW-Pulses. Blauer Pfeil: Elektronenspin. Roter Pfeil: Projektion des Elektronenspins auf  $S_z$  durch eine "starke", projektive Messung mit dem Laser. Der Einfluss der Spin-Spin-Relaxation, die die Rotation des Spins durch die Dephasierung stört, wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit vernachlässigt.

Bei der Auswertung der Roh-Daten müssen stets der optische Untergrund und die thermische Drift des  $NV^-$ -Zentrums berücksichtigt werden, da längere Pulse entsprechend mehr Wärme an der Probe freisetzen. Für die Beschreibung der thermischen Drift hat sich eine exponentielle Funktion bewährt, der optische Untergrund entspricht einer Konstante. Der annähernd exponentielle Verlauf der thermischen Drift lässt sich durch das Wegdriften eines Spots mit gaußförmiger Intensitätsverteilung aus dem Objektivfokus erklären, wobei die Driftstrecke annähernd linear zur Dauer des MW-Pulses proportional ist. Außerdem besitzt die Oszillation, obwohl sie bei Null starten sollte, stets eine kleine Phase. Diese lässt sich durch die endliche Schaltzeit des *pin-switches* begründen.

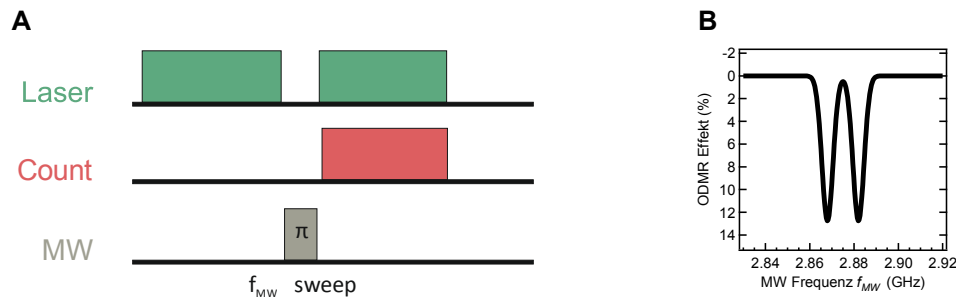
$T_2^*$  beschreibt die irreversible Dephasierung des zeitlichen Ensembles des Elektronenspins während der Wirkung der Mikrowelle ohne Abgabe der Energie an die Umgebung. Sie ist die kürzeste Relaxationszeit, da sich alle Umgebungseinflüsse wie die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes oder Anwesenheit magnetischer Kerne in der Nähe sofort auf die Rotationsfrequenz auswirken und die Phasenkohärenz des zeitlichen Ensembles zerstören.

Das wichtigste Ergebnis dieser Messung ist die  $\pi$ -Puls Länge: Denn mit dem  $\pi$ -Puls lässt sich die induzierte Polarisation umkehren (siehe Abb. 3.26). Diese Kenntnis erlaubt uns gepulste ODMR, Hahn-Echo und Laserpolarisation aufzunehmen.

#### 3.7.5 Gepulste ODMR

Gepulste ODMR wird durchgeführt, indem der zu messende Frequenzbereich mit einem  $\pi$ -Puls abgetastet wird (siehe Abb. 3.33). Das Signal-zu-Rausch Verhältnis wird dadurch

besser als im CW-Modus, da hier eine höhere Spinpolarisation und maximale Inversion erreicht werden. Die absolute Größe des Effekts hängt von der gewählten Dauer des Zählpulses ab.



**Abb. 3.33** Gepulste ODMR. **(A)** Polarisation, Spin-Manipulation und Detektion sind voneinander getrennt. Während der Messung wird die Mikrowellenfrequenz kontinuierlich geändert (*sweep*-Modus). **(B)** Simulierte Messung mit magnetischer Aufspaltung der  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  Zustände. Die Position der Signale ist zwecks Vergleichbarkeit mit der Position in Abb. 3.25 identisch, der ODMR-Effekt größer und die FWHM kleiner als in der o.g. CW-Messung.

Man braucht gepulste ODMR, um frequenzabhängig hochaufgelöst zu messen. So lässt sich bei niedriger Mikrowellenleistung mit langen  $\pi$ -Pulsen die Aufspaltung des Signals durch Hyperfeinkopplung zu Atomkernen mit Spins abbilden. Die möglichen Kopplungskonstanten liegen im Bereich von 2 – 17 MHz ( $^{13}\text{C}$  oder  $^{14}\text{N}$ ). Das Limit der Auflösung ist gegeben durch die homogene Linienverbreiterung, die sich wie  $1/T_2^*$  verhält [32].

Die gepulste ODMR sollte durch einzelne Pulse deutlich kleinere bis keine thermische Drift verursachen und vor allem schneller als der CW-Modus messbar sein. Der zweite Aspekt wurde nicht beobachtet, denn es wurde sehr viel Zeit in die Laserpulse und weniger in das Zählen investiert. Auch musste zuvor mit einer Rabi-Messung die Länge des  $\pi$ -Pulses bestimmt werden. Da die Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstanten nicht die Aufgabe dieser Arbeit war, wurde gepulste ODMR nur zu Testzwecken gemessen.

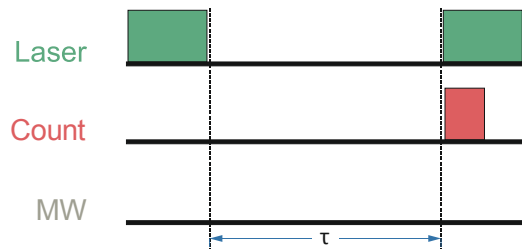
Die gepulste ODMR hängt stark davon ab, dass stets  $\pi$ -Pulse gemacht werden. Falls die Antenne eine Frequenzabhängigkeit der abgestrahlten Leistung aufweist, wird der Elektronenspin um mehr oder weniger als  $\pi$  rotiert, sodass bei Messungen mit der Variation des äußeren Magnetfelds (Verschiebung des ODMR-Signals  $> 100$  MHz) die Länge des  $\pi$ -Pulses ständig neu bestimmt und korrigiert werden muss.

#### 3.7.6 Spin-Gitter-Relaxation $T_1$

Die  $T_1$  Sequenz beschreibt den spontanen Polarisationszerfall nach der durch den Laser induzierten Spinpolarisation ohne weitere Einflüsse von außen. Diese Sequenz kann mit oder ohne den  $\pi$ -Puls durchgeführt werden. Für das  $\text{NV}^-$ -Zentrum funktioniert sie ohne den  $\pi$ -Puls nur, weil die Laser-Polarisation den Start aus einem Nichtgleichgewichtszustand erlaubt (siehe Abb. 3.34); die entsprechende ESR-Sequenz funktioniert nur mit dem  $\pi$ -Puls. Der Prozess wird als Spin-Gitter-Relaxation oder longitudinale Relaxation bezeichnet. Dabei wird die

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

Energie des Systems strahlungslos an das umgebende Gitter abgegeben, bis das System wieder im thermischen Gleichgewicht ist.



**Abb. 3.34**  $T_1$  Sequenz: Es wird die Wartezeit zwischen dem Ende der Polarisation und dem Anfang der Detektion variiert. Hier ist die Sequenz ohne den  $\pi$ -Puls abgebildet.

Der Zerfall verläuft exponentiell und die daraus bestimmte Zeitkonstante  $T_1$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit  $p$  den Zustand unverändert vorzufinden

$$p(t) = e^{-t/T_1} . \quad (3-22)$$

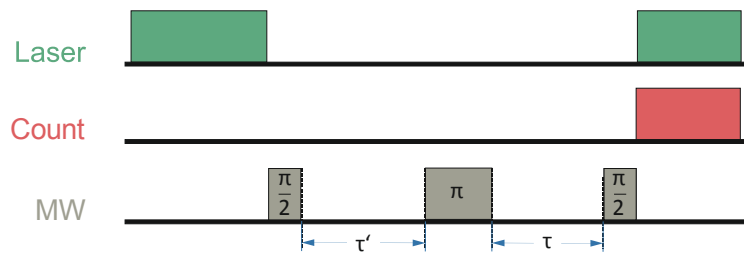
Das bedeutet, dass auch in einem Experiment mit Mikrowellenmanipulation der Spin spätestens nach dem Ablauf von  $5 \cdot T_1$  aus der Superposition auf eines seiner Eigenzustände projiziert wird ( $p < 1\%$ ).

Der Polarisationszerfall wird beschleunigt durch die Anwesenheit von magnetischen Kernen (wie  $^{13}\text{C}$ ) und anderen freien Elektronen in der Nähe, die ein Spin-Flip induzieren können. Diamant besteht aber zu 99% aus spinfreiem  $^{12}\text{C}$ . Auch hat das  $\text{NV}^-$ -Zentrum eine große Nullfeldaufspaltung, sodass ein Spin-Flip durch den Polarisationsaustausch mit einem anderen Elektron effektiv unterdrückt wird (dafür müssen die beiden Elektronen annähernd identische Übergangsenergien haben). Deshalb kann  $T_1$  im hochreinen Diamant bei Raumtemperatur bis zu  $10^4$  s betragen [24]. Normalerweise ist die longitudinale Relaxation um Größenordnungen langsamer als die transversale Relaxation während der Spin-Manipulation, sodass sie als Ursache der Dekohärenz ausgeschlossen werden kann.

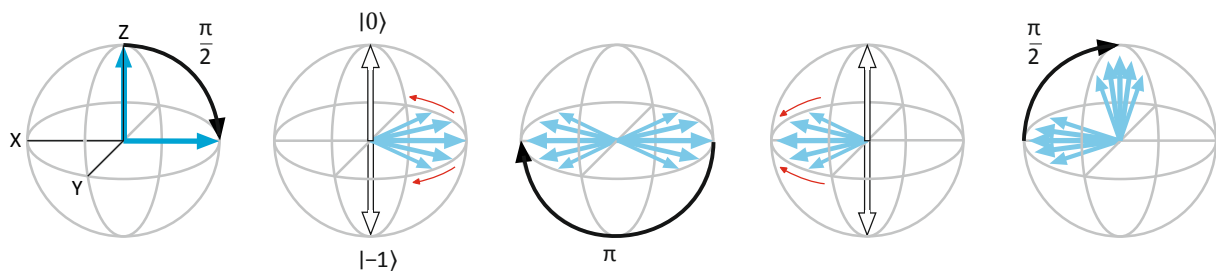
#### 3.7.7 Hahn-Echo $T_2$

Das Hahn-Echo basiert darauf, dass der Spin durch einen  $\pi/2$ -Puls in die XY-Ebene gedreht wird, wo er im zeitlichen Mittel zu dephasieren beginnt, da er nun senkrecht zum äußeren Magnetfeld steht (siehe Abb. 3.36). Nach einer bestimmten Wartezeit  $\tau$  wird der Spin mit einem  $\pi$ -Puls um  $180^\circ$  gedreht, und es wird nochmal dieselbe Zeit  $\tau$  gewartet, damit er nun in die entgegengesetzte Richtung dephasiert bzw. refokussiert (siehe Abb. 3.35). Durch diese Pulsfolge wird der Spin von der inhomogenen Umgebung, die ihn aus der Phase bringt, weitgehend entkoppelt, da sich die Einflüsse aufheben. Nach der zweiten Wartezeit wird der Spin mit dem zweiten  $\pi/2$ -Puls wieder in eine Ebene mit der Z-Komponente gedreht, wodurch sein Zustand für die ODMR "sichtbar" wird. Um das gesamte Echo Punkt für Punkt abzutasten, muss die Messung für verschiedene Wartezeiten durchgeführt werden (wobei  $\tau = \tau'$  gilt). Das Echo lässt sich als einen exponentiellen Zerfall mit der charakteristischen Spin-Spin-

Relaxationszeit  $T_2$  beschreiben. Vergleichbar mit  $T_2^*$  wird keine Energie an die Umgebung abgegeben. Wegen der Entkopplung von der Umgebung gilt insgesamt  $T_1 \gg T_2 \geq T_2^*$ .



**Abb. 3.35** Hahn-Echo. Bei  $\tau = \tau'$  wird ein "echtes" Echo aufgenommen. Bei  $\tau' = \text{const.}$  wird nur ein Punkt-Echo gemessen.



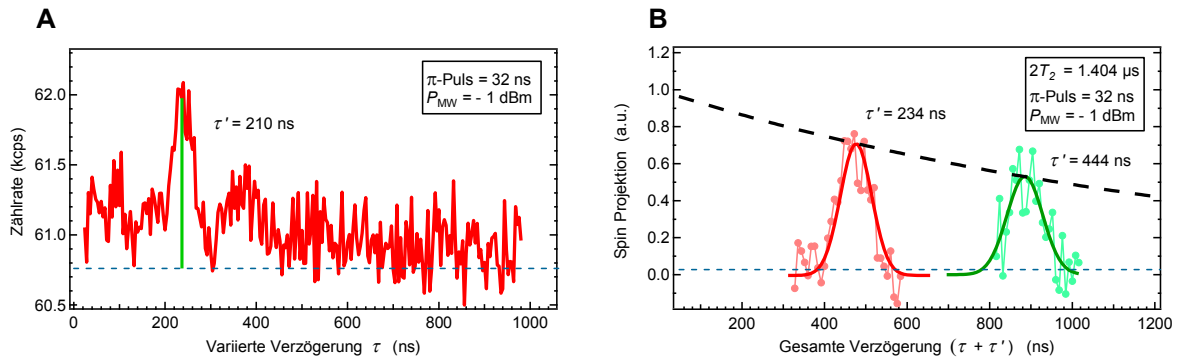
**Abb. 3.36** Hahn-Echo Sequenz in einer Bloch-Kugel. Ausgangszustand ist die laserinduzierte Spinpolarisation, wobei nur der Anteil des zeitlichen Ensembles dargestellt ist, der der Populationsdifferenz zwischen  $| -1 \rangle$  und  $| 0 \rangle$  entspricht. Schwarzer Pfeil: Länge des resonanten MW-Pulses. Blauer Pfeil: Elektronenspin im zeitlichen Ensemble. Roter Pfeil: Richtung der Dephasierung des zeitlichen Ensembles. Durchsichtige Pfeile: symbolisieren die Superposition von  $| -1 \rangle$  und  $| 0 \rangle$  während der Spin in der XY-Ebene dephasiert bzw. refokussiert. Da in der ODMR nur die  $S_z$ -Komponente des Spins messbar ist, erfolgt am Ende ein  $\pi/2$ -Puls, der den Spin in die Ebene mit einer Z-Komponente dreht. In der ESR würde es reichen das magnetische Echo der Refokussierung nach dem  $\pi$ -Puls zu detektieren. Die Verkürzung der blauen Pfeile am Ende der Sequenz visualisiert den Einfluss der Spin-Gitter-Relaxation durch irreversiblen Verlust der Polarisation bei zu kurzer  $T_1$ -Zeit des Spins. Das äußere Magnetfeld verläuft entlang der Z-Achse.

Die Messung und Auswertung einer Hahn-Echo Messung ist problematisch, weil hier mehrere Effekte entgegenwirken: Die thermische Drift, das Hahn-Echo selbst und der Polarisationszerfall. Die thermische Drift ist stärker für kürzere Wartezeiten und wird schwächer je weiter die MW-Pulse voneinander liegen. Bei kurzem  $T_1$  ist der spontane Polarisationszerfall nicht mehr vernachlässigbar: Die nichtresonante Hahn-Echo-Sequenz ist bereits nichts anderes als die Messung des spontanen Polarisationszerfalls (siehe Abb. 3.36).

Um ein Hahn-Echo wirklich richtig auszuwerten, müsste man es vollkommen reproduzierbar zuerst resonant und anschließend nichtresonant unter identischen Bedingungen messen (z.B. mit dem Magnetfeld die Larmorfrequenz des Spins verändern). Oder zuerst  $T_2^*$  genau bestimmen, daraus  $T_2$  abschätzen und das Hahn-Echo viel zu weit herausmessen, unter der Voraussetzung, dass die  $T_2$  Relaxation deutlich schneller als  $T_1$  verläuft.

Die oben beschriebenen Ansätze sind sehr kompliziert und nicht wirklich praktisch, da man für die Doppelresonanzmessung (DEER) für die Kopplung mit dem Dunkelspin nur einen Punkt aus dem Hahn-Echo zu kennen braucht. Über diesen Messpunkt muss man nur wissen, ob sein Signal-zu-Untergrund Verhältnis ausreichend hoch ist.

### 3 Messanordnung für gepulste ODMR

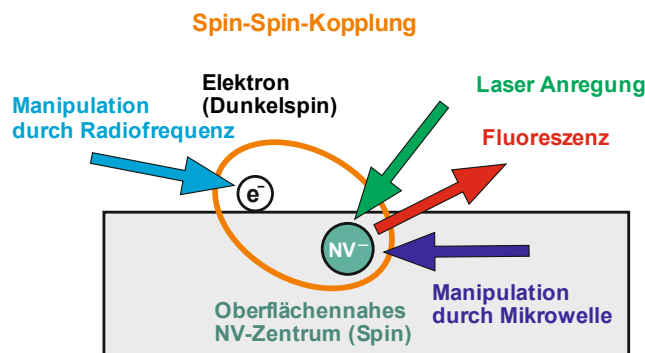


**Abb. 3.37** Hahn-Echo (Punktscan). **(A)** Exemplarische Roh-Messung eines Punkts des Echos. **(B)** Exemplarische Bestimmung von  $T_2$  aus zwei Punkt-Echos.

Um ein Punkt-Echo an einem bestimmten Zeitpunkt aufzunehmen, wird die erste Verzögerung  $\tau$  festgehalten und die zweite wie gewöhnlich variiert. Das Punkt-Echo (auch gescanntes Echo genannt) lässt sich viel besser von allen anderen Effekten unterscheiden, da es auf einem Untergrund sitzt (siehe Abb. 3.37). Aus mehreren Punkt-Echos lässt sich der Verlauf des kompletten Hahn-Echos berechnen.

### 3.8 Indirekte Messung dipolar gekoppelter Spins

Die Doppelresonanz-Pulssequenzen für die Messung der Kopplung des  $NV^-$ -Spins mit einem anderen Elektron haben denselben logischen Aufbau wie die ODMR-Sequenzen. Der Unterschied liegt darin, dass das auf dem optischen Weg mittels ODMR nicht direkt detektierbare gekoppelte Elektron, zwar mittels RF manipulierbar ist, aber optisch weder polarisiert, noch ausgelesen werden kann (siehe Abb. 3.38). Es wird deshalb als Dunkelspin bezeichnet. Ein Dunkelspin bzw. seine Quelle kann z.B. ein im Diamant eingefangenes Elektron oder ein auf die Diamantoberfläche aufgebrachtes (stabiles) Radikal sein. Man arbeitet mit der bei Raumtemperatur und relativ kleinem äußeren Magnetfeld vorhandenen sehr geringen Spinpolarisation.



**Abb. 3.38** Experiment für die Detektion eines gekoppelten Dunkelspins durch seinen Einfluss auf die ODMR.

### 3.8.1 Abstandsabhängigkeit

Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass das  $NV^-$ -Zentrum und das Molekül mit dem Dunkelspin so nah zueinander positioniert werden, dass sich ihre Wellenfunktionen überlagern, kann die Betrachtung der zwischen den beiden Spins wirkenden Kraft auf die Wechselwirkung zwischen den magnetischer Dipolen begrenzt werden [32]. Diese ist allgemein sehr klein und wirkt nur in einer Entfernung von wenigen Nanometern.

Der Hamiltonian der Wechselwirkung ist

$$\hat{H}_{12} = \bar{S}_1 \hat{T}_{12} \bar{S}_2 . \quad (3-23)$$

- $\bar{S}_1$  : Spinvektor von  $NV^-$  mit  $S_1 = 1$
- $\bar{S}_2$  : Spinvektor des Radikals mit:  
 $S_2 = 3/2$  ( $N@C_{60}$ ),  $S_2 = 1/2$  (Galvinoxyl)
- $\hat{T}_{12}$  : dipolare magnetische Kopplung

Im einfachsten Modell, in dem nur das ZFS von  $NV^-$  und ein kleines äußeres Magnetfeld berücksichtigt werden (man vergleiche Abb. 6.18), gilt für die Energie der dipolaren magnetischen Aufspaltung  $E_{12}$

$$E_{12} = \bar{S}_1 \hat{T}_{12} \bar{S}_2 = T_{12}^{(0)} (3 \cdot \cos^2(\theta_{12}) - 1) S_1 S_2 . \quad (3-24)$$

- $T_{12}^{(0)}$  : Term für die Abstandsabhängigkeit
- $\theta_{12}$  : Winkel zwischen dem Vektor der NV-Achse und dem Vektor durch die Positionen beider Spins (bei hohem Magnetfeld müsste der Vektor des Magnetfeldes statt der NV-Achse beachtet werden)

$$T_{12}^{(0)} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} \approx \frac{52 \text{ MHz} \cdot \text{nm}^3}{r_{12}^3} \quad (3-25)$$

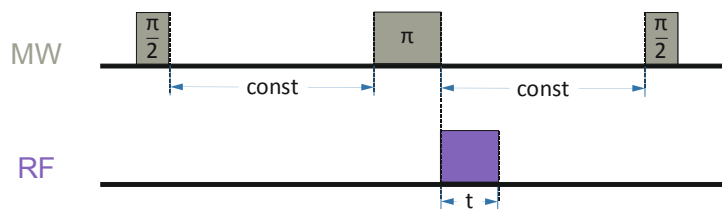
- $r_{12}$  : Abstand zwischen den Spins
- $\gamma$  : gyromagnetisches Verhältnis

Würde man mit der ODMR die magnetische Aufspaltung eines Signals des ODMR-Spektrums durch die Kopplung mit einem Dunkelspin messen wollen, so müsste bei optimalem Winkel der Abstand zwischen den Spins weniger als 3 nm betragen (abgeschätzt für ein CW-ODMR-Spektrum mit dem für CW ODMR von  $NV^-$  typischen FWHM von 10 MHz, für  $S_2 = 3/2$  und  $S_1 = 1/2$  [32]). In der ESR Literatur wird berichtet, dass in DEER-Pulsexperimenten eine Kopplung bei einem Abstand von bis zu 8 nm beobachtet wurde [74].

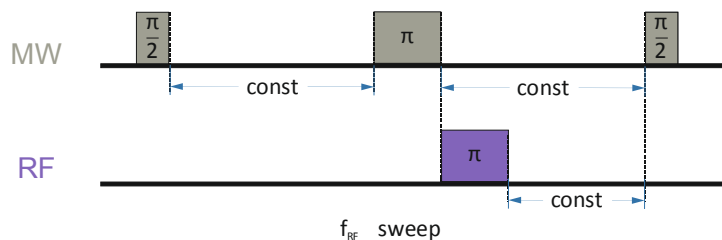
#### 3.8.2 Pulssequenzen für gekoppelte Experimente

Der Zustand des Dunkelspins wird ausgelesen, indem das Hahn-Echo des  $NV^-$ -Zentrums durch ihn gestört wird. Die Störung findet irreversibel, d.h. zwischen einem  $\pi$  und  $\pi/2$ -Puls des Hahn-Echos statt. Hier sind die Pulssequenzen nach [31] abgebildet. Dadurch ist die am Dunkelspin ausgeführte Pulssequenz in ihrer Länge auf die halbe Länge des MW-Punkt-Echos begrenzt.

Für die Messung der Rabi-Nutation des gekoppelten Spins wird die Länge des RF-Pulses variiert (siehe Abb. 3.39). Für die Aufnahme des ODMR-Spektrums des Dunkelspins wird die Frequenz des RF  $\pi$ -Pulses variiert (siehe Abb. 3.40). Und für DEER wird die Position des RF  $\pi$ -Pulses innerhalb des zweiten Verzögerungsintervalls des MW-Punkt-Echos variiert (siehe Abb. 3.41). Diese Echo-Messung ist die wichtigste: Aus der Modulationsfrequenz des zerfallenden Echos kann die Wechselwirkungsstärke und der Abstand zwischen den Spins bestimmt werden.



**Abb. 3.39** Rabi-Nutation des gekoppelten Spins. (Laser und Count Pulse nicht abgebildet)



**Abb. 3.40** ODMR-Spektrum des gekoppelten Spins. (Laser und Count Pulse nicht abgebildet)

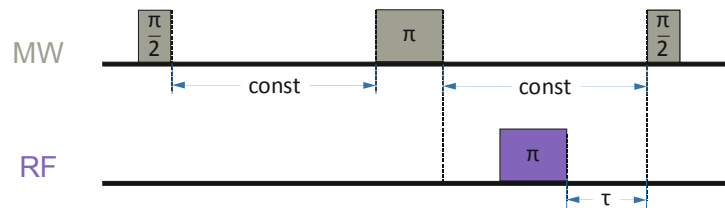
Die Larmor-Frequenz des Dunkelspins wird als RF angegeben, weil sie bei nicht ausreichend starkem äußerem Magnetfeld immer kleiner als die des  $NV^-$ -Zentrums ist. Bei bekanntem Winkel  $\theta$  zwischen  $B_0$  und dem magnetischen Moment  $\mu$  des  $NV^-$ -Zentrums kann die Lage des Dunkelspin-Signals sehr genau berechnet werden, da er für die relevanten  $S = 1/2$  bzw.  $S = 3/2$  Radikale kein eigenes  $D$  besitzt. Dadurch richtet sich der Dunkelspin entlang des  $B_0$ -Felds aus und sieht das volle Magnetfeld (siehe Abb. 6.18).

Bei bekannter Larmor-Frequenz des Dunkelspins wird in folgender Reihenfolge gemessen:

- 1.) Rabi-Nutation des Dunkelspins
- 2.) ODMR-Spektrum des Dunkelspins
- 3.) Nochmal Rabi-Nutation, falls RF Frequenz korrigiert werden musste
- 4.) DEER

Bei unbekannter Larmor-Frequenz des Dunkelspins sollte die RF  $\pi$ -Pulsdauer aus der Dauer des MW  $\pi$ -Pulses abgeschätzt werden. Es sollte anschließend in anderer Reihenfolge gemessen werden:

- 1.) ODMR-Spektrum des Dunkelspins
- 2.) Rabi-Nutation des Dunkelspins
- 3.) DEER



**Abb. 3.41** DEER. (Laser und Count Pulse nicht abgebildet)

# 4 Grundlegende Messungen am NV<sup>-</sup>-Zentrum

## 4.1 Nanodiamanten

Die NV<sup>-</sup>-Zentren in Nanodiamanten weisen eine sehr viel größere Fluoreszenzintensität als die NV<sup>-</sup>-Zentren im Volumendiamant auf. Die Nanodiamanten lassen sich leicht präparieren und sind kommerziell meistens in direkt messbarem Zustand erhältlich. Deshalb wurde entschieden, alle Messungen in der Wiederaufbauphase (ODMR-Setup Version 1) schon wegen der Zeitersparnis mit ihnen durchzuführen. Damit sollte die richtige Funktionsweise der Mesanordnung verifiziert werden, insbesondere die Synchronisierung der Geräte und die technische Durchführbarkeit der programmierten Pulssequenzen.

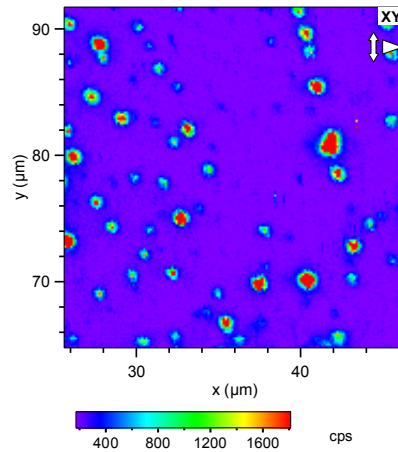
Für die ersten Experimente mit dem “alten“ Setup wurden die HTHP Nanodiamanten des Typs Ib (Diamant-Suspension für Polieren, *Microdiamond MSY*) mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 25 nm (50 nm max.) verwendet, die freundlicherweise von B. Naydenov (Universität Ulm) zur Verfügung gestellt wurden. Die Diamanten des Typs Ib sollten einen relativ hohen Stickstoffgehalt von bis zu 500 ppm und einige Vakanzen aufweisen, weshalb schon bei unbehandelten Proben vom Vorhandensein weniger NV<sup>-</sup>-Zentren ausgegangen werden kann. Tatsächlich enthielt die betrachtete Charge sehr viele NV<sup>-</sup>-Zentren (siehe Abb. 4.1).

Für die Probenpräparation wurde das Glassubstrat (*LH24.1, ROTH*) zuerst mit Aceton und Isopropanol für jeweils 5 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend erfolgte eine 15 minütige Behandlung durch das Luftplasma im Plasmaofen ZEPTO (*Diener electronic GmbH*). Beide Schritte dienten dem Zweck organische Verunreinigungen zu entfernen, den Fluoreszenzuntergrund zu verringern und die Substratoberfläche hydrophil zu terminieren.

Die kommerzielle Diamant-Suspension wurde 1:5 mit MilliQ-Wasser verdünnt und 10 Minuten in 1.5 ml Eppendorf-Behältern (*Eppendorf Safe-Lock Tubes*) bei 3000 rpm zentrifugiert. Danach wurden die oberen 2/3 der Suspension entfernt (wegen des vom Hersteller zugesetzten Emulgators) und durch MilliQ-Wasser ersetzt. Die Suspension wurde anschließend 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Diese Prozedur wurde insgesamt 2-mal durchgeführt. Direkt nach dem zweiten Ultraschall wurde ein Tropfen der Suspension auf das im Spincoater mit 60 rpm rotierende Glas-Substrat getropft und bis zum Eintrocknen rotieren gelassen. Eine Ultraschallbehandlung direkt vor dem Spincoaten sollte die Clusterbildung verhindern.

Die Fluoreszenz wurde mit dem Ölimmersionsobjektiv mit der höchsten NA durch das Deckgläschen aufgenommen. Die Verteilung von Nanodiamanten auf Glassubstrat war sehr effektiv: Der mittlere Abstand voneinander betrug 2 - 5  $\mu\text{m}$  (siehe Abb. 4.1). Bis auf Cluster-

Ansammlungen waren die Durchmesser der fluoreszierenden Spots am Beugungslimit der Auflösung. Der Untergrund des gereinigten Substrats war vernachlässigbar klein im Vergleich zur Fluoreszenz der Nanodiamanten.



**Abb. 4.1** Fluoreszenz kommerzieller Nanodiamanten auf gereinigtem Glassubstrat. Messung mit Ölimmersionsobjektiv *PLAPON 60XO* und Laserleistung von 30 mW (4% Konfig.).

#### 4.1.1 Optik und Auflösung

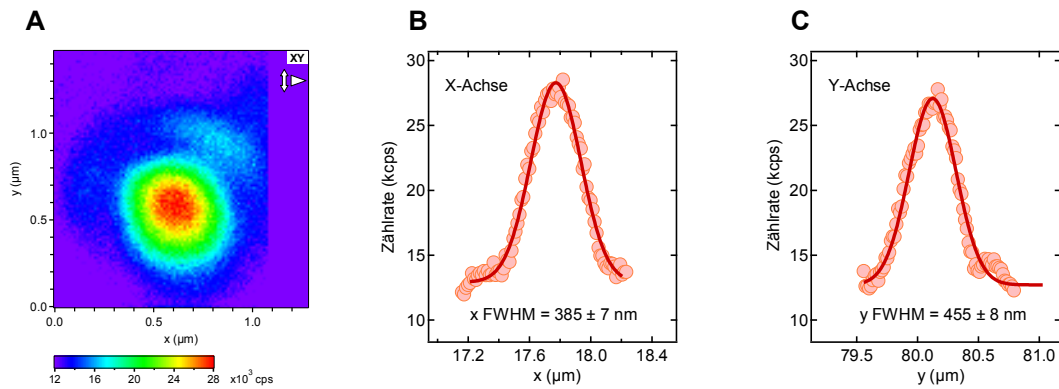
Die höchste laterale Auflösung aller Messungen wurde, wie durch *PSF Lab* vorhergesagt, mit ca. 420 nm FWHM vom Ölimmersionsobjektiv erreicht (siehe Abb. 4.2). Der abgebildete Nanodiamant ist aber nicht vollständig "rund". Diese Abweichung hat mit der dreidimensionalen Verkippung des Pinhole zu tun, das die zur runden Form "fehlende" Fluoreszenzintensität nicht durchließ. Auch möglich ist, dass die Abstrahlcharakteristik des  $NV^-$ -Zentrums bzw. die von ihm gebildete Emitter-Antenne für die längliche Form verantwortlich war. Im Vergleich mit anderen simulierten Auflösungen entspricht die des Ölimmersionsobjektivs am besten den theoretischen Werten. Die Auflösung entlang der Z-Achse ist nicht abgebildet, da zu dem Zeitpunkt der Messung der Tiefenprofil-Flächenscan (für die XZ- und YZ-Ebene) noch nicht implementiert war. Die Z-Auflösung betrug aber stets ca. das 1.5-fache der lateralen Auflösung und wurde aus der automatischen Fokussierung entlang der Z-Achse bestimmt, die ein Linienprofil vergleichbar mit dem extrahierten in Abb. 4.2 (B) lieferte.

Wegen der hohen Fluoreszenzintensität und einem Justierfehler vom Laserfokus (Z-Achse der Anregung nicht ganz konfokal mit Detektion) ist bei Nanodiamanten auch ein Airy-Beugungsscheibchen sehr gut erkennbar und hat im Verhältnis zum Hauptmaximum eine recht hohe Intensität (siehe Abb. 4.2 (A), vgl. Anhang). Die stark ausgeprägten Airy-Disks weisen auch darauf hin, dass das Anregungsvolumen deutlich größer als das Detektionsvolumen ist.

Bei richtiger Konfokal-Justierung würde der Laserfokus kleiner als der Fluoreszenzfokus sein und auch sein eigenes Airy-Scheibchen haben (da beugungsbegrenzt fokussierbar) [60]. Wenn man aber an der Stelle konfokal misst, wo in Abb. 4.2 (A) das Airy-Scheibchen zu sehen ist, würde der es erzeugende Nanodiamant nicht mehr vom Laser-Maximum angeregt sein, sondern lediglich von der Laser-Airy-Disk mit einer ca. 100-fach niedrigeren Intensität. Das Airy-Scheibchen des fluoreszierenden  $NV^-$ -Zentrums würde zwar immer noch for-

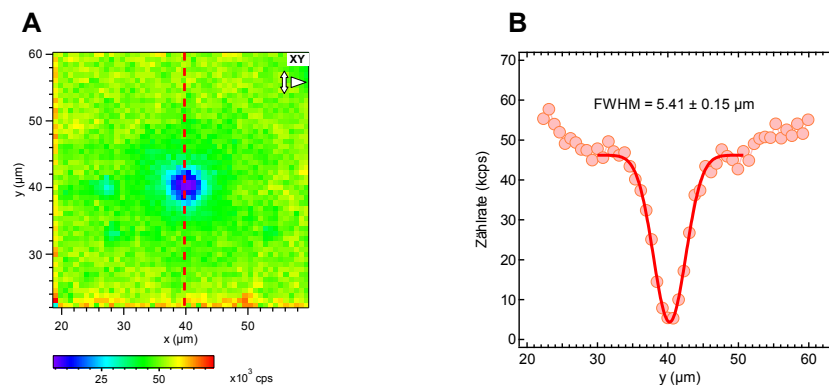
## 4 Grundlegende Messungen am NV--Zentrum

mal da sein, wäre aber aufgrund der verringerten Intensität nicht mehr vom Rauschen des Untergrund zu unterscheiden, was für die NV<sup>-</sup>-Einzelzentren im Volumendiamant genau der Fall ist.



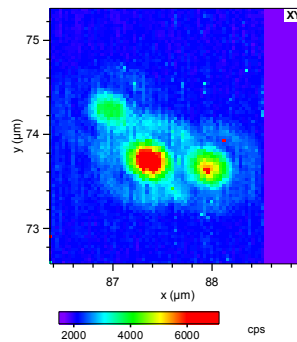
**Abb. 4.2** Auflösung des Ölimmersionsobjektivs an einem Nanodiamant (Cluster). **(A)** Flächenscan der Fluoreszenz eines Nanodiamanten. **(B), (C)** Intensitätsprofile entlang der jeweiligen Achse. Nicht gezeigt ist das Z-Profil, das für die Nanodiamanten ca. das 1.5-fache der lateralen Auflösung betrug.

Durch das Ausbleichen der organischen Verunreinigung eines unbehandelten Deckgläschens konnte gezeigt werden, dass die vom Laser beleuchtete Fläche eine FWHM von ca.  $5.4 \mu\text{m}$  hatte (siehe Abb. 4.3 (B)).



**Abb. 4.3** Die Bestimmung der beleuchteten Fläche (*PLAPON 60XO*). **(A)** Ausbleichen der organischen Verunreinigung des Deckgläschens bei Laserbestrahlung. **(B)** Intensitätsprofil des ausgebleichten Fokuspunktes entlang der Y-Achse visualisiert die tatsächliche Ausdehnung der vom Laser beleuchteten Fläche.

Der Überlappungsbereich von Airy-Beugungsscheibchen nah liegender Nanodiamanten zeigte keine Interferenzmuster, es fand also die Beugung von inkohärentem, “weißem“ Fluoreszenzlicht statt (siehe Abb. 4.4). Der Laser wurde vollständig vom  $650 \text{ nm}$  *long pass* Filter aufgehalten. Die mit PM100 (*Thorlabs*) bestimmte Effizienz des Anregungspfades betrug für das “alte“ Setup  $0.6 \%$  der eingestrahnten Laserleistung, da nur ein akustooptischer Modulator verbaut war. Die maximale Leistungsdichte bei  $30 \text{ mW}$  lag dementsprechend bei  $7.8 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$ .

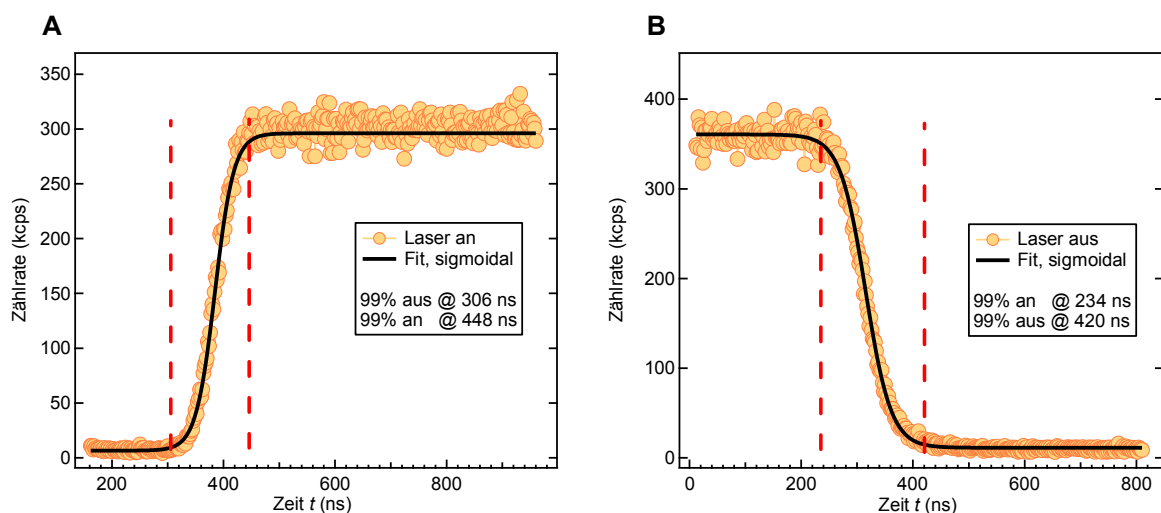


**Abb. 4.4** Zu intensive Ausprägung der Airy-Beugungsscheibchen.

#### 4.1.2 Laser risetime

Für die Pulsexperimente ist es notwendig, die Schaltzeiten und Verzögerungen der einzelnen Elemente zu kennen. Das kritische Element dabei ist der AOM: Seine Reaktionszeit hängt von der Justierung ab. Das Experiment zur Messung der steigenden bzw. fallenden Laserflanke, mit dem die Reaktionszeit bestimmt wird, wird, da einprägsamer, als Laser *risetime* bzw. *falltime* bezeichnet. Es muss nach jeder Neujustierung des Anregungspfades wiederholt werden.

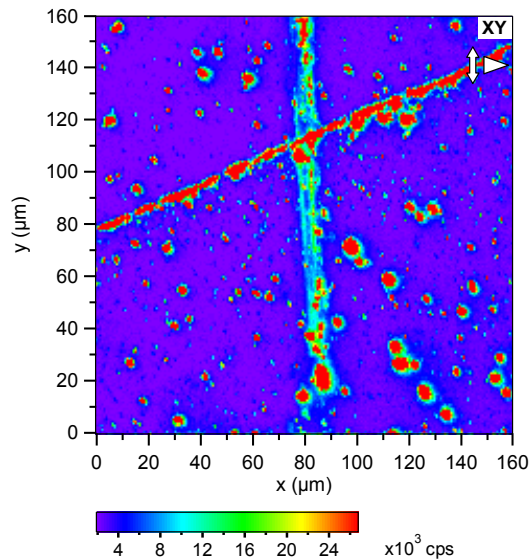
Das Reaktionsverhalten des AOMs wurde mit Schritten von 2 ns abgetastet, die Integrationszeit pro Zählschritt betrug 68 ns (siehe Abb. 4.5). Dadurch wurde die Messung vernachlässigbar klein gefaltet. Die “wahre“ Messung hat eine nur minimal steilere Flanke und eine ca. 40 ns kürzere Verzögerung bis zur Reaktion. Die Bestimmung der Schaltzeiten lieferte wichtige Erkenntnisse: Die Angaben des Herstellers zu reiner Schaltzeit von ca. 20 – 30 ns wurden nicht erreicht. Die Laser *risetime* hatte eine Verzögerung von 300 ns und eine reine Schaltzeit von 142 ns. Die Laser *falltime* wich zudem mit 240 ns Verzögerung und 185 ns reiner Schaltzeit von der *risetime* ab. Diese Werte wurden bei allen Pulssequenzen berücksichtigt.



**Abb. 4.5** Schaltverhalten eines einzelnen AOM. **(A)** Laser *risetime* (“Laser an“- TTL-Puls vom *Pulsblaster-ESR-Pro* bei 0 ns). **(B)** Laser *falltime* (“Laser aus“-TTL-Puls vom *PulsblasterESR-Pro* bei 0 ns).

### 4.1.3 Antenne

Die Positionierung der Antenne in Probennähe ist entscheidend für die ODMR-Messung. Es hat sich nach einigen Messungen gezeigt, dass, wenn die Antenne auf der Oberfläche so aufliegt, dass sie im Fluoreszenzscan sichtbar ist, die effektive MW-Leistung ausreicht, um alle NV<sup>-</sup>-Zentren im Bildfeld zu messen (siehe Abb. 4.6).

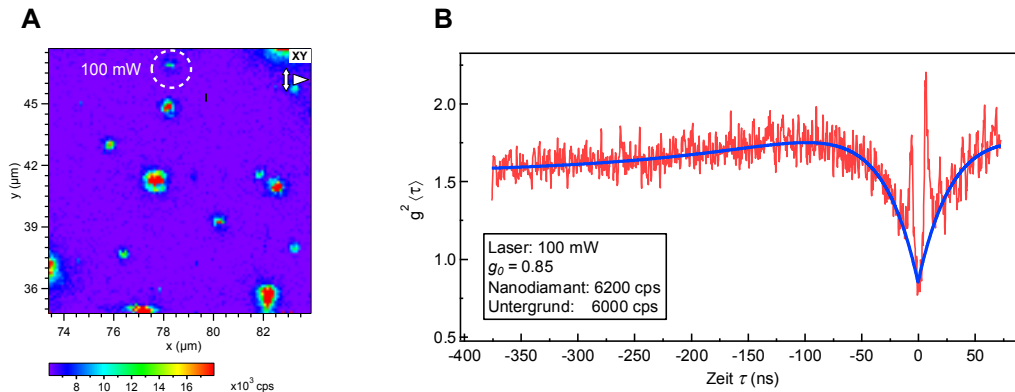


**Abb. 4.6** Positionierung des Mikrowellendrahtes auf der Substratoberfläche. Mikrowellendraht fluoresziert und verläuft als vertikale hellblaue Linie. Da seine abgebildete Breite unter 20 µm ist, berührt er das Substrat nicht, ist aber hinreichend nah positioniert. Schräg von links unten nach rechts oben verläuft der Rand des eingetrockneten Tropfens, mit dem die Nanodiamanten aufgetragen wurden.

### 4.1.4 Autokorrelationsfunktion

Für eine kohärente Manipulation des Spins eines NV<sup>-</sup>-Zentrums musste ein Einzelzentrum gefunden werden. Dafür wurde an vermuteten NV<sup>-</sup>-Einzelzentren die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  aufgenommen. Wegen der Spiegelsymmetrie der Autokorrelationsfunktion reichte es aus, sie auf einer Seite etwas über die Symmetrieachse herauszumessen (siehe Abb. 4.7 (B)). Die andere Seite allerdings müsste bis in den Plateau-Bereich gemessen werden, was hier nicht der Fall ist.

Die NV<sup>-</sup>-Zentren sind Einzelphotonenemitter: Über das Antibunching der Autokorrelationsfunktion mit  $g_0 < 0.5$  kann bestimmt werden, ob es sich um ein Einzelzentrum handelt, da sich die Anzahl  $N$  der Einzelmitter im Fokus nach  $g_0 = 1 - 1/N$  berechnet. Es befanden sich in der betrachteten Charge kaum Nanodiamanten, die überhaupt irgendein Signal außer der “durchgezogenen Linie“ lieferten. Es lässt sich abschätzen, dass eine “durchgezogene Linie“ ab ca. 100 Einzelmittern gemessen wird. Sie wäre damit zu erklären, dass entweder ein großer Anteil der Nanodiamanten sehr viele NV<sup>-</sup>-Zentren enthielt oder, dass die Nanodiamanten nach der Präparation immer noch in Cluster-Form vorlagen. Das stärkste beobachtete Antibunching entsprach mit  $g_0 > 0.85$  einer  $g^{(2)}(\tau)$  Funktion von ca. 7 Einzelzentren.



**Abb. 4.7** Bestimmung der einzelnen  $NV^-$ -Zentren (4% Konfig.). **(A)** Übersichtsscan, gewählter Nanodiamant markiert mit Kreis. **(B)** Autokorrelationsfunktion eines Nanodiamanten mit ca. 7  $NV^-$ -Zentren (Untergrundfluoreszenz als konstanter Beitrag berücksichtigt). Die zwei scharfen Peaks um den Nullpunkt stammen von dem *afterglowing* der Silizium-APDs, das zum Zeitpunkt der Messung noch nicht unterdrückt wurde. Der relativ starke Untergrund entsteht durch Imperfektion im Aufbau.

## 4.1.5 CW ODMR

### 4.1.5.1 Untergrund

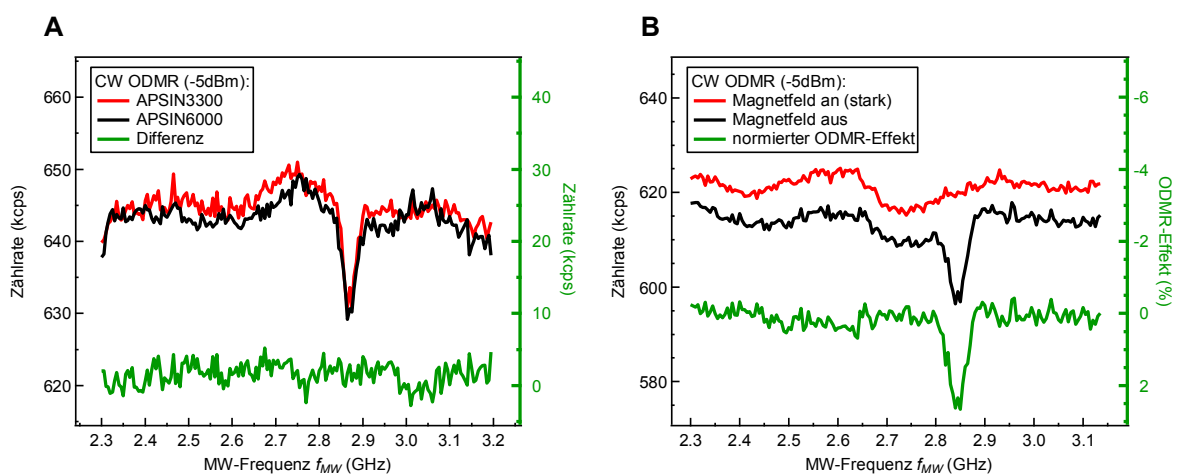
Nun muss zuerst betrachtet werden, wie der ODMR-Effekt aus der Roh-Messung berechnet wird, da er später bereits normiert angegeben wird.

Das Roh-Signal einer CW-ODMR-Messung besteht aus zwei Komponenten: Der Fluoreszenz des  $NV^-$ -Zentrums und der des Untergrunds. Während das  $NV^-$ -Zentrum als Quelle selbsterklärend ist, kann das Untergrundsignal komplizierter sein und mehrere Ursachen haben: gestreute Fluoreszenz des Substrats, unvollständig abgeschirmte Raumbeleuchtung, Dunkelzählrate der APDs und ausbleichende organische Verunreinigung. Schließt man ausbleichende Organik aus oder lässt sie komplett ausbleichen, so bleibt die Untergrund-Fluoreszenz während der Messung konstant. Vereinfacht betrachtet, ist der Untergrund überall auf dem Substrat identisch und hat denselben konstanten Beitrag zur  $NV^-$ -Fluoreszenz.

### 4.1.5.2 Thermische Drift

Der Diamant ist ein sehr guter thermischer Leiter und die Antenne gibt ständig Wärme an die Umgebung ab. Das  $NV^-$ -Zentrum kann deshalb durch die thermische Drift aus dem Fokus des Mikroskopobjektivs wandern, bei zu hoher MW-Leistung um bis zu 10  $\mu\text{m}$ . Es kann aber auch vorkommen, dass ein benachbartes stärker leuchtendes  $NV^-$ -Zentrum in das Blickfeld hineinwandert. Dadurch kann die thermische Driftfunktion invertiert aussehen: Man vergleiche dafür den Untergrund in Abb. 4.8 (A) mit (B) im Bereich 2.6 – 2.8 GHz: 95% der CW-ODMR-Messungen haben einen Untergrund wie die rote Kurve in Abb. 4.8 (B), wo das  $NV^-$ -Zentrum bei 2.75 GHz aus dem Fokus wandert und die gemessene Fluoreszenz verringert. Diese Driftfunktion setzt sich aus mehreren frequenzabhängigen Komponenten zusammen: dem Frequenzgang des Verstärkers und den Kabelresonanzen, die die Antenne und

die Lötstellen frequenzabhängig erwärmen (siehe Abb. 4.8 (B); rote Kurve). Sie lässt sich besonders gut an NV--Zentren mit kleinem oder keinen ODMR-Effekt messen, oder, wie im vorliegenden Beispiel, indem man ein so hohes Magnetfeld anlegt, dass die ODMR-Signale aus dem betrachteten Frequenzbereich wegwandern. So lässt sich dann der reine nichtresonante thermische Untergrund aufnehmen. Normalerweise ist die Drift sehr klein, aber der ODMR-Effekt ist meistens auch gering, wodurch mit sehr vielen Iterationen gemessen wird, die die Drift schließlich sichtbar machen. Ein Sonderfall liegt vor, wenn sehr nah an der Mikrowellenantenne gemessen wird: Diese kann sich durch die Erwärmung der Lötstellen ausdehnen, durchhängen und durch den Fokus frequenzabhängig hin und her schwingen (genauer formuliert: leistungsabhängig). Mögliche Lösungen sind: Die CW-Leistung zu verringern, ODMR gepulst zu messen oder woanders zu messen, da die Antenne sich erfahrungsgemäß aus der Ruhelage nur in eine Richtung verbiegt.



**Abb. 4.8** Betrachtung der ODMR Roh-Signale. **(A)** ODMR Roh-Signal eines Nanodiamantclusters in Abhängigkeit vom benutzten MW-Generator. **(B)** Normierung des Roh-Signals auf die anlagenspezifische thermische Drift-Funktion.

### 4.1.5.3 Normierung

Die Normierung des ODMR-Signals wird wie folgt durchgeführt: Es wird zuerst ein XY-Flächenscan aufgenommen, aus dem der Untergrund  $U$  und die reine Fluoreszenz  $S$  bestimmt wird, indem der Verlauf der Fluoreszenz entlang der X-Achse betrachtet wird (siehe Abb. 4.2). Anschließend wird die ODMR-Messung zweimal durchgeführt: Messung  $K$  bei beabsichtigtem Magnetfeld und Messung  $H$  bei einem zu hohen Magnetfeld, sodass kein Signal im Scanbereich zu beobachten ist. Von beiden ODMR-Messungen wird zuerst der optische Untergrund  $U$  subtrahiert. Der Ausdruck  $(H - U)$  beschreibt den thermischen Untergrund und  $(K - U)$  die reine ODMR-Messung. Anschließend wird die reine ODMR-Messung auf den thermischen Untergrund normiert. Dann wird der Signaleinbruch in den ODMR-Effekt  $O$  in Prozent umgerechnet (siehe Abb. 4.8 (B); grüne Kurve)

$$O = \left(1 - \frac{K - U}{H - U}\right) \cdot 100\% \quad (4-1)$$

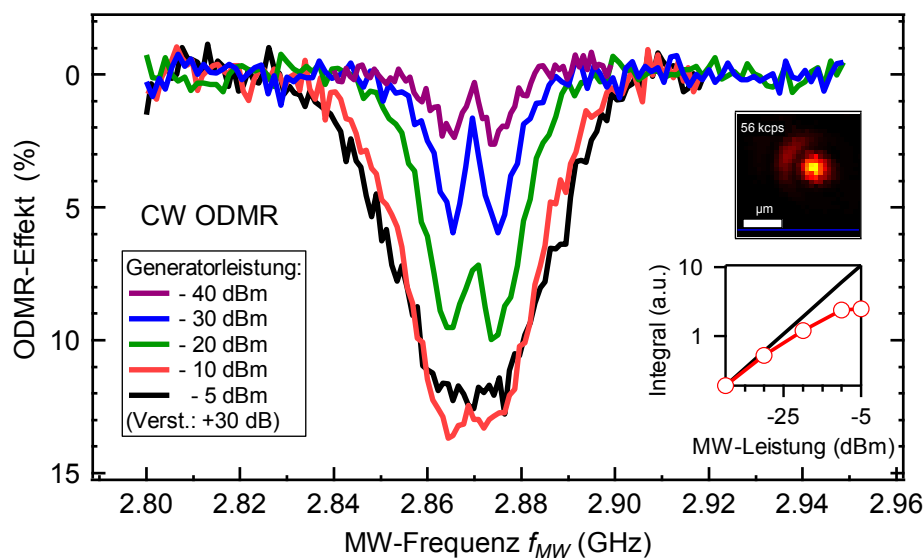
Die in Abb. 4.8 abgebildete ODMR Effizienz von 2% ist sehr niedrig und kann nur an Nanodiamanten innerhalb sinnvoller Zeit detektiert werden, da ihre absolute Fluoreszenz teilweise bei 500 kcps liegt.

#### 4.1.5.4 Kalibrierung

Es wurde in diesem Zusammenhang auch betrachtet, ob sich die MW-Generatoren (APSINs) identisch verhalten bzw. dieselbe Leistung und Frequenz liefern (siehe Abb. 4.8 (A)). Dies ist relevant, da sie im gepulsten Modus und insbesondere für DEER aufeinander abgestimmt sein müssen. Im Anwendungsfall des CW-Betriebs sind die beiden Generatoren ununterscheidbar bzw. austauschbar. Beide zeigten in Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  ein ODMR-Signal bei 2.875 GHz mit 30 MHz FWHM, wobei letztere sehr stark von der Mikrowellenleistung und der Anzahl der  $NV^-$ -Zentren abhängt.

#### 4.1.5.5 Messung

Der ODMR-Effekt zeigt mit der steigenden Mikrowellenleistung eine immer stärker werdende homogene Verbreiterung (siehe Abb. 4.9). Gleichzeitige erhöht sich auch die Effektstärke nahezu linear mit der steigenden MW-Leistung, allerdings werden die Leistungsverluste mit der steigenden MW-Leistung immer größer. Es wurde ein ODMR-Effekt von bis zu 14% beobachtet. Auch die Erhöhung der Laserleistung führt zur homogenen Verbreiterung, verringert aber den Kontrast. Um zu zeigen, wie die Verbreiterung der einzelnen Signale bei bestimmter Leistung zu ihrer Überlappung führt, sind die Niveaus mit einem geringen Magnetfeld aufgespalten.

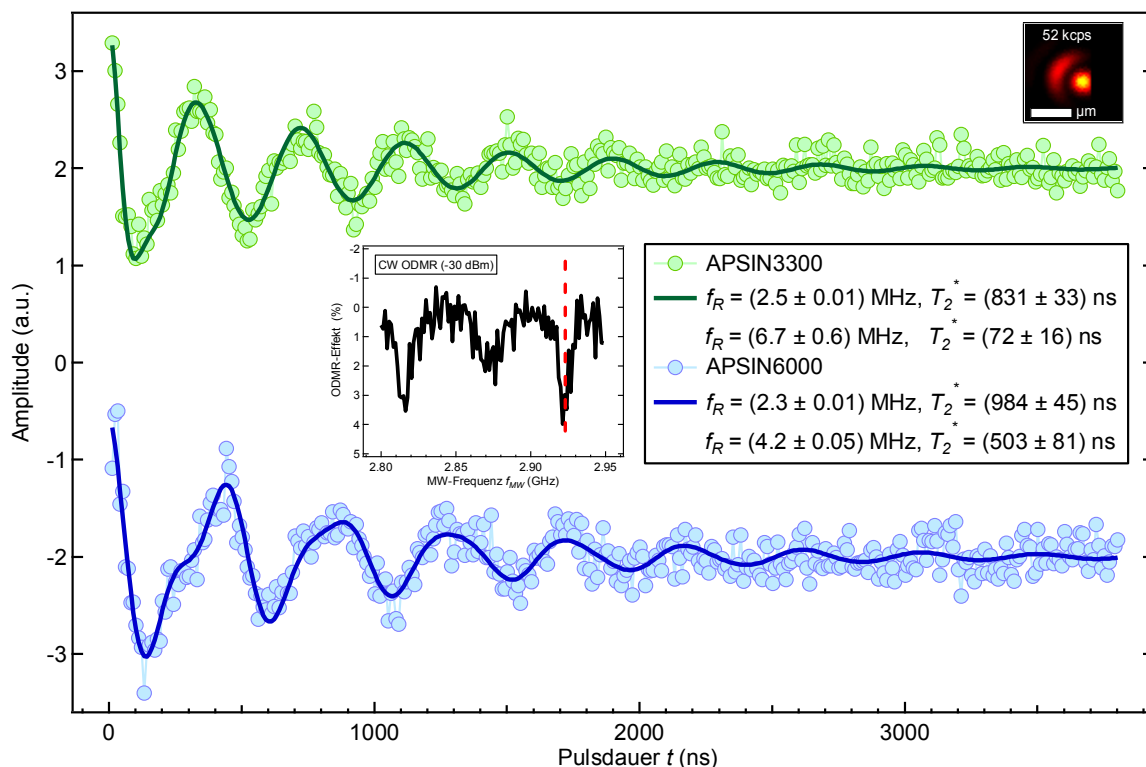


**Abb. 4.9** Abhängigkeit des ODMR-Effekts von der Mikrowellenleistung. Das Flächenintegral des Signals im Bereich 2.80 – 2.87 GHz zeigt, dass der Effekt bei -5 dBm tatsächlich stärker als bei -10 dBm ist. (CW ODMR am Nanodiamant mit multiplen  $NV^-$ -Zentren, Laser: 30 mW).

Die hier gezeigten Leistungs-Werte des Mikrowellengenerators dürfen nicht als absolut gesehen werden, denn ihre Effizienz hängt stark von der Qualität der Antenne und dem Abstand bis zum NV<sup>-</sup>-Zentrum ab. Der ODMR-Effekt müsste bei -5 dBm aufgrund höherer Leistung stärker sein als bei -10 dBm: Dafür spricht trotz niedrigerem Effekt auch die stärkere Signalverbreiterung bei -5 dBm. Hier ließ sich anscheinend die stärkste thermische Drift der Messreihe nicht vollständig korrigieren und es wurde auf zu hohen Untergrund normiert. Für die thermische Drift spricht das Flächenintegral des -5 dBm Signals, das trotz stärkerer Verbreiterung nur geringfügig größer als bei -10 dBm ist. Die Messung legt nahe, dass die energetischen Niveaus durch das Anlegen des äußeren Magnetfelds deutlich voneinander getrennt sein müssen, um einen Übergang selektiv pulsen zu können. Denn während die CW ODMR mit geringer Leistung gemessen wird, wird die gepulste Messung mit hoher Leistung im Bereich von 10 dBm durchgeführt, wodurch die Verbreiterung stärker wird und sich die im CW deutlich getrennten Signale, wie z.B. bei -30 dBm, im gepulsten Modus überlagern.

### 4.1.6 Rabi-Nutation

Für DEER-Experimente ist es notwendig mit beiden Generatoren Pulse definierter Länge und mit identischer Leistung auszuführen, da man unter Umständen die einzustellende RF-Leistung ausgehend von der MW-Leistung abschätzen muss.



**Abb. 4.10** Vergleich der Leistung der MW-Generatoren (APSINs) bei identischen Einstellungen durch eine Aufnahme der Rabi-Oszillation eines Vielfachzentrums und Bestimmung der Rabi-Frequenz  $f_R$ . Gemessen bei 2.922 GHz mit einer MW-Leistung von -13 dBm. Die Parameter der Hauptoszillation sind vor dem Farbbalken angegeben. Parameter der Nebenzillation sind jeweils darunter angegeben.

Da die *pin-switches* die Pulslänge und die Generatoren nur die Frequenz bzw. Leistung bestimmen, wurde kontrolliert, ob die mit beiden APSINs bei identischen Einstellungen aufgenommenen Rabi-Nutationen eine identische Rabi-Frequenz  $f_R$  aufweisen bzw. bei welcher Einstellung identische Leistung geliefert wird. Es wurde erwartet, dass beide Oszillationen identische  $T_2^*$  haben und sich beide als exponentiell abklingende Sinus-Kurven mit fast identischer Frequenz entsprechend der Gl. (3-21) beschreiben lassen (siehe Abb. 4.10). Dazu wurde die Rabi-Pulssequenz an dem  $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  Übergang (2.922 GHz) mit beiden Generatoren nacheinander mit identischer niedriger Leistung von -30 dBm aufgenommen, um eine Sättigung des Verstärkers auszuschließen.

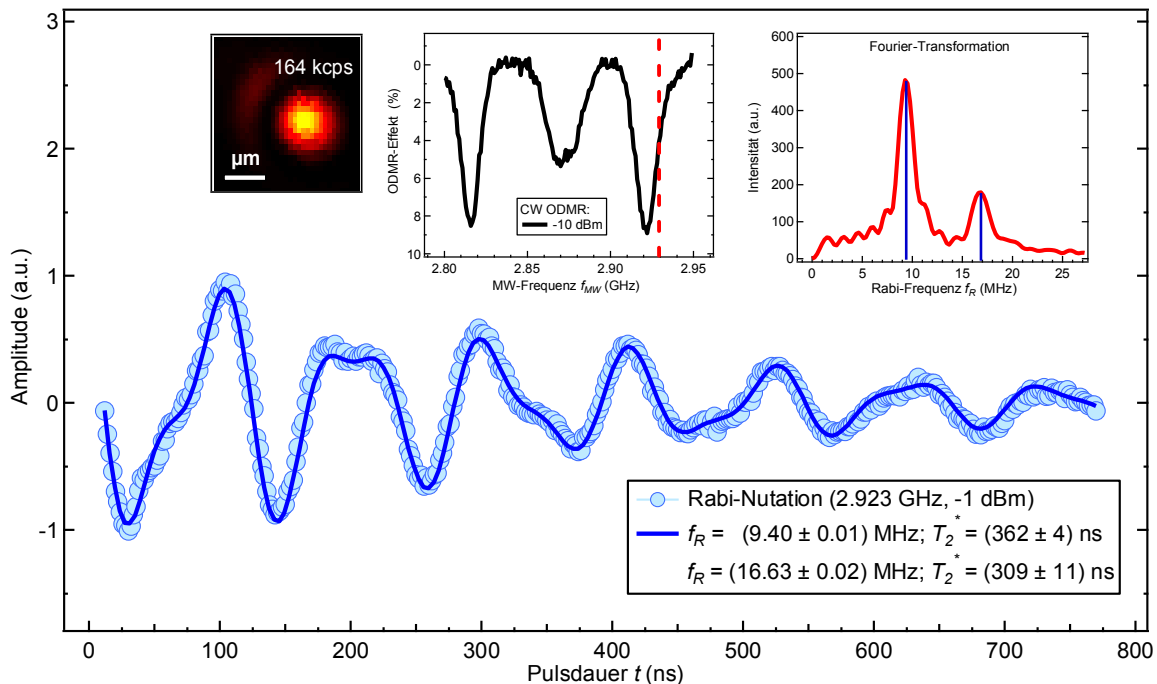
Die Rabi-Oszillationen sahen unterschiedlich aus, wichen von der Sinus-Form ab und hatten eine erkennbare ‘‘Schulter‘‘ innerhalb der ersten Schwingung. Der Verlauf der aufgenommenen Graphen ließ sich nur durch die Überlagerung der Hauptoszillation mit einer zweiten schnelleren Oszillation mit einer kürzeren  $T_2^*$  erklären. Die Hauptoszillationen besaßen wie erwartet sehr ähnliche Rabi-Frequenzen  $f_R$  und Zeitkonstanten  $T_2^*$ :  $(2.54 \pm 0.01)$  MHz und  $(831 \pm 33)$  ns mit APSIN3300 bzw.  $(2.26 \pm 0.01)$  MHz und  $(984 \pm 45)$  ns mit APSIN6000. Die bestimmten  $T_2^*$  Zeitkonstanten waren in der Größenordnung von einer Mikrosekunde, was für diese Charge von Nanodiamanten typisch war [32]. Da die Rabi-Frequenz mit der Wurzel der Mikrowellenleistung skaliert (siehe Gl. (3-11)), unterschieden sich die Generatorleistungen um den Faktor 1.26. Dies entspricht in der Mikrowellentechnik der Leistungsdifferenz von 1 dB. Der APSIN6000 musste also immer 1 dB höher als APSIN3300 eingestellt werden, um dieselbe Leistung zu liefern.

Die Parameter der Nebenoszillationen ließen sich nur mit größeren Fehlern bestimmen, weil sowohl ihre Amplituden als auch Zeitkonstanten kleiner waren, sodass nur wenige Schwingungen beobachtet und gefittet werden konnten. Ihre Parameter waren:  $(6.73 \pm 0.64)$  MHz und  $(72 \pm 16)$  ns mit APSIN3300 bzw.  $(4.21 \pm 0.05)$  MHz und  $(503 \pm 81)$  ns für APSIN6000. Die Ursache für die sich um Größenordnung unterscheidenden  $T_2^*$  Zeitkonstanten war die zu niedrige Statistik: Bei APSIN3300 (grüne Kurve) ist erkennbar, dass die sekundäre Oszillation kaum berücksichtigt wurde. Im Vergleich zu den Hauptoszillationen, waren die Nebenoszillationen um den Faktor 1.86 bzw. 2.64 schneller.

Die Rabi-Messung wurde an mehreren Nanodiamanten mit identischem Ergebnis wiederholt: Es war stets eine zweite Oszillation da. Anschließend wurde eine sehr lange Messung absichtlich etwas offresonant durchgeführt (siehe Abb. 4.11). Diese zeigte mit einer sehr guten Statistik, dass die  $T_2^*$  Zeitkonstanten beider Oszillationen in Wirklichkeit nahezu identisch sind und sich die Amplituden sehr genau wie 2:1 verhalten (diesmal war allerdings genau umgekehrt die Hauptoszillation mit der größeren Amplitude die langsamere). Auch die Fourier-Analyse lieferte eindeutig zwei Frequenzen:  $(9.40 \pm 0.01)$  MHz und  $(16.63 \pm 0.02)$  MHz, die aber im Verhältnis von 1:1.77 zueinander standen. Die Fourier-Analyse zeigte, dass der Fit für zwei Oszillationen die Situation recht genau beschrieb. Allerdings lässt die genaue Betrachtung der gemessenen Rabi-Oszillation für  $t < 100$  ns erkennen, dass der Graph in diesem Bereich zwei ‘‘Schultern‘‘ hat, was auf noch eine sehr kurze Oszillation hindeutet. Der Graphverlauf lässt sich dadurch erklären, dass hier gleichzeitig ein Ensemble aus  $NV^-$ -Zentren angesteuert wurde, von denen einige gruppenweise unterschiedliche Larmor-Frequenzen aufwiesen.

Etwas vorgreifend muss festgestellt werden, dass eine Rabi-Messung mit zwei sich deutlich hervorhebenden Hauptfrequenzen ausschließlich bei Nanodiamanten, und zwar bei allen, beobachtet wurde. Selbst bei einer sehr dichten Oberflächenimplantation (hergestellte künstliche  $NV^-$ -Zentren) mit abgeschätzten 20  $NV^-$ -Zentren im Fokus, wurde nur eine einzige synchrone Oszillation des Spin-Ensembles detektiert (siehe Abb. 5.27). Bei den Zentren

tiefer im Volumen wurde dagegen nur 3 – 4 mal eine Viertelschwingung der zweiten Oszillation gemessen.

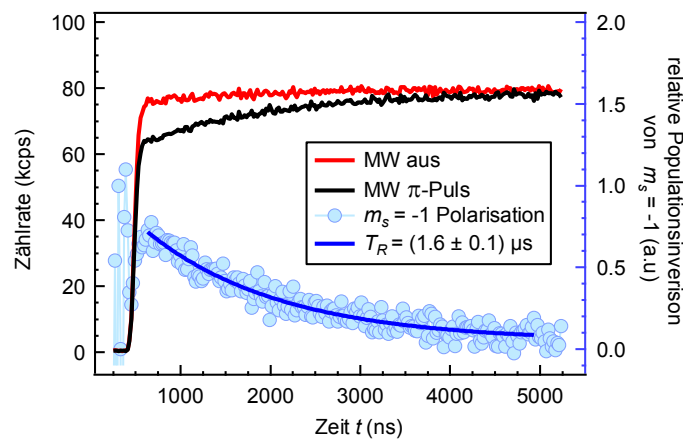


**Abb. 4.11** Anregung der Rabi-Oszillation eines Spin-Ensembles durch die Messung eines Nanodiamanten mit multiplen NV<sup>-</sup>-Zentren. Es wurde leicht offresonant gepulst, um eine höhere Rotationsfrequenz bei niedriger Leistung zu erreichen, da die Anzahl der messbaren Oszillationen durch die  $T_2^*$  beschränkt war. Die Parameter der Hauptoszillation sind vor dem Farbbalken angegeben.

Da zum Zeitpunkt dieser Messungen Nanodiamanten die einzigen verfügbaren Quelle von NV<sup>-</sup>-Zentren waren, wurden damit auch die ersten Pulsexperimente durchgeführt. Es wurde immer der Nanodiamant mit möglichst kleiner Amplitude der Nebenfrequenz ausgewählt, bei der die Oszillation bereits in der ersten Viertelschwingung der Hauptoszillation klar erkennbar abgeklungen war (siehe Abb. 4.10, grüne Kurve).

### 4.1.7 Laser-Repolarisation

Die Nanodiamanten mit multiplen NV<sup>-</sup>-Zentren lieferten selbst bei sehr niedriger Laserleistung hohe Fluoreszenzraten. Es konnte dadurch eine sehr lange laserinduzierte Repolarisation mit einer Zeitkonstante  $T_R$  von 1.6  $\mu\text{s}$  aufgenommen werden (siehe Abb. 4.12). Dieses Experiment, mit dem die Polarisationsdauer mit dem Laser vor dem  $\pi$ -Puls und die Zähldauer nach dem  $\pi$ -Puls bestimmt wurde, wird intern als *double risetime* bezeichnet (da technisch doppelt so lang wie die Laser *risetime*). Die blaue Kurve zeigt den Zerfall der Besetzungsinversion durch die Laserbestrahlung. Die normierte Differenz der roten und schwarzen Kurve entspricht der Größe des ODMR-Effekts im gepulsten Modus. Während des Zählpulses wird die blaue Kurve über den gewählten Zeitraum integriert. Je länger man zählt, desto kleiner wird der bestimmte ODMR-Effekt prozentual. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird dagegen mit der höheren Zähldauer besser.



**Abb. 4.12** Bestimmung der für die Pulssequenzen relevanten von der Laserleistung abhängigen Zähldauer durch die Messung der laserinduzierten Repolarisation. Die Repolarisation dauerte relativ lang, da mit nur 10 mW Laserleistung polarisiert wurde. Es wurde gepulst mit 6 dBm.

Um unterschiedliche Proben an derselben Messanordnung bzw. unterschiedliche ODMR-Messanordnungen anhand einer Referenzprobe durch die Messung der Stärke des ODMR-Effekts vergleichen zu können, müssen deshalb mehrere Parameter berücksichtigt werden. Die Stärke des ODMR-Effekts muss durch das Integrieren der Fläche des normierten Signals im CW-ODMR-Modus bestimmt werden, da in diesem Modus ohne jegliche Voraussetzungen per Definition in jedem Zählintervall gleichzeitig mit dem Laser (bekannter Flächenleistungsdichte und aktueller Leistung) und der Mikrowelle (mit bekannter Ausgangsleistung) bestrahlt wird. Zusätzlich muss mit der im CW-Experiment verwendeten MW-Leistung eine Rabi-Nutation, also ein gepulstes Experiment, aufgenommen werden, um aus der Oszillationsfrequenz die effektiv angekommene MW-Leistung zu bestimmen.

#### 4.1.8 Hahn-Echo und Spin-Gitter-Relaxation

An demselben Nanodiamanten wie in der Abb. 4.10 wurden ein Hahn-Echo und die Spin-Gitter-Relaxation gemessen. Die Spin-Gitter-Relaxation (siehe Abb. 4.13) hatte die charakteristische  $T_1$  Zeitkonstante von  $6.9 \mu\text{s}$ , was etwas zu kurz war: Es wurde an der derselben Charge der Nanodiamanten ein bis zu  $156 \mu\text{s}$  langes  $T_1$  als zu niedrig bezeichnet [32]. Da die Betrachtung die Laser *risetime* ein Ein-Aus-Verhältnis der Intensität von 45:1 lieferte (siehe Abb. 4.5), wurde hier während der  $T_1$  Messung höchstwahrscheinlich der Laser nicht vollständig abgeschaltet und deshalb die Polarisation ständig mit geringer Rate erneuert. Deswegen wurde später der zweite akustooptische Modulator (AOM) verbaut und wirklich getestet, dass er komplett zugeht. Die zu kurze  $T_1$  Zeitkonstante würde die  $T_2$  Messung verfälschen und wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Die aus dem Hahn-Echo bestimmte Zeitkonstante  $T_2$  betrug  $925 \text{ ns}$  (siehe Abb. 4.14). Der Vergleich von  $T_2^*$  und  $T_2$  zeigt, dass die Größenordnung passt und innerhalb der Statistik die Bedingung  $T_1 \gg T_2 \geq T_2^*$  mit  $6.9 \mu\text{s} \gg 925 \text{ ns} \geq 831\text{-}934 \text{ ns}$  erfüllt ist.

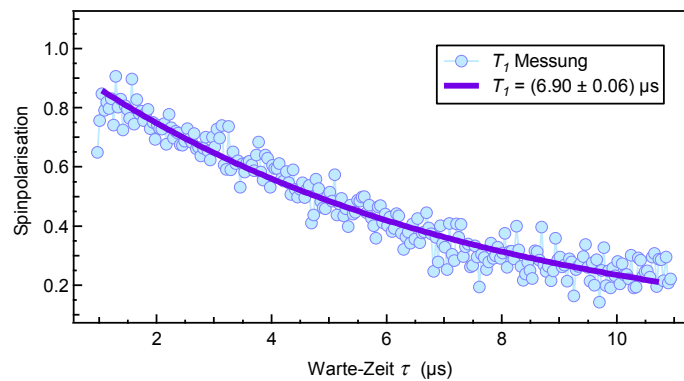


Abb. 4.13 Spin-Gitter-Relaxation am Nanodiamanten aus Abb. 4.10.

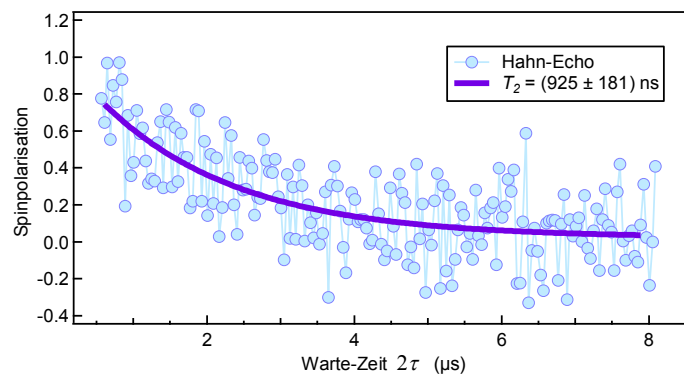


Abb. 4.14 Hahn-Echo am Nanodiamanten aus Abb. 4.10.

### 4.1.9 Zusammenfassung

Die Nanodiamanten zeigten ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, waren leicht auffindbar und relativ simpel präparierbar. Die Beschichtung mit dem Spincoater war effektiv genug, um die Nanodiamanten, klar voneinander getrennt, auf dem Substrat gleichmäßig zu verteilen. Durch die Fluoreszenzmessung an Nanodiamanten konnten die optischen Pfade der Anregung und Detektion lateral konfokal einjustiert werden. Die effektive Leistung der Generatoren wurde abgeglichen. Fast alle Nanodiamanten enthielten multiple  $NV^-$ -Zentren oder lagen in Cluster-Form vor, sodass die Korrelationsmessungen kaum Anzeichen von Antibunching zeigten, es wurde aber immer *afterglowing* beobachtet. Es wurden erfolgreich CW ODMR, Rabi-Nutation, Spinrepolarisation, Spin-Gitter-Relaxation und ein Hahn-Echo beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die durchgeführten Pulssequenzen richtig programmiert und von den Geräten korrekt ausgeführt wurden. Ein  $6.9 \mu\text{s}$  kurzes  $T_1$  machte es erforderlich später einen zweiten AOM einzubauen.

### 4.2 Untersuchung von NV<sup>-</sup>-Zentren im HPHT-Kristall

Das finale Ziel der Arbeit war die Messung der Kopplung zwischen den künstlich erzeugten, oberflächennahen NV<sup>-</sup>-Zentren und einem optisch nicht detektierbaren "Dunkelspin". Vor der Oberflächenimplantation, die eine eigene Problematik mitbringt, sollten erstmal die Volumenproben mit garantiert vorhandenen NV<sup>-</sup>-Zentren untersucht werden, um zu sehen, wie gut die Detektion gelingt. Die wichtigsten Unterschiede zu der Nanodiamant-Messung waren: Das Ölimmersionsobjektiv wurde nun gegen das 60X Luftobjektiv getauscht, es wurde im Volumen gemessen, die Fluoreszenzintensität war deutlich verringert und es wurde das Setup 2 verwendet.

Bei der Probe EL6 handelte es sich um eine Typ Ib HPHT 4.5×4.5×0.65 mm Platte (*element6*) mit beidseitig polierten {100}-Flächen. Der Stickstoff- und Borgehalt betrug jeweils laut Hersteller [N] < 200 ppm bzw. [B] < 0.1 ppm. Die Fluoreszenz wurde mit dem x60 Luftobjektiv gemessen. Es wurde ab jetzt Setup 2 mit 2 AOMs und dem 500mW Laser aber noch ohne Kryostat verwendet.

Diese Probe wurde vor der Fluoreszenz-Messung in Säure gereinigt. Es handelte sich um eine Standardprozedur, der alle Diamanten unterzogen wurden. Alle Diamantplatten wurden mit oxidierenden Säuren behandelt, um die Verunreinigungen zu entfernen und sie mit Sauerstoff zu terminieren (O-Terminierung), damit der Anteil an oberflächennahen NV<sup>-</sup>-Zentren steigt [75]. Der Diamant wurde dafür 6 Stunden lang in einer Mischung aus Schwefelsäure (95-97%, Grüssing GmbH), Perchlorsäure (70%, ACROS ORGANICS) und Salpetersäure (65%, Grüssing GmbH) bei (359 ± 2) °C in einem 300 W Heizpilz unter Rückfluss ausgekocht [76].

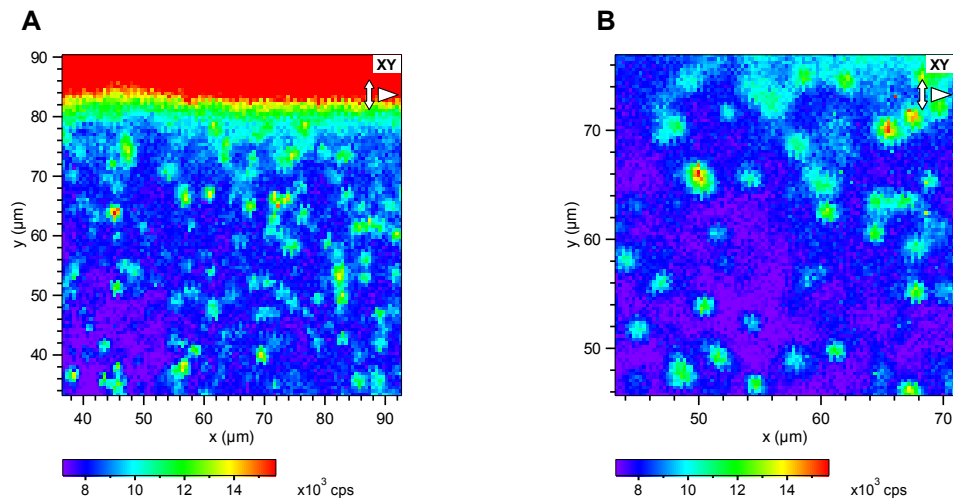
EL6 sollte hinreichend viele eigene NV<sup>-</sup>-Zentren im Volumen enthalten, um damit erste Experimente an verifizierten Einzelzentren durchzuführen. Die Anzahl der NV<sup>-</sup>-Zentren hängt allerdings sehr stark von der Produkt-Charge ab. EL6 hatte untypisch wenige NV<sup>-</sup>-Zentren, was sich für die Messung als günstig herausstellte.

#### 4.2.1 NV<sup>-</sup>-Zentren im HPHT-Kristall

Im ersten Schritt der Messung sollte an dieser Probe festgestellt werden, ob und wie sich die Oberfläche auffinden lässt. Genau dieser Aspekt erwies sich aber als unkritisch, denn die NV<sup>-</sup>-Zentren waren überall, allerdings sehr nah zueinander und ausgehend von der hohen Intensität überwiegend als Cluster (siehe Abb. 4.15). Es reichte das Mikroskopobjektiv bis zum ersten Anstieg der Fluoreszenz entlang der Z-Achse anzunähern und anschließend an 3 – 4 zufälligen Stellen im Scanfenster zu prüfen, ob das erste Fluoreszenzsignal überall in derselben Tiefe anfängt. Diese Tiefe wurde anschließend als "Oberfläche" bezeichnet. Gelegentlich wurden während des Flächenscans auch ausbleichende Staubkörner beobachtet, die man zum bestätigen der Oberflächenlage nutzen könnte. Nachdem die Lage der Oberfläche verifiziert wurde, wurde in der Rückreflexionsgeometrie durch eine Projektion des Lasers auf ein Blatt Papier betrachtet, wie groß der Durchmesser des reflektierten Laserstrahls vor der auf das Pinhole fokussierenden Linse ist. Der Gedanke dabei war, dass das Fokussieren des Mikroskopobjektivs an die Probe durch das manuelle Annähern mit den Mikrometerschrauben und gleichzeitiges Betrachten der detektierten Zählrate nicht immer gelingen würde, denn bei sehr sauberen oder nur lokal implantierten Proben würden mit hoher Wahrscheinlichkeit

## 4 Grundlegende Messungen am NV<sup>-</sup>-Zentrum

keine NV<sup>-</sup>-Zentren beim Annähern im Fokus sein. Es gäbe somit keinen Anstieg der Zählrate an der Oberfläche und nichts zum Detektieren. Die Laserreflexion dagegen gab es bei jeder Diamantplatte mit polierter Oberfläche.



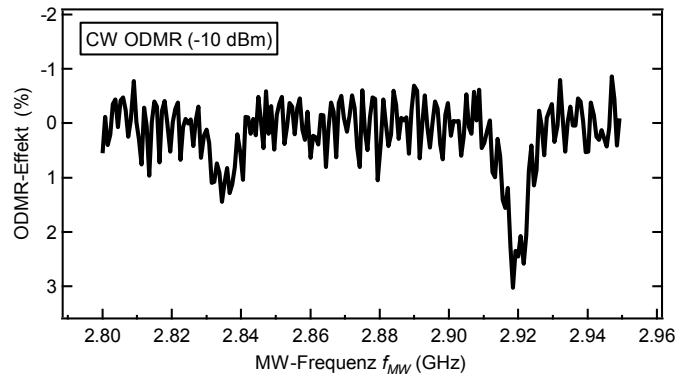
**Abb. 4.15** Fluoreszenz-Flächenscans am EL6. **(A)** Oberflächennähe, anliegende Antenne als starke Fluoreszenz oben im Bild, oberhalb von 80  $\mu\text{m}$  auf der Y-Achse. **(B)** Tiefe von 5  $\mu\text{m}$ .

Mehrfache Versuche zeigten empirisch, dass das manuelle Fokussieren des Mikroskops an die Oberfläche mittels der Rückreflexion mit einer Genauigkeit von  $\pm 15 \mu\text{m}$  gelang. Die Methode war ausreichend effektiv, da der Z-Piezoaktor einen Weg von 80  $\mu\text{m}$  (dementsprechend  $\pm 40 \mu\text{m}$  in der mittleren Stellung) besaß und die Abweichung der manuellen Einstellung ausgleichen konnte. Die Bestimmung der Oberfläche ist an die Z-Auflösung mit  $\text{FWHM}_z$  von 6  $\mu\text{m}$  gebunden. Die Genauigkeit lässt sich steigern, ist allerdings durch die Photonstatistik und die Stellgenauigkeit des Z-Piezos begrenzt. Zusätzlich braucht man stets ein Modell der Probe: Hier speziell erfolgte die Bestimmung der Oberfläche unter der Annahme, dass die Verteilung in NV<sup>-</sup>-Zentren im Volumen annähernd homogen ist.

### 4.2.2 CW ODMR

Es wurde von einem repräsentativen NV<sup>-</sup>-Cluster ein CW ODMR aufgenommen (siehe Abb. 4.16). Die ODMR-Übergänge wurden dabei durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes um 90 MHz voneinander getrennt, um jegliche Beeinflussung im Pulsbetrieb auszuschließen.

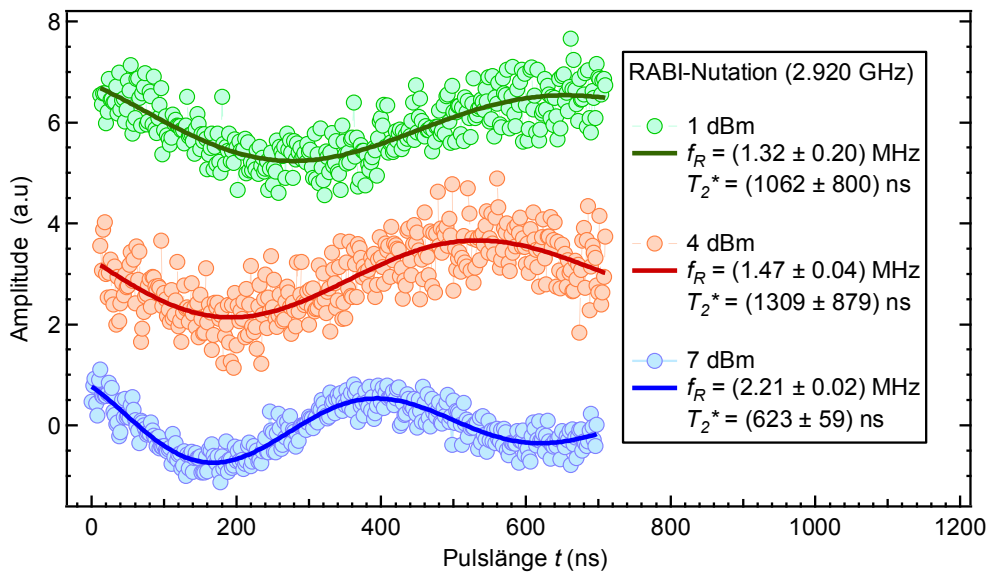
Der beobachtete ODMR-Effekt war zwar niedriger als bei den Nanodiamanten, hatte aber nicht unbedingt etwas mit der Probe zu tun, da die Effektgröße sowohl von der Mikrowellenleistung als auch von dem Abstand des Zentrums zur Antenne und auch von der Orientierung der NV-Achse, bezogen auf die Antenne und das äußere Magnetfeld, abhängt. Da Ergebnis war, dass sich trotz der deutlich niedrigeren Fluoreszenzrate immer noch ein ODMR-Effekt messen ließ. Der bei -10 dBm gemessene ODMR-Effekt war mit 3% zwar niedrig, aber erfahrungsgemäß ausreichend, um damit weiter zu messen.



**Abb. 4.16** CW ODMR an einem Cluster ca. 20  $\mu\text{m}$  unter der Oberfläche von EL6. Energieniveaus sind durch äußeres Magnetfeld aufgespalten. Die leichte Asymmetrie könnte durch die Frequenzabhängigkeit der effektiven Mikrowellenleistung oder andere Effekte verursacht sein, da kein Einzelzentrum vorlag.

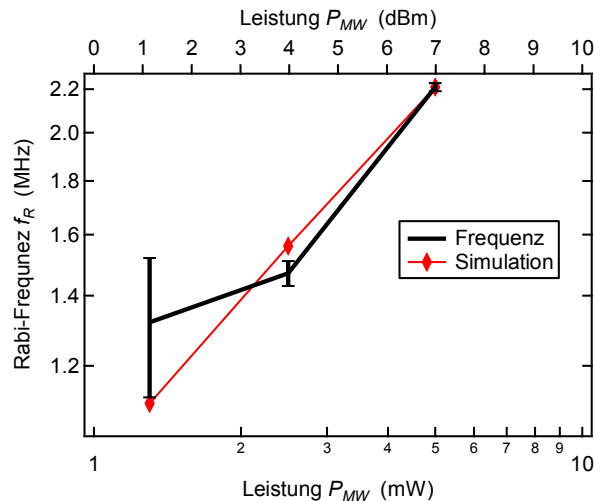
### 4.2.3 Rabi-Nutation

Um zu kontrollieren, ob bei der Messung der Rabi-Nutation am NV<sup>-</sup>-Cluster im Diamantkristall auch eine Problematik mit einer sekundären Oszillation besteht, wurde anschließend an dem oben betrachteten Cluster die Rabi-Nutation bei 2.920 GHz hochaufgelöst leistungsabhängig aufgenommen (siehe Abb. 4.17). Dabei wurde stets nur eine einzige Oszillation beobachtet. Die gemessene Schwingungsfrequenz war eindeutig abhängig von der Mikrowellenleistung  $P_{MW}$ , korrelierte aber nicht ganz mit der erwarteten Leistungsveränderung von 3 dB. Unter der Berücksichtigung der Proportionalität: +3 dB entspricht dem Faktor 2 und  $f_R \sim \sqrt{P_{MW}}$ , müsste die Frequenz mit  $\sqrt{2}$  skalieren.



**Abb. 4.17** Leistungsabhängige Rabi-Nutationsfrequenz  $f_R$  am Einzelzentrum ca. 20  $\mu\text{m}$  unter der Oberfläche von EL6 aus Abb. 4.16. Bei dem Einzelzentrum war keine sekundäre Oszillation erkennbar.  $T_2^*$  ist am Genauesten bestimmt für die Messung mit 7 dBm, da eine bessere Statistik und mehr Schwingungen vorliegen.

## 4 Grundlegende Messungen am NV<sup>-</sup>-Zentrum

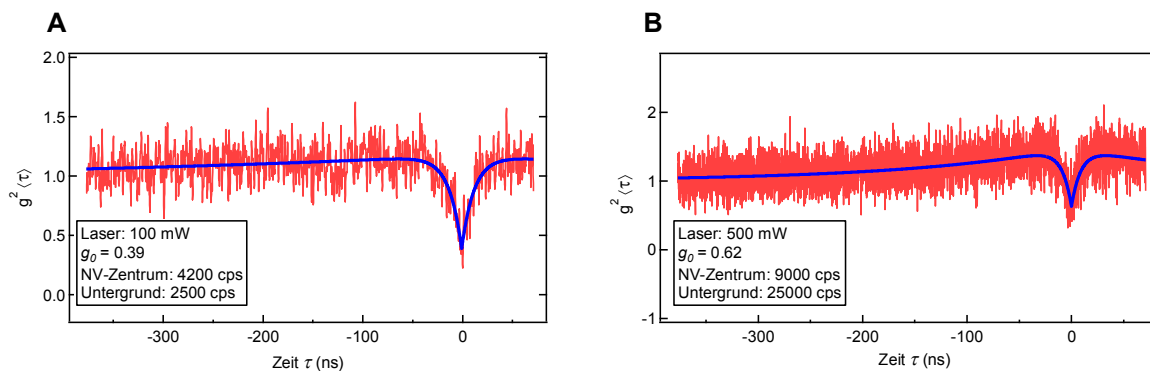


**Abb. 4.18** Abhängigkeit der Rabi-Frequenz  $f_R$  von der Mikrowellenleistung. Man beachte, dass die Frequenz und die Leistung logarithmisch aufgetragen sind.

Ausgehend davon, dass die bei 7 dBm durchgeführte Messung schon wegen der beobachteten drei  $\pi$ -Schwingungen statistisch den größten Aussagewert besaß, wurde die zu erwartende Oszillationsfrequenz auf 1 dBm extrapoliert (siehe Abb. 4.18). Die Ursache für eine so große Ungenauigkeit bei 1 dBm ist, dass bei sehr wenigen aufgenommenen Schwingungen der Fit mit einem dementsprechend hohen Fehler behaftet ist. Das  $T_2^*$  der Oszillation bei 7 dBm, der genaueste Wert der Messreihe, war mit 623 ns immer noch zu kurz für NV<sup>-</sup>-Zentren im Diamantvolumen.

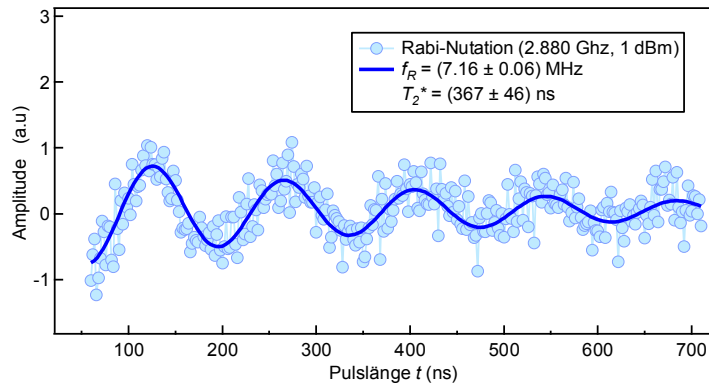
### 4.2.4 Autokorrelationsfunktion

Durch die Messung der Autokorrelationsfunktion mit  $g_0 < 0.5$  an einem vermuteten NV<sup>-</sup>-Einzelzentrum im Volumendiamant sollte die korrekte Funktionsweise der Korrelator-Messanordnung gezeigt werden. Es wurden an demselben NV<sup>-</sup>-Zentrum leistungsabhängig  $g_0 = 0.39$  (100 mW) und  $g_0 = 0.62$  (500 mW) beobachtet (siehe Abb. 4.19).



**Abb. 4.19** Autokorrelationsfunktion an demselben NV<sup>-</sup>-Einzelzentrum bei unterschiedlicher Laserleistung: **(A)** bei 100 mW (4% Konfig.). **(B)** bei 500 mW (4% Konfig.). Durch einen entsprechenden Sperrfilter wurde das *afterglow* unterdrückt.

Es gab durchaus hinreichend viele Einzelzentren im Volumen von EL6, nur befanden sie sich teilweise zu nah beieinander. Das betrachtete NV<sup>-</sup>-Zentrum wurde bei der Laserleistung von 500 mW wahrscheinlich von einem oder mehreren benachbarten Zentren "überstrahlt". Denn bei  $0.5 < g_0 < 0.7$  kann berechnet werden, dass 2 – 3 NV<sup>-</sup>-Zentren gleichzeitig gemessen wurden [77]. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Analyse (Faltung aus Anregung und Detektion) im Volumendiamant leistungsabhängig ist. Das NV<sup>-</sup>-Zentrum aus Abb. 4.19 (A) müsste in (B) gesättigt sein, aber die Nachbarn tragen stärker bei 500 mW bei. U.a. diese Messung spricht dafür, dass die mit dieser Messanordnung detektierte Fluoreszenzrate eines Einzelzentrums im Diamantkristall 2 – 6 kcps bei 200 mW beträgt.



**Abb. 4.20** Messung der Rabi-Nutation an einem Einzelzentrum von EL6 in Tiefe von mehreren  $\mu\text{m}$ . Gemessen bei 200 mW (4% Konfig.)

Von dem korrelierten NV<sup>-</sup>-Einzelzentrum wurde auch Rabi-Nutation bei 200 mW (4% Konfig.) aufgenommen, die ein  $T_2^*$  von 367 ns lieferte (siehe Abb. 4.20). Es war typisch für die NV<sup>-</sup>-Zentren der EL6 Probe ein  $T_2^*$  unter 1  $\mu\text{s}$  zu haben. Bei 200 mW wurde nur eine Oszillation beobachtet, d.h. die Beiträge der Nachbarn waren immer noch vernachlässigbar.

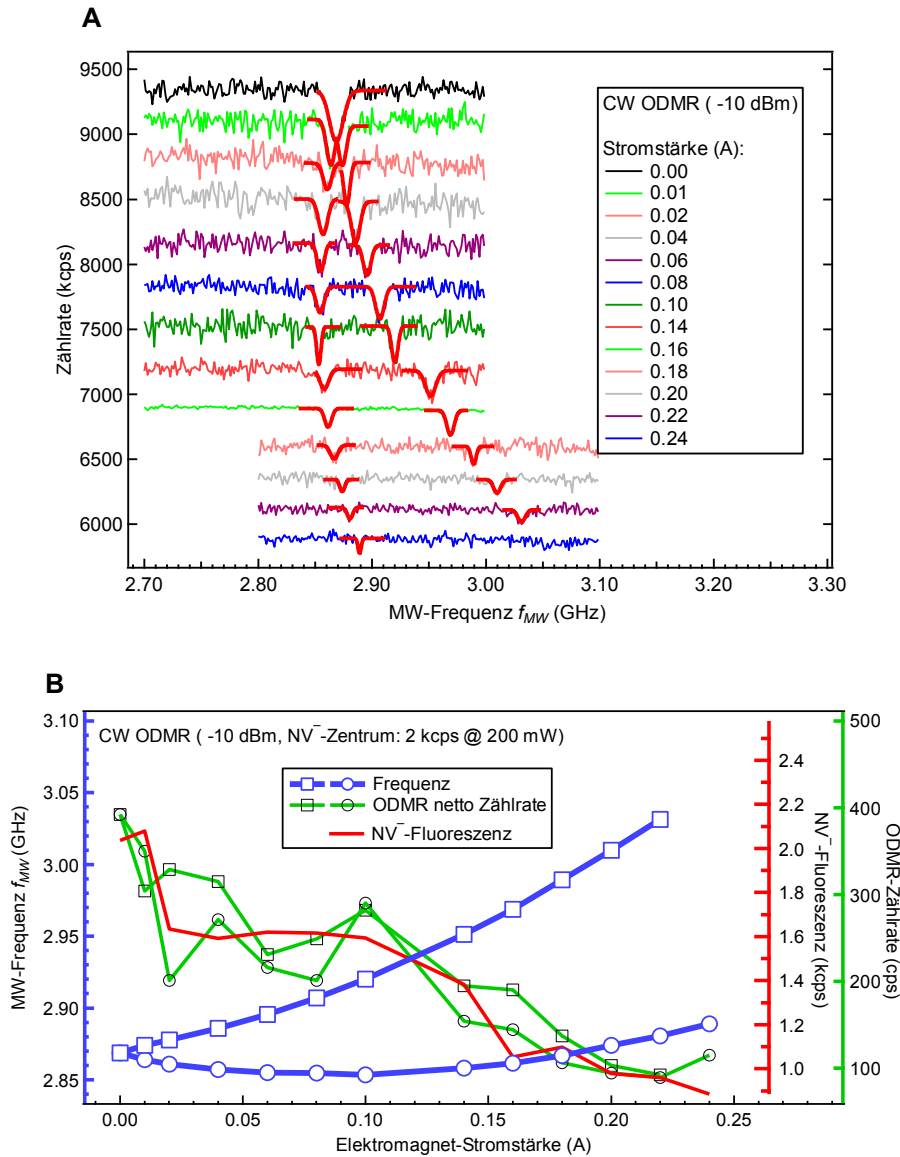
### 4.2.5 Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld

An einem NV<sup>-</sup>-Einzelzentrum im Volumen wurde auch getestet, wie das kontrollierbare Magnetfeld die Effizienz und Lage der ODMR-Signale beeinflusst (siehe Abb. 4.21). Die kontrollierbare Verschiebung der energetischen Lage der ODMR-Übergänge ist signifikant für die Kopplungsexperimente, da es für eine effektive Kopplung und auch für die Abschätzung der ankommenden MW-Leistung hilfreich ist, wenn die ODMR-Übergänge des NV<sup>-</sup>-Spin und die ESR-Übergänge des gekoppelten Dunkelspins möglichst in einem ähnlichen Frequenzbereich stattfinden (Frequenzdifferenz  $< 100$  MHz). Man beachte den Verlauf der Aufspaltung der Zustände in Abb. 6.18; das auf dem Hamiltonian basierende Modell beschreibt allerdings nur die Abhängigkeit des effektiv ankommenden Magnetfelds vom Winkel, ohne weitere Einflüsse der senkrechten Magnetfeldkomponente zu berücksichtigen.

Die Diamantplatte wurde für die Messung so positioniert, dass das Magnetfeld von einer Ecke der Probe zur anderen parallel zur durch das Mikroskopobjektiv beobachteten  $\{001\}$ -Fläche möglichst senkrecht durch die  $\{110\}$  oder  $\{-110\}$  Fläche verlief. Es wurde gemäß Abb. 6.18 und dem Hamiltonian Gl. (2-6) erwartet, dass nur die Stärke der Aufspal-

## 4 Grundlegende Messungen am NV<sup>-</sup>-Zentrum

Die Zustände  $| -1 \rangle$  und  $| +1 \rangle$  jedoch nicht die Form oder die Richtung vom effektiven Magnetfeld beeinflusst wird.



**Abb. 4.21** Abhängigkeit der Stärke und Lage des ODMR-Effekts von der Stromstärke des Elektromagnets. Die Messung erfolgte mit der Saitenantenne, deshalb hat das Rohsignal keine thermische Drift (4% Konfig.). Der Magnet wurde dabei aus seiner mittleren Stellung um das Objektiv seitlich um 1 cm verschoben eingebaut, die Höhe und relativer Abstand zur Probenoberfläche wurde beibehalten. **(A)** Roh-Signal der CW ODMR, konstante Y-Verschiebung zwischen zwei Messungen manuell erzwungen. **(B)** In Blau dargestellt ist die Resonanzfrequenz der ODMR-Linien, in Grün die Effizienz des ODMR-Effekts und in Rot die Fluoreszenzintensität des NV<sup>-</sup>-Zentrums.

Die beobachtete ODMR-Effektivität verringerte sich mit der steigenden Magnetfeldstärke und die Fluoreszenz sank auch. Auch bewegte sich die Larmor-Frequenz des  $|0\rangle \leftrightarrow | +1\rangle$  Übergangs ab 0.1 A wieder zur höheren Frequenz. Die Ursache dafür lässt sich mit dem Hamiltonian bei Einwirkung des äußeren Magnetfelds erklären:

$$H_{gs} = \hbar D_{gs} S_z^2 + g_e \mu_B SB = H_{gs}^z + H_{gs}^\perp \quad (4-2)$$

$$H_{gs}^z = hD_{gs}S_z^2 + g_e\mu_B S_z B_z \quad (4-3)$$

$$H_{gs}^\perp = g_e\mu_B (S_x B_x + S_y B_y) \quad (4-4)$$

Wie die Gl. (2-6) beschreibt dieser Hamiltonian die Energie des Spins im Grundzustand im äußeren Magnetfeld [50]. Er ist allerdings in die parallele, auf  $S_z$  projizierbare Komponente  $H_{gs}^z$  und in die senkrechte Komponente  $H_{gs}^\perp$  zerlegt. Deshalb entspricht bei  $B = 0$  die Achse der Nullfeldaufspaltung der NV-Achse. Ein hoher ODMR-Kontrast wird nur beobachtet, solange die Bedingung  $H_{gs,es}^z \gg H_{gs,es}^\perp$  erfüllt ist, denn dann ist es die NV-Achse, auf die der Spin projiziert wird. Ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, dann wird Hauptachse durch den Vektor des angelegten Magnetfeldes definiert und es findet das Mischen der Zustände, ausgedrückt durch den Hamiltonian in Gl. (4-4), statt. Zusätzlich muss mit steigender senkrechter Komponente des Magnetfelds  $B_\perp$  die Fluoreszenzrate insgesamt sinken, da die Spinzustände des Grundzustandes ( $gs$ ) und des angeregten Zustandes ( $es$ ) vermischt werden. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für strahlungsloses ISC und die Verringerung der Fluoreszenz auch ohne MW.

Um den Winkel  $\theta$  zwischen dem Vektor des Magnetfeldes und der NV-Achse zu bestimmen, ist es notwendig die Larmorfrequenz der beiden ODMR-Übergänge  $f_1$  und  $f_2$  kennen. Die übrigen Parameter wie die Nullfeldaufspaltung  $D = 2.875$  GHz und die Kristallspannung  $E \approx 0$  sind entweder bekannt oder können abgeschätzt werden [78], [79].

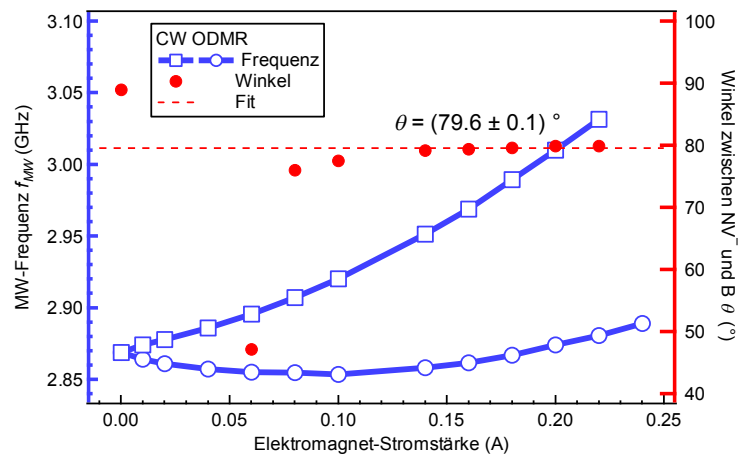
$$\Delta = \frac{7D^3 + 2(f_1 + f_2)(2(f_1^2 + f_2^2) - 5f_1f_2 - 9E^2) - 3D(f_1^2 + f_2^2 - f_1f_2 + 9E^2)}{9(f_1^2 + f_2^2 - f_1f_2 - D^2 - 3E^2)} \quad (4-5)$$

Es lässt sich abschätzen, dass die Nullfeldaufspaltung  $D$  viel höher als die Spannung im Kristall  $E$  ist, mit  $D \gg E$  gilt

$$\Delta \approx D \cos(2\theta) \quad (4-6)$$

$$\theta \approx \frac{1}{2} \arccos\left(\frac{\Delta}{D}\right) . \quad (4-7)$$

Der Winkel  $\theta$  zwischen dem Magnetfeld-Vektor und der NV-Achse konnte aus der Lage der Larmor-Frequenzen beider ODMR Signale bestimmt werden zu  $\theta = (79.6 \pm 0.1)^\circ$ . Die Werte unterhalb von 0.06 A waren allerdings für die Bestimmung des Winkels nicht geeignet: Es ließ sich kein  $\arccos$  für  $2\theta < -1$  berechnen (siehe Abb. 4.22). Das zur Bestimmung verwendete Modell beinhaltet einige Näherungen und war in dieser Messung für die schwachen Magnetfelder nicht geeignet.



**Abb. 4.22** Bestimmung des Winkels zwischen der NV-Achse und dem Vektor des Magnetfeldes. Für den linearen Fit ohne Steigung wurden nur die Werte oberhalb von 0.13 A benutzt.

Ausgehend von der radialsymmetrischen Verteilung des Magnetfeldes zwischen den Polschuhen des Elektromagnets wurde allerdings ein Winkel von ca.  $35.3^\circ$  für  $\{110\}$  oder  $90.0^\circ$  für  $\{-110\}$  erwartet, falls das Magnetfeld wie beabsichtigt parallel zur  $\{001\}$ -Fläche durch die Ecken der Probe verlief. Allerdings wäre im zweiten Fall, bei exakt senkrechter Ausrichtung des Magnetfeldes zur NV-Achse, kein Einfluss des Elektromagnets auf die energetische Lage der Zustände beobachtet worden, sondern nur einer Verringerung der Fluoreszenz durch das Mischen der Zustände mit dem steigenden Magnetfeld. Eine mögliche Erklärung der Abweichung wäre, dass durch die minimale Asymmetrie der Polschuhe ein inhomogenes, leicht verkipptes Magnetfeld erzeugt wurde, dessen Feldlinien die Probe nicht genau trafen. Auch eine kaum erkennbare Neigung des gesamten Elektromagnets bzw. der Probe oder eine nicht zentral zwischen den Polschuhen positionierte Probe würden zu dieser Abweichung führen.

### 4.2.6 Zusammenfassung

Durch die Betrachtung von EL6 als Kalibrierungsprobe wurde über erfolgreiche Korrelationsmessungen festgestellt, dass das neue Setup instande ist, einzelne NV-Zentren zu detektieren und zu verifizieren. Die Messung der Rabi-Oszillation zeigte keine sekundäre Oszillation. Die probenspezifische Obergrenze der  $T_2^*$  Zeitkonstante war  $1 \mu\text{s}$ . Das manuelle Auffinden der Oberfläche der Diamantplatte über die Rückreflexion des Lasers erwies sich als relativ genau: Nach der manuellen Einstellung musste die Lage der Oberfläche nur im Bereich von  $\pm 15 \mu\text{m}$  mit dem Z-Piezo nachkorrigiert werden. Die "Staubkorn-Methode" hat sich zum nochmaligen bestätigen der Oberfläche bewährt. Es sollte deshalb möglich sein, fluoreszierende Farbstoffe als Oberflächenmarker bei sauberen Diamantplatten zu verwenden. Durch Messung der Magnetfeldabhängigkeit an einer zufälligen NV-Achse im ausgerichteten Diamant hat sich gezeigt, dass die Platten-Proben vermessen und zumindest für eine NV-Achse möglichst genau parallel zum Feld des Elektromagnets ausgerichtet sein müssen, sonst werden die Zuständen durch die senkrechte Komponente des Magnetfelds gemischt und sowohl der ODMR-Effekt als auch die Fluoreszenz beträchtlich verringert.

## 5 Herstellung und Charakterisierung oberflächennaher Zentren

### 5.1 Untersuchung oberflächennaher NV<sup>-</sup>-Zentren

Nachdem die kommerzielle Probe EL6 betrachtet wurde und festgestellt wurde, dass die Messanordnung empfindlich genug ist, um die einzelnen NV<sup>-</sup>-Zentren im Diamantvolumen zu detektieren, sollten im nächsten Schritt hoch- und höchstreine Proben ausschließlich mit in Oberflächennähe implantierten NV<sup>-</sup>-Zentren untersucht werden, die aufgrund der typischen Implantationsenergie im einstelligen Nanometer-Bereich unter der Oberfläche entstanden sein sollten. Solche Probenart sollte auch für die Oberflächenkopplung mit "Dunkelspins" verwendet werden. Die Messung erfolgte bei identischer Konfiguration des Setups 2 wie bei EL6.

Bei der Probe DS1 handelte es sich um eine Typ IIa SC 4×4×0.5 mm Platte (*element6*) (engl.: *single crystal*) mit beidseitig polierten {100}-Flächen. Der Stickstoff- und Borgehalt betrug jeweils [N] < 1 ppm bzw. [B] < 0.05 ppm.

Bei der Probe DS4 handelte es sich um eine Typ IIa EG 4×4×0.5 mm Platte (*element6*) (engl.: *electronic grad*) mit beidseitig polierten {100}-Flächen. Der Stickstoff- und Borgehalt betrug jeweils [N] < 5 ppb bzw. [B] < 1 ppb.

#### 5.1.1 Implantation

Beide Proben wurden freundlicherweise von B. Naydenov (Universität Ulm) mit Säure gereinigt und anschließend mit einer Energie von 2.5 keV mit <sup>14</sup>N<sup>+</sup> oberflächlich implantiert. Die Fluoreszenz der Proben wurde vor der Implantation nicht gemessen, da die Qualität der zum betreffenden Zeitpunkt von *element6* bezogenen Proben erfahrungsgemäß noch keinen Anlass dazu gab.

Es wurde nach folgendem Protokoll verfahren:

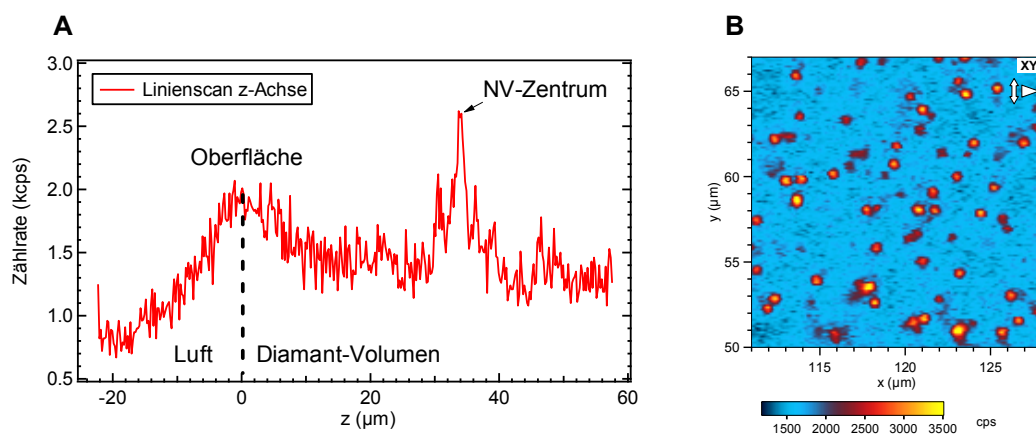
- 1.) Reinigung durch Auskochen in Säure
- 2.) Implantation von ca. 30 µm durchmessenden Spots mit variierter Ionendosis
- 3.) 4 Stunden Ausheizen bei 900 °C (keine Konversion beobachtet)
- 4.) 2 Stunden Ausheizen bei 1000 °C
- 5.) Auskochen in Säure, um Kohlenstoff aufzulösen

Jede Probe wurde mit fünf unterschiedlichen Implantationsdosen implantiert:  $1 \cdot 10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{10}$ ,  $1 \cdot 10^{10}$ ,  $3 \cdot 10^9$  und  $1 \cdot 10^9$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Pro Implantationsdosis wurden jeweils vier Spots

mit 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser implantiert. Übereinstimmend mit der anschließenden Kontrolle der Implantation konnten (erst nach dem Programmieren der Tiefenprofil-Option) bei DS1 nur Implantationen mit  $1 \cdot 10^{11}$  und  $3 \cdot 10^{10}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  und bei DS4 nur mit  $1 \times 10^{11}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  beobachtet werden. Es wurde von B. Naydenov bestätigt, dass an seinem Setup in diesen Proben auch nur die hier gezeigten Dosen beobachtbar waren.

### 5.1.2 Bestimmung der Oberfläche

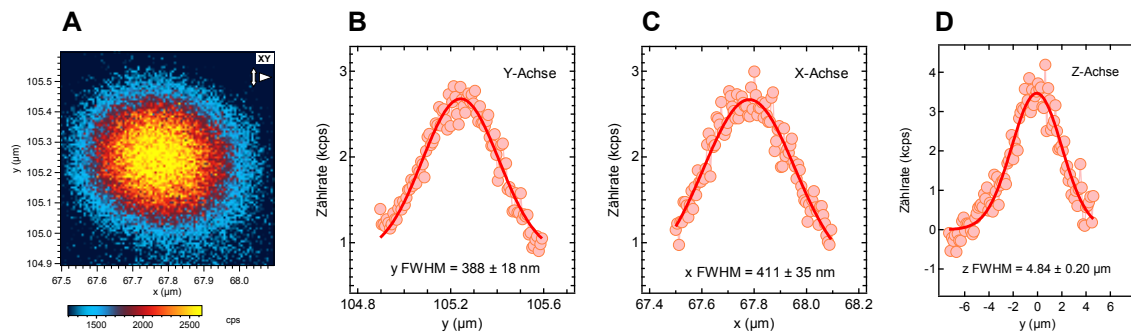
Ausgehend von den bekannten Implantationskoordinaten wurden an den Proben die Tiefenprofile der erwarteten 30  $\mu\text{m}$  durchmessenden Spots gemessen (zu diesem Zeitpunkt noch als Linien). Es war in der erwarteten Tiefe nichts außer einer amorphen ausbleichenden Schicht zu beobachten. Die gemessenen  $\text{NV}^-$ -Zentren, die einzigen die man finden konnte, wurden nur bei DS1 beobachtet. Sie hatten nicht die Form eines Spots, sondern waren vollkommen homogen innerhalb dieser Schicht verteilt, 35  $\mu\text{m}$  tiefer als die erwartete Lage der Oberfläche (siehe Abb. 5.1). Es wurde ein Fehler der Optik (*Anm.: Es kam bei Fehljustierung des Pinholes manchmal sogenannte Phantomoberfläche vor.*) vermutet. Es durften kaum andere  $\text{NV}^-$ -Zentren im Diamant sein, vor allem nicht geometrisch geordnet alle in einer Tiefe. Die Auflösung der Messung war ausreichend hoch um die  $\text{NV}^-$ -Zentren deutlich voneinander zu unterscheiden und die Schicht, in der sie sich befanden, genau zu lokalisieren (siehe Abb. 5.2).



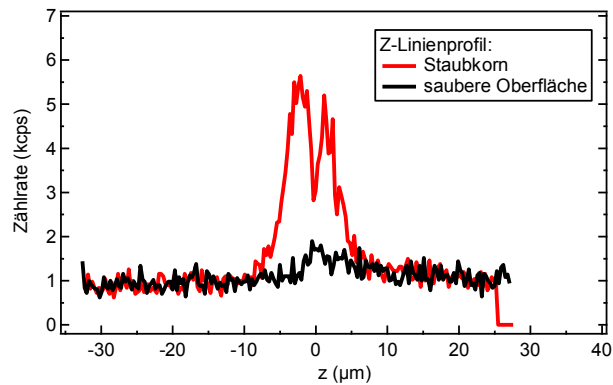
**Abb. 5.1** Problematik der Oberflächenbestimmung am DS1. **(A)** Exemplarisches Linienprofil entlang der Z-Achse – bisher die einzige Methode die Information über Intensitätsverteilung entlang der Z-Achse zu bekommen. **(B)** XY-Flächenschnitt in der Tiefe von 37  $\mu\text{m}$ . Die gefundene Verteilung der  $\text{NV}^-$ -Zentren entsprach nicht dem Implantationsprofil. In der Tiefe “Null“ dagegen gab es keine  $\text{NV}^-$ -Zentren, nur eine ausbleichende Verunreinigung.

Nach der nochmaligen Reinigung der Proben in der Säure und Neujustierung des Pinholes gab es nicht einmal diese amorphe Oberflächenschicht: DS1 hatte die  $\text{NV}^-$ -Zentren immer noch geschätzte 30  $\mu\text{m}$  zu tief, und nur dort. Es wurde der Fehler manueller Positionierung angenommen und die Tiefe mit auffindbaren  $\text{NV}^-$ -Zentren als Probenoberfläche neudefiniert. DS4 war dagegen kaum detektierbar: Nur ein kaum messbarer Anstieg der Intensität an der bisherigen Position der amorphen Schicht deutete darauf hin, dass ein Diamant im Strahlengang war (siehe Abb. 5.3, schwarze Kurve). Und dieser Anstieg der Intensität wurde nun als schwacher Rest der “Phantomoberfläche“ nach der neuen Justierung des Pinholes

erklärt. Es wurde deshalb einige Zeit nur an DS1 gemessen, aber es wurden nirgendwo innerhalb dieser Schicht die runden Implantationsspots gefunden.



**Abb. 5.2** Auflösung im Diamantvolumen gemessen mit Luftobjektiv. (Z-Profil eines anderen, typischen NV<sup>-</sup>-Zentrums angegeben). (A) NV<sup>-</sup>-Einzelzentrum. (B) Y-Auflösung. (C) X-Auflösung. (D) Z-Auflösung.

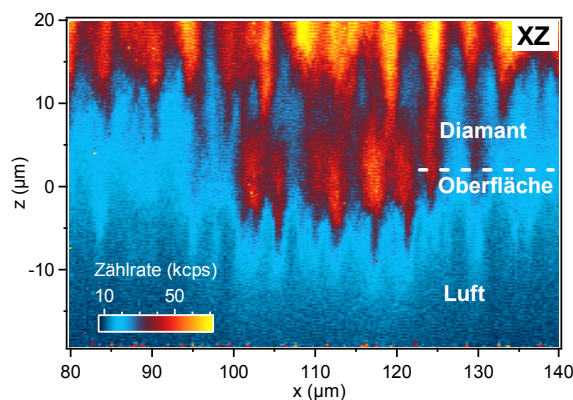


**Abb. 5.3** Bestimmung der wahren Oberflächenlage durch ein ausbleichendes Staubkorn. Beide in Säure ausgekochten Diamanten zeigten im sauberen Zustand nur minimale Andeutungen, wo die Oberfläche begann, die außerdem häufig im Rauschen untergingen. Es wurde dort aber nie ein NV<sup>-</sup>-Zentrum gemessen, weshalb letztendlich in der Tiefe gesucht wurde, wo die einzigen Fluoreszenzsignale immer auftraten.

Die endgültige Bestätigung, dass nun die Probenoberfläche gefunden wurde (und die ganze Zeit richtig vermutet wurde) erfolgte durch das Finden eines ausbleichenden, sehr intensiv leuchtenden Staubkorns (siehe Abb. 5.3, rote Kurve) genau in der Tiefe, wo die Reste der “Phantomschicht“ zu messen waren. Die Staubkorn-Methode war zwar zuverlässig, aber eine sehr saubere Oberfläche war staubfrei und fluoreszierte sehr häufig nicht (später wurde festgestellt, dass sich die Oberfläche auch mit einem Farbstoff z.B. Galvinoxyl markieren lässt). Anschließend erfolgte an diesem Staubkorn die endgültige Konfokal-Justierung für das Luftobjektiv, wodurch das Auffinden der Diamant-Oberfläche über Laser-Rückreflektion bis auf einstelligen Mikrometerbereich reproduzierbar wurde. Es blieb aber immer noch nicht erklärbar, warum die NV<sup>-</sup>-Zentren ständig nur *unter* der Oberfläche gemessen wurden, und keine *an* der Oberfläche waren, obwohl die Diamantprobe DS1 nahezu *electronic grade* war. Es war immer noch nicht erklärbar, wie die ersten 30 μm der Probe so sauber sein könnten und dann sofort eine Schicht mit NV-Zentren begann.

Es wurde deshalb von mir entschieden, neue Messmodi zur Ansteuerung der Piezoaktoren zu programmieren: den XZ- und YZ-Flächenscan. In diesem Modus sollte das Mikroskopobjektiv für ca. 20  $\mu\text{m}$  Luft vor der Probe messen und dann bis zu 60  $\mu\text{m}$  tief unter die Oberfläche fokussieren. Es wurde erwartet eine Art Kante zu sehen, die eindeutig zeigt, dass der Diamant ab dieser Tiefe beginnt.

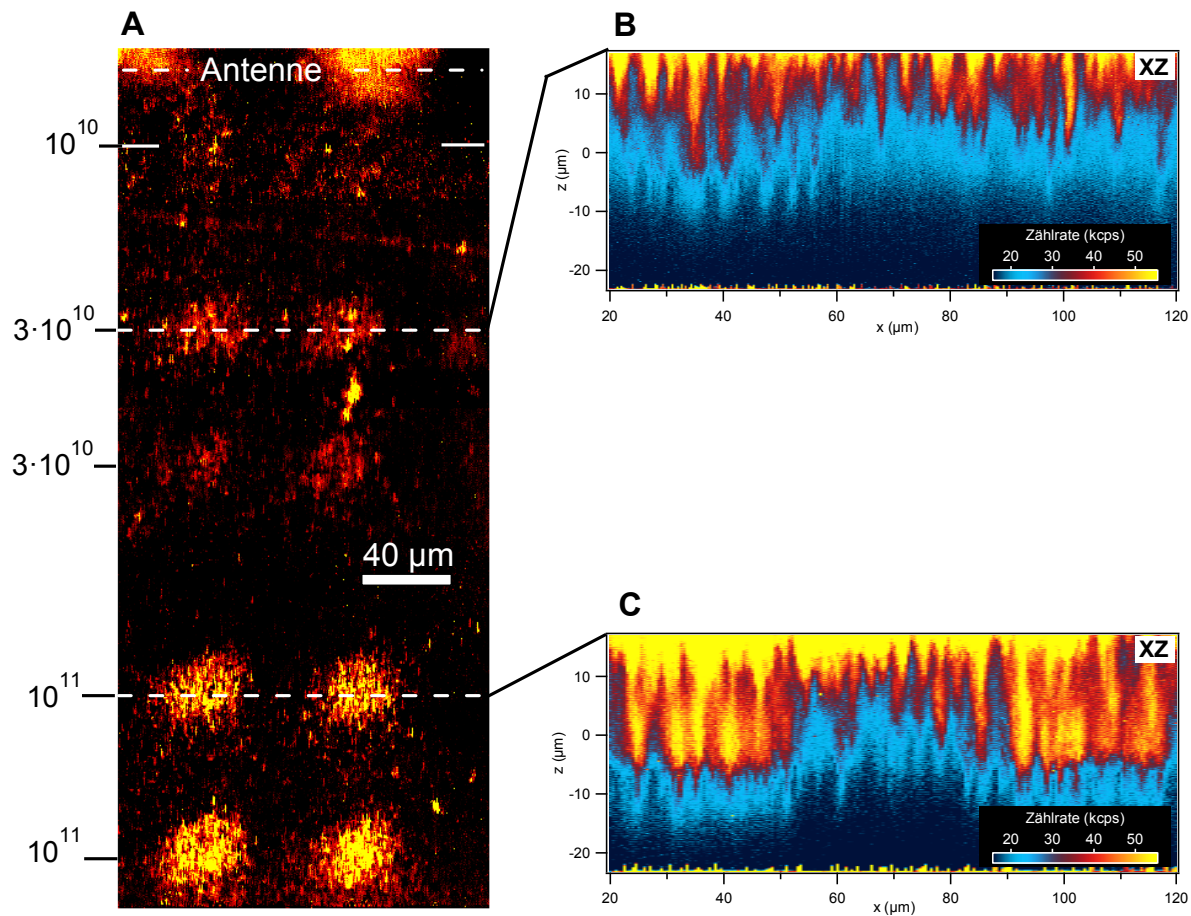
Dadurch wurde auch die Problematik der Oberflächensuche gelöst. Die Tiefenprofile zeigen, dass durch vorhandenes Delta-Doping die vermeintliche Implantation (die bisher gefundenen  $\text{NV}^-$ -Zentren) lange Zeit wirklich 20 – 30  $\mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche beobachtet wurde (siehe Abb. 5.4). Auch die Koordinaten der bestimmten Implantation, gerechnet von den Kanten der betrachteten Plattenseite, wichen durch einen anders gewählten Startpunkt um ca. 30  $\mu\text{m}$  von den angegebenen ab.



**Abb. 5.4** Betrachtung des Tiefenprofils von DS1 nach erfolgter Implantation. Es ist so festgelegt, dass das Mikroskopobjektiv stets “von unten“ aus der Luft, angenähert wird, während hier “oben“ für den Diamant steht. Hier ist der Nullpunkt der Z-Achse auf die (vermutete) Lage der Oberfläche gelegt, wie sie mit Mikrometerschrauben voreingestellt wurde. Die weiße gestrichelte Linie zeigt dagegen die Lage der Oberfläche entsprechend dem Intensitätsmaximum der  $\text{NV}^-$ -Zentren entlang der Z-Achse. (Anm.: Normalerweise wird, sofern nicht von erheblicher Bedeutung für das Verständnis, jedoch das unveränderte Koordinatensystem der Rohdaten verwendet: dann beginnt die Z-Achse einfach ab 0).

Die Oberfläche von DS1 ist optisch sehr sauber und, wie mehrfach beobachtet (siehe Abschnitt 5.2), typisch für die *element6* Diamanten beginnen fast alle diamanteigenen  $\text{NV}^-$ -Zentren ca. 20  $\mu\text{m}$  unter der Oberfläche (außer bei einigen der betrachteten *electronic grade* Platten). Da der Diamant zwischen der Schicht aus den diamanteigenen  $\text{NV}^-$ -Zentren und der Oberfläche frei von  $\text{NV}^-$ -Zentren war, außer an implantierten Stellen, wurde bei nicht genauer Positionierung über dem Implantationsspot die Oberfläche verpasst und die im Volumen beginnende Schicht als Oberfläche bestimmt.

Aus dem Vergleich von Tiefenprofilen der Implantationsspots unterschiedlicher Dosen wird ersichtlich, dass man sogar beim direkten Messen eines einzigen Linienprofils auf dem Implantationsspot mit niedriger Dichte der  $\text{NV}^-$ -Zentren ( $3 \times 10^{10}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ ) die Oberflächenzentren sehr leicht übersehen konnte (siehe Abb. 5.5 (B)): Dort sehen wir, dass trotz exakter Positionierung des optischen XZ-Schnitt durch 2 Implantationen in der rechten Hälfte des Scans, um  $X = 100 \mu\text{m}$ , genau zwischen den  $\text{NV}^-$ -Zentren der rechten Implantation gemessen wurde. In genau solch einem Fall wäre die Schicht aus den diamanteigenen  $\text{NV}^-$ -Zentren innerhalb der Fehlerwahrscheinlichkeit der manuellen Einstellung als Oberfläche bestimmt worden.

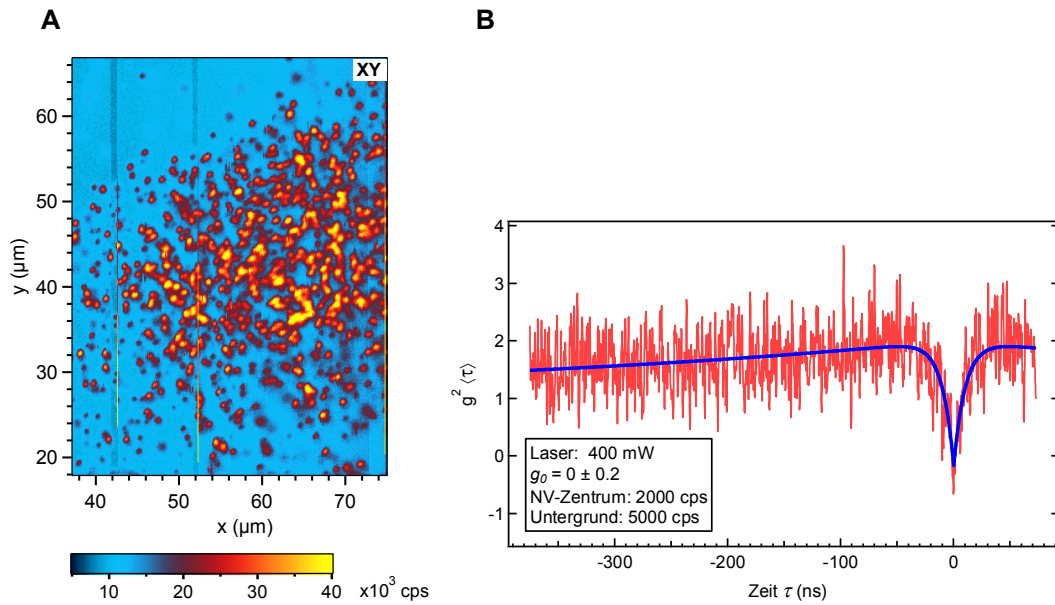


**Abb. 5.5** Implantationsreihe von DS1. **(A)** Von unten nach oben:  $1 \cdot 10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{10}$  Ionen/cm<sup>2</sup> mit 4 quadratisch angeordneten Spots identischer Ionendosis. Die berechnete Position von  $1 \cdot 10^{10}$  Ionen/cm<sup>2</sup> ist markiert, aber die dritte Ionendosis lässt sich nicht vom Untergrund unterscheiden. Die amorphe Fluoreszenz am oberen Bildrand stammt von der Antenne. Bild zusammengesetzt aus drei  $160 \cdot 160 \mu\text{m}$  Scanflächen. Kontrast erhöht zugunsten der besseren Erkennbarkeit schwacher Signale. **(B)** Tiefenprofil durch das vierte Implantationspaar ( $3 \cdot 10^{10}$  Ionen/cm<sup>2</sup>). **(C)** Tiefenprofil durch das zweite Implantationspaar ( $1 \cdot 10^{11}$  Ionen/cm<sup>2</sup>).

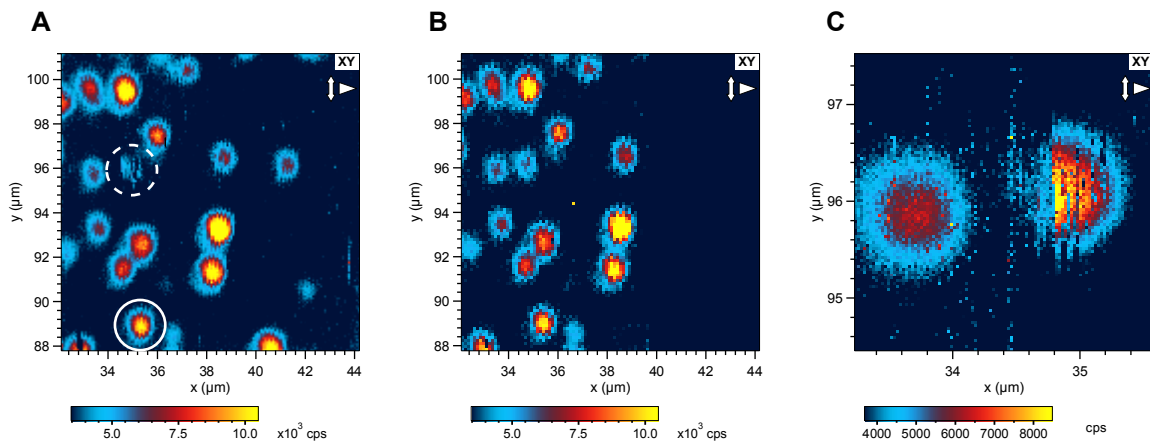
### 5.1.3 Betrachtung der oberflächennahen NV<sup>-</sup>-Zentren

Es wurde auch die Verteilung der NV<sup>-</sup>-Zentren innerhalb des Implantationsspots betrachtet (siehe Abb. 5.6). Es zeigt sich, dass nur am Rande des Spots einzelne, gut unterscheidbare NV<sup>-</sup>-Zentren waren. In der Mitte lagen sie zu nah beieinander bzw. es wurden zu viele auf zu engem Raum implantiert. Es konnte an einem Zentrum am Rande eine fast perfekte Antikorrelation beobachtet werden.

Es wurde auch DS4 betrachtet: DS4 war genauso geeignet, dort lagen aber die NV<sup>-</sup>-Zentren noch näher beieinander. Interessanterweise lieferte dort die Messung der Autokorrelationsfunktion sehr häufig  $0.5 < g_0 < 0.7$ ; ein kleinerer  $g_0$  Wert kam eher selten vor. Die Vermutung lag nahe, dass dort entweder deutlich häufiger die NV<sup>-</sup>-Zentren übereinander lagen, oder N<sub>2</sub><sup>+</sup> statt N<sup>+</sup> implantiert worden war (siehe Anhang).



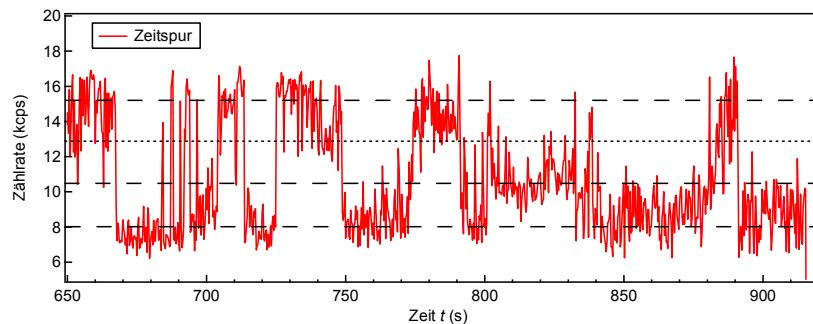
**Abb. 5.6** Betrachtung der implantierten  $NV^-$ -Zentren in DS1 (4% Konfig.). **(A)** Hochaufgelöster Flächenscan des (gezählt von unten) zweiten rechten Implantationsspots mit  $1 \cdot 10^{11}$  Ionen/cm<sup>2</sup> zeigt die Verteilung der  $NV^-$ -Zentren im rund 30  $\mu\text{m}$  breiten Spot. **(B)** Exemplarische Autokorrelationsfunktion eines implantierten  $NV^-$ -Einzelzentrums.



**Abb. 5.7** Blinken von oberflächennah implantierten  $NV^-$ -Zentren in DS4. **(A)** Die Positionen der blinkenden  $NV^-$ -Zentren sind mit Kreisen markiert, oberes Zentrum ist aus. **(B)** Oberes  $NV^-$ -Zentrum ist wieder an. Die Fluoreszenzintensität von ca. 3 keps weist darauf hin, dass es sich um ein Einzelzentrum handelt. **(C)** Das untere  $NV^-$ -Zentrum ist die Hälfte des Scans aus. Die Fluoreszenzrate von 5 keps ist aber etwas zu hoch für ein Einzelzentrum, es handelt sich eher um ein Doppelzentrum.

Am DS4 konnte bei recht vielen Zentren ein Blinken in Echtzeit beobachtet werden: Dabei verliert ein  $NV^-$ -Zentrum das eingefangene Elektron für einige Zeit und wird zum, wegen des verwendeten 650 nm Sperrfilters, kaum detektierbaren  $NV^0$ -Zentrum (siehe Abb. 5.7). Man kann bei blinkenden Zentren davon ausgehen, dass sie sehr nah an der Oberfläche sind und dass es sich um Einzelzentren handelt [80]. An vielen, hier nicht gezeigten  $NV^-$ -Zentren, da für die Flächenscans kaum als ‘Phantome’ sichtbar, konnte durch die Echtzeitaufnahme der Zeitspur gezeigt werden, dass es während des Blinkens mehrere diskrete Fluoreszenzraten

gibt (siehe Abb. 5.8). Leider gibt es für solche Zentren im Rahmen der ODMR-Messung keine Anwendung, da man ihre Drift nicht verfolgen kann.



**Abb. 5.8** Zeitspur eines blinkenden Vielfachzentrums. Es werden mind. drei Fluoreszenzraten beobachtet: 15 kcps; 13 kcps und 11 kcps. Der Untergrund beträgt ca. 8 kcps. Es sind also 3 Zentren die abwechselnd und in Kombinationen an und ausgehen, mit durchschnittlich 2.5 kcps pro  $NV^-$ -Zentrum.

### 5.1.4 Zusammenfassung

Es konnten oberflächennah implantierten  $NV^-$ -Zentren beobachtet und als Einzelzentren per Autokorrelation verifiziert werden. Es wurde ein neuer Tiefenprofil-Modus programmiert, mit dem bei jeglichen Proben das Auffinden von Oberfläche standardisiert wurde. Es wurde wieder bestätigt, dass die vom neuen Setup detektierte Fluoreszenz von Einzelzentren bei ca. 3 kcps @ 200mW (4% Konfig.) liegt. Es hat sich auch gezeigt, dass insbesondere die Randbereiche der Implantation von DS1 für die Messung der Oberflächenkopplung von Interesse sein werden.

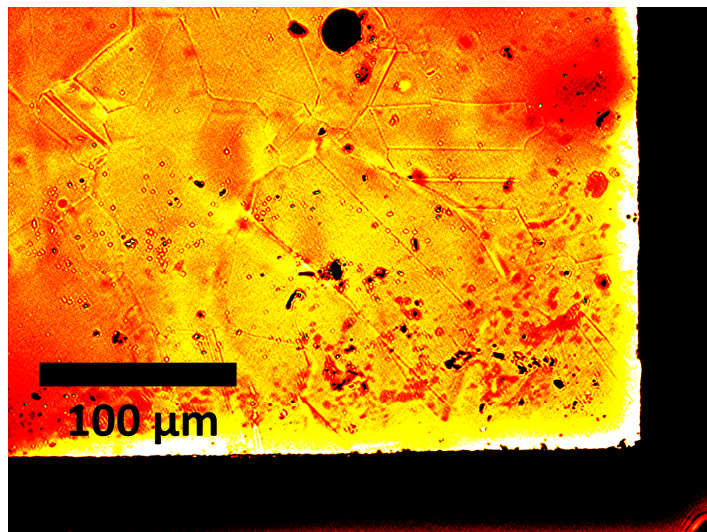
Und es hat sich die Frage gestellt, ob alle Proben für die Implantation geeignet sind bzw. bis zu welcher Tiefe bei den Proben, die nicht *electronic grade* sind, die "saubere Zone" reicht, sodass die neuen, implantierten Zentren von den bereits vorhandenen unterscheidbar sind.

## 5.2 Untersuchung einer polykristallinen Probe

Im vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass nur bei *electronic grade* Proben davon auszugehen war, dass sie wirklich kaum bis keine eigenen  $NV^-$ -Zentren enthalten. Die *electronic grade single crystal* Proben sind aber in handhabbarer Größe in etwa die teuerste Probenart. Die *electronic grade* Diamant-Platten werden auch als polykristalline Proben angeboten. Da solche technischen Diamanten sehr billig sind und auf der Mikrometerskala immer noch aus sehr reinen Einkristallen bestehen, war es sinnvoll zu untersuchen, ob sie sich für Oberflächenimplantation und Oberflächenkopplung eignen. Die Kristallitgröße war allerdings nicht bekannt.

Bei der Probe OS24 handelte es sich um eine Typ IIa polykristalline EL  $3 \times 3 \times 0.5$  mm Platte (*element6, electronic grade*) mit beidseitig polierten  $\{100\}$ -Flächen. Der Stickstoff- und Bohrgelbheit betrug jeweils  $[N] < 50$  ppm bzw.  $[B] < 1$  ppb. Die Präparation der Probe bestand aus 2 Stunden Ausheizen im Vakuum bei  $800^\circ\text{C}$ .

### 5.2.1 Lichtmikroskopie



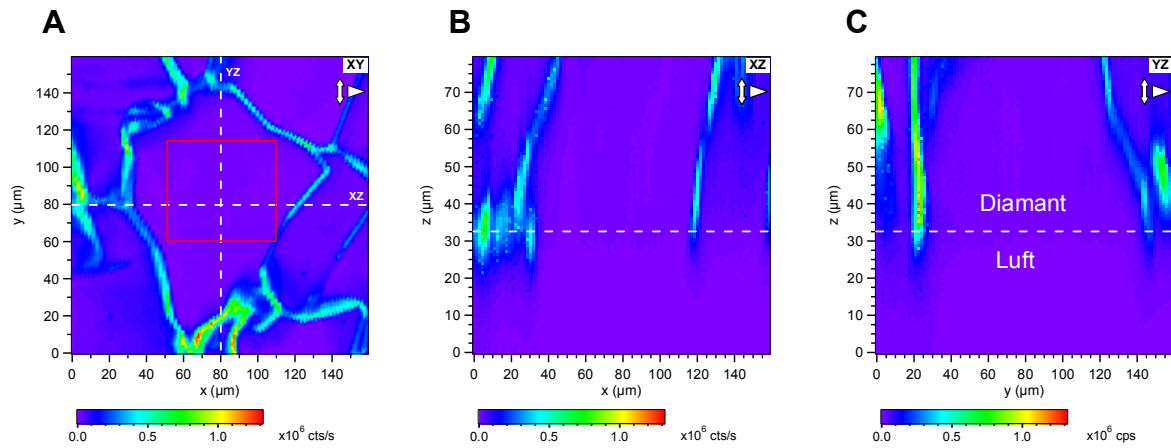
**Abb. 5.9** Oberfläche von OS24 im optischen Mikroskop. Bei genauem Hinschauen lassen sich ca.  $80 \times 40 \mu\text{m}^2$  große Kristallite erkennen. Farbe für stärkeren Kontrast verfälscht, OS24 ist farblos.

OS24 wurde zuerst im Lichtmikroskop betrachtet, um zu erfahren, was von der Probe zu erwarten war. Es war bereits im optischen Mikroskop sehr gut erkennbar (siehe Abb. 5.9), dass die Oberfläche aus vielen kleinen Kristalliten bestand. Die Korngrenzen waren so gut erkennbar, da die Kristallite keine ebene Oberfläche bildeten und einige eindeutig verkippt oder abgesenkt waren. Die Politur hat anscheinend die Oberfläche makroskopisch glatt gemacht, mikroskopisch gesehen aber einige Kristallite einfach aus dem Verbund herausgerissen oder gebrochen. Diese Unebenheiten würden das Abbilden der Oberfläche im Fluoreszenzmikroskop erschweren.

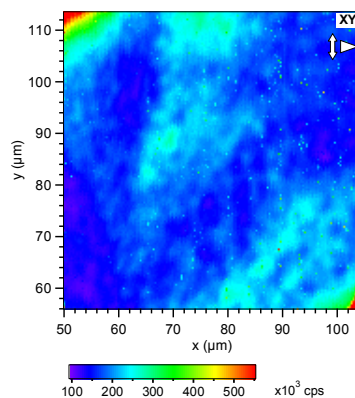
### 5.2.2 Fluoreszenzmessungen

Bei dem Versuch, die Tiefenprofile von OS24 aufzunehmen, musste die Laserleistung bis auf 10 mW (4% Konfig.) abgesenkt werden, da die Fluoreszenzintensität bei der erwünschten Laserleistung von 200 mW für die Detektoren deutlich zu stark wäre (siehe Abb. 5.10). Bei niedriger Leistung konnte allerdings nicht mehr genau beobachtet werden, wo die Probenoberfläche begann. Bei solch niedriger Laserleistung ließen sich auch die einzelnen  $\text{NV}^-$ -Zentren, falls vorhanden, nicht mehr abbilden. Allerdings fluoreszierten die Korngrenzen sehr stark und zeichneten Umrisse der Kristallite nach. Es konnte kein Ausbleichen der Verunreinigung an den Korngrenzen beobachtet werden.

Es wurde versucht die Oberfläche zu finden, indem ein großer, nichtfluoreszierender Kristallit (siehe Abb. 5.10) ausgewählt wurde und die Laserleistung bis auf 100 mW (4% Konfig.) erhöht wurde. Die Oberfläche zeigte überwiegend amorphe Strukturen (siehe Abb. 5.11). Es ließen sich aber auch einige einzelne  $\text{NV}^-$ -Zentren erkennen.



**Abb. 5.10** Fluoreszenz eines polykristallinen HPHT-Diamanten OS24. Man beachte: Die Lage der Oberfläche wurde mit der üblichen Genauigkeit manuell auf 30 – 40  $\mu\text{m}$  der Z-Achse eingestellt. Obwohl nur mit 10 mW (4% Konfig.) Laserleistung gemessen wurde, war die Fluoreszenzintensität bereits in dem für den Detektor gefährlichen Bereich von  $> 1$  Mio. cps.. Eingezeichnet sind die Verläufe der optischen Schnitte. (A) XY @ Z = 33  $\mu\text{m}$ . (B) XZ @ Y = 80  $\mu\text{m}$ . (C) YZ @ X = 80  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 5.11** Probe OS24: Vergrößerung des XY-Flächenscans @ Z = 37  $\mu\text{m}$ . Scanbereich ist in der Abb. 5.10 mit dem roten Rechteck markiert. Die Messung wurde mit 100 mW (4% Konfig.) durchgeführt.

### 5.2.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen (unter Vorbehalt, dass die Charge eine Ausnahme war), dass die polykristallinen *electronic grade* Diamanten nicht für die Implantation und die ODMR-Messung geeignet sind, auch wenn die Kristallite wirklich frei von  $\text{NV}^-$ -Zentrum wären, was nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Die intensive Fluoreszenz der Korn Grenzen jedoch macht ihre Messung sehr schwierig. Wegen der thermischen Drift muss während der ODMR-Messung ständig nachfokussiert werden. Würde der Fokuspunkt bei einer für die  $\text{NV}^-$ -Zentren sinnvollen Leistung einmal auf die deutlich stärkere Fluoreszenz der Korn Grenzen “abrutschen“, würde es die APDs innerhalb kürzester Zeit zerstören, vergleichbar mit der Bestrahlung durch Tageslicht. Deshalb sollte man weitere Messungen nur mit *single crystal* Platten fortsetzen.

### 5.3 Voruntersuchungen für die Implantation

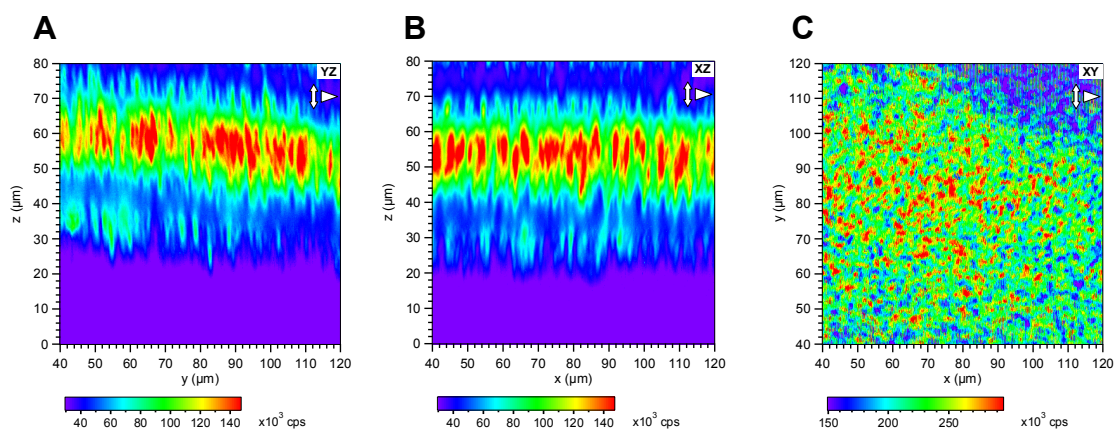
Da man bereits die Erkenntnisse hatte, dass letztendlich nur *electronic grade* Proben für die beabsichtigte Oberflächenimplantation relevant sind, sollte eine weitere hochreine Probe untersucht werden. Es war geplant, sie nach der Bestätigung der optischen Reinheit im Rahmen der Kooperation innerhalb des von der VW Stiftung geförderten Quantencomputer-Projekts von O. Dyachenko (Universität Osnabrück) implantieren zu lassen. Die Implantation sollte auf der gesamten Fläche in mehreren Schritten steigender Konzentration erfolgen.

Bei der Probe MZ7 handelte es sich um eine Typ IIa EL SC 3×3×0.5 mm Platte (*element6, electronic grade single crystal*) mit beidseitig polierten {100}-Flächen. Der Stickstoff- und Bohrgehalt betrug jeweils  $[N] < 5$  ppb bzw.  $[B] < 1$  ppb.

MZ7 wurde 6 Stunden in Säure gereinigt und es sollte anschließend an unterschiedlichen repräsentativen Stellen beider Seiten Fluoreszenz gemessen werden, um den Eindruck über die  $NV^-$ -Verteilung im unbehandelten Substrat zu bekommen.

#### 5.3.1 Probe vor der Bestrahlung

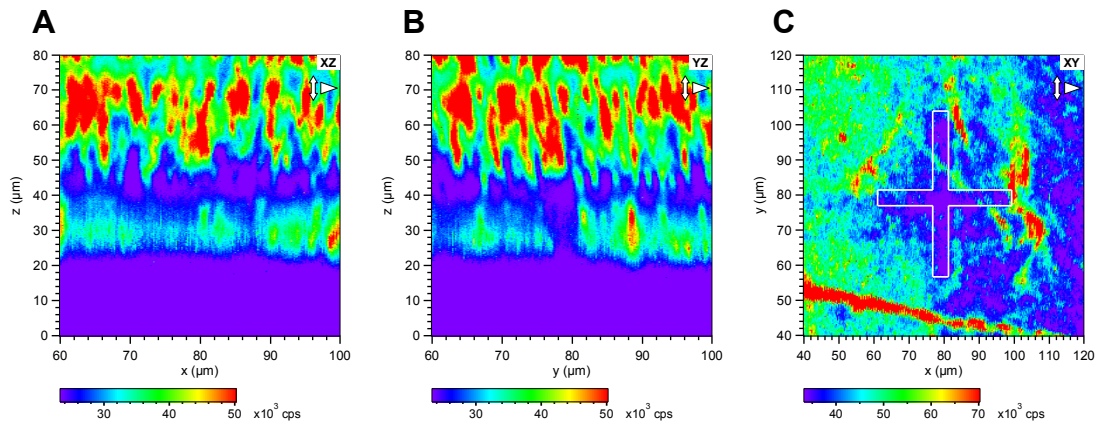
In MZ7 wurde eine sehr hohe Konzentration von diamanteigenen  $NV^-$ -Zentren beobachtet (siehe Abb. 5.12). Die Verteilung der  $NV^-$ -Zentren im Diamantvolumen war zu regelmäßig, um zufällig zu sein: Es gab mehrere Schichten innerhalb von denen die  $NV^-$ -Zentren im optischen XZ-Schnitt durchgezogene Linien bildeten. Das Tiefenprofil sah sehr genau nach unbeabsichtigtem Delta-Doping im Wachstumsprozess aus [81], obwohl die Probe an sich *electronic grade* sein sollte. Die Oberfläche war in der betrachteten Ecke bereits “besetzt“.



**Abb. 5.12** Tiefen- und Flächenprofile von MZ7 (Fläche 1, Ecke 4). **(A)** YZ @  $X = 80 \mu\text{m}$ . **(B)** XZ @  $Y = 80 \mu\text{m}$ . **(C)** XY @  $Z = 55 \mu\text{m}$ .

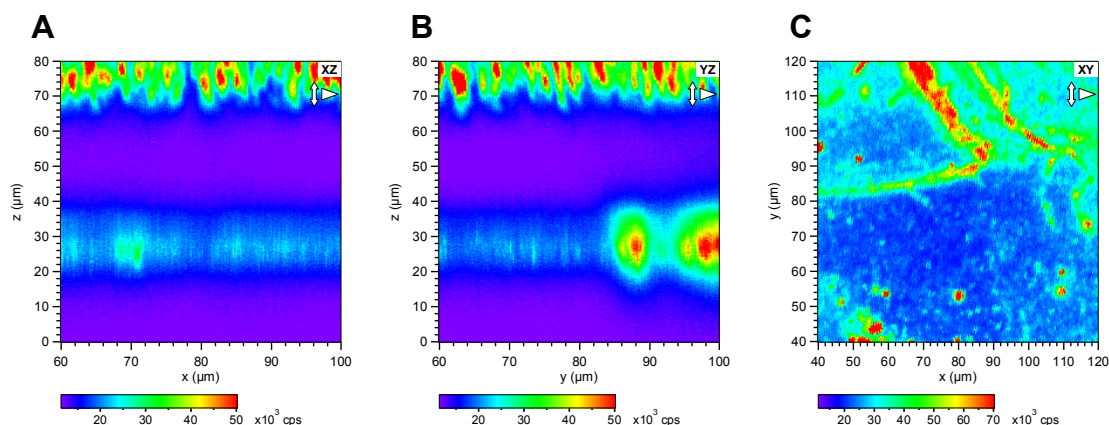
Die Probe wurde an unterschiedlichen Stellen vermessen und zeigt überall eine etwas andere Verteilung von bereits im Volumen vorhandenen  $NV^-$ -Zentren. Das Tiefenprofil einer Platten-Ecke hatte unübersehbare Analogie zur DS1 Probe: Als ob die Herstellung in der CVD-Apparatur in 2 Schritten erfolgt ist (siehe Abb. 5.12).

Für weitere Messungen wurde die Rückseite, Fläche 2, von MZ7 betrachtet. Diese zeigte an einigen Ecken eine für die Implantation günstige, geringe Fluoreszenz. Aber es gab immer noch ausbleichende Verunreinigungen auf Diamant (siehe Abb. 5.13). Das charakteristische Kreuz des Ausbleichens sieht so aus, weil optische XZ- und YZ- Schnittflächen zuerst aufgenommen wurden und XY erst nachher. Die Farbgebung macht das Ausbleichen im optischen XY-Schnitt etwas schwer erkennbar.



**Abb. 5.13** Tiefen- und Flächenprofile von MZ7 (Fläche 2, Ecke 1). Es wurde in folgender Reihenfolge gemessen: XZ, YZ, XY. Das Ausbleichen der Verunreinigung ist bereits bei YZ bei  $Y = 80 \mu\text{m}$  und  $Z = 30 \mu\text{m}$  zu sehen. Im XY-Flächenscan ist es besser erkennbar und mit einer weißen Linie markiert. Die Oberfläche ist nahezu sauber für die Implantation. **(A)** XZ @  $Y = 80 \mu\text{m}$ . **(B)** YZ @  $X = 80 \mu\text{m}$ . **(C)** XY @  $Z = 30 \mu\text{m}$ .

Schließlich konnte eine Stelle gefunden werden, an der eine  $40 \mu\text{m}$  dicke, optisch saubere Schicht vorhanden war (siehe Abb. 5.14). Die Oberfläche fluoreszierte zwar amorph, zeigte aber kein Ausbleichen. Wie der XY-Flächenscan zeigte, waren darin nur sehr wenige einzelne  $\text{NV}^-$ -Zentren vorhanden, die eine eventuelle Implantation nicht würden überdecken können.

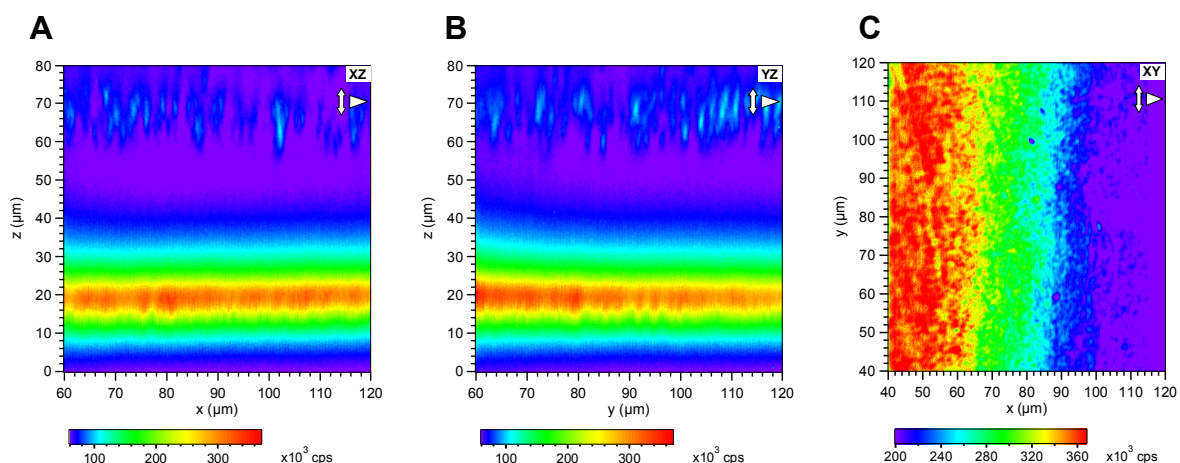


**Abb. 5.14** Tiefen- und Flächenprofile von MZ7 (Fläche 2, Ecke 3). Zur späteren Implantation gewählte Stelle. Oberfläche fluoresziert nur minimal amorph und zeigt in den Tiefenprofilen bis auf Staub keine Verunreinigungen. Die wenigen im Flächenscan erkennbaren  $\text{NV}^-$ -Zentren sind gegenüber der geplanten Implantationsdosis vernachlässigbar. Oberfläche manuell auf  $25 - 27 \mu\text{m}$  eingestellt. Staubkorn in (B) bei  $X = 90 \mu\text{m}$  bestätigt die Oberfläche. **(A)** YZ @  $X = 80 \mu\text{m}$ . **(B)** XZ @  $Y = 80 \mu\text{m}$ . **(C)** XY @  $Z = 30 \mu\text{m}$ .

Die Probe MZ7 wurde nach der Messung wieder in Säure gereinigt und dann nicht mehr gemessen, um sie nicht mehr zu verunreinigen. Es wurde entschieden, vorerst keine neuen NV<sup>-</sup>-Zentren zu implantieren, sondern die Probe erst nur im Vakuum ausheizen zu lassen, um wirklich alle diamanteigenen Stickstoffatome mit den Vakanzen zu kombinieren, damit bei der späteren Implantation jegliche Erhöhung der Fluoreszenzintensität eindeutig einer erfolgreichen Implantation zugeordnet werden könnte. Es sollte anschließend betrachtet werden, ob MZ7 nach dem Ausheizen immer noch für die Implantation geeignet ist.

### 5.3.2 Probe nach der Bestrahlung

MZ7 wurde anschließend von O. Dyachenko (Universität Osnabrück) im UHV behandelt: Die Probe wurde 2 mal innerhalb von 3 min auf 790 °C hochgeheizt und jedes mal wurde danach ein XPS-Spektrum (Photoelektronenspektroskopie, Al-Anode) aufgenommen, allerdings, da die Probe im Halter befestigt war, konnte nur das XPS-Spektrum einer Proben-seite gemessen werden. Ein drittes Mal wurde MZ7 für 2 Stunden im UHV bei 820°C ausgeheizt und anschließend wieder ein XPS-Spektrum aufgenommen. Es wurde stets nur eine Seite der Probe betrachtet. Die XPS-Messungen werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

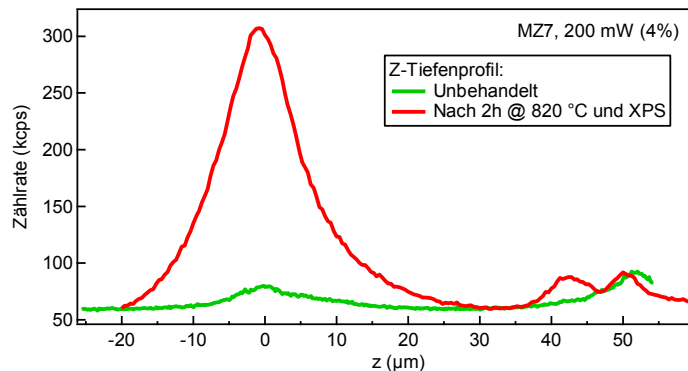


**Abb. 5.15** Fluoreszenz von MZ7 nach dem Ausheizen im Vakuum und XPS-Messung in der zur Implantation geplanten Ecke (Fläche 2, Ecke 3). Die Probe wurde in Säure gereinigt. Messung wurde bei 200 mW (4% Konfig.) durchgeführt. **(A)** YZ @ X = 80 μm. **(B)** XZ @ Y = 80 μm. **(C)** Um 5 μm verkippter XY-Schnitt durch die Oberflächenschicht (von Z = 20 μm bis Z = 25 μm).

Nach dem Ausheizen und den XPS-Messungen wurde von der ungereinigten Probe direkt die Fluoreszenz aufgenommen. Da in den Fluoreszenz-Messungen ein sehr hohes Signal an der Oberfläche beobachtet wurde, wurde eine Verunreinigung der Oberfläche vermutet und DS7 deshalb anschließend durch das Auskochen in Säure gereinigt. Dennoch blieb der Fluoreszenz der Probe an der Oberfläche sehr hoch: Während DS7 eine unveränderte relative Fluoreszenz im Volumen zeigte, genauso wie vor dem Ausheizen und der XPS-Messung, nahm die Fluoreszenz der Oberfläche in der als politisch sauber bestimmten Ecke 3 um das 12-fache zu (siehe Abb. 5.15, Abb. 5.16).

Alle übrigen Ecken der Fläche 2 zeigten dieselbe deutliche Erhöhung der Fluoreszenz. Die XY-Messung durch die intensiv fluoreszierende, oberflächliche Schicht zeigte unregel-

mäßige, nicht amorphe Strukturen, die sich allerdings dem bekannten Aussehen von  $NV^-$ -Clustern nicht eindeutig zuordnen ließen (siehe Abb. 5.15 (C)).

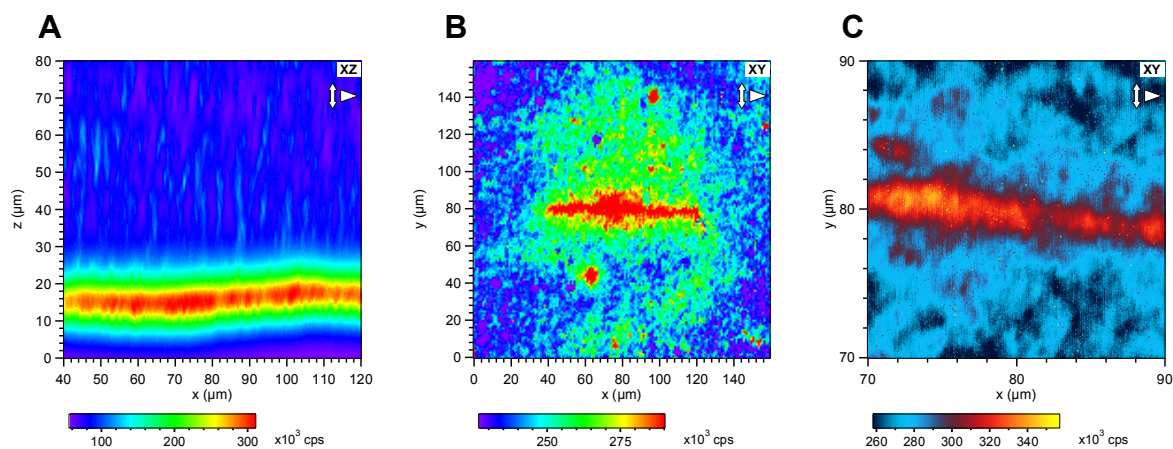


**Abb. 5.16** Vergleich der Oberflächenfluoreszenz von MZ7. Tiefenprofile aus Abb. 5.14 (A) und Abb. 5.15 (A) sind mit Versatz eingetragen, sodass die Oberfläche bei beiden bei 0  $\mu\text{m}$  beginnt.

### 5.3.3 Photoaktivierung

Obwohl DS7 nicht implantiert, sondern nur ausgeheizt wurde, war es dennoch sinnvoll die neu entstandenen, intensiv fluoreszierenden Strukturen an der Oberfläche darauf zu testen, ob es sich um  $NV^-$ -Zentren handelt bzw. ob sich ein ODMR-Effekt feststellen lässt.

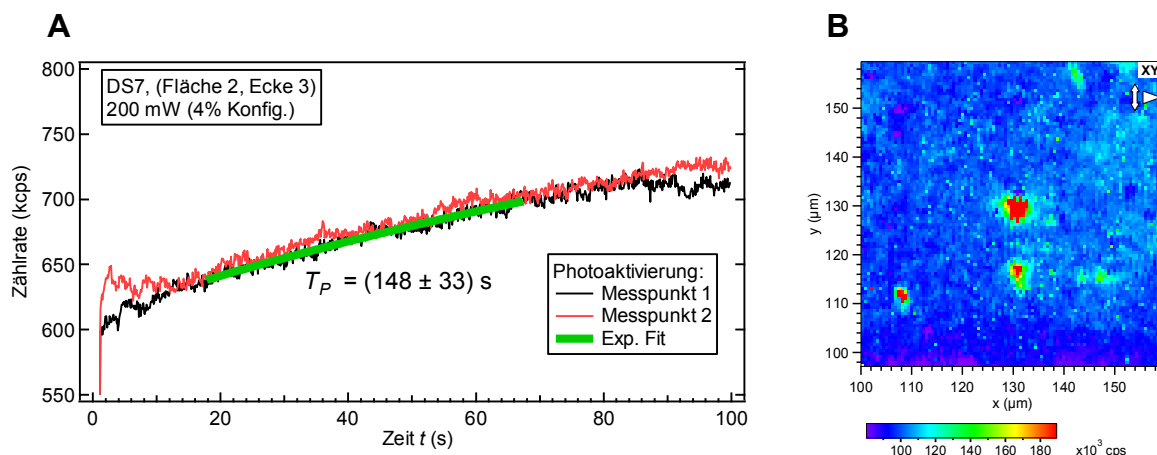
Die  $NV^-$ -Cluster-ähnlichen Strukturen zeigten keinen ODMR-Effekt. Während der Messung trat aber innerhalb kürzester Zeit Photoaktivierung der Oberfläche auf (siehe Abb. 5.17). Die Photoaktivierung äußerte sich dadurch, dass die Probe es “aufzeichnete“, wo sie zuvor mit dem Laser beleuchtet wurde, indem im betreffenden Bereich die Fluoreszenzintensität anstieg. Insbesondere nach der Aufnahme eines optischen Schnitts in der XZ-Ebene war in dem anschließenden XY-Flächenscan ein intensiv fluoreszierender Streifen zu sehen (siehe Abb. 5.17 (C)).



**Abb. 5.17** Beispiel für Messung des Tiefenprofils und direkt danach erfolgte Oberflächenaktivierung entlang der Messlinie (MZ7, Fläche 2, Ecke 3). **(A)** XZ @  $Y = 80 \mu\text{m}$ , wurde zuerst gemessen. **(B)** XY @  $Z = 15 \mu\text{m}$ , genau um die Messung des Tiefenprofils, rote Linie zeigt erhöhte Fluoreszenz nach dem optischen XZ-Schnitt. **(C)** XY-Flächenscan vergrößert und Kontrast verstärkt. Die Photoaktivierung durch Laserbestrahlung hebt sich als orangene Linie hervor.

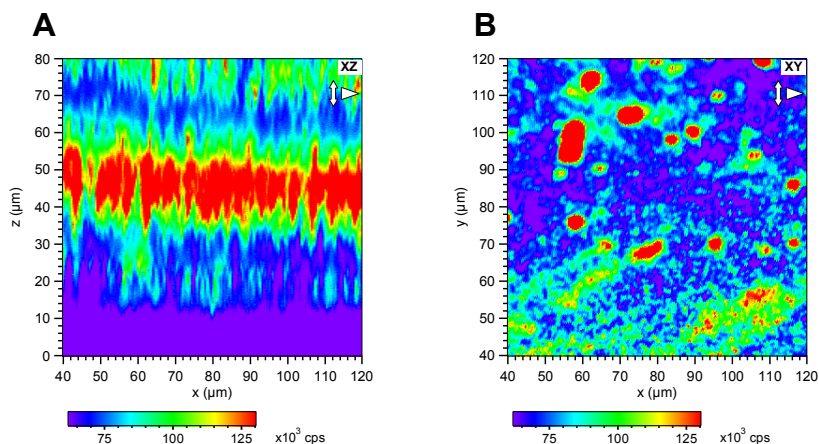
## 5 Herstellung und Charakterisierung oberflächennaher Zentren

Da die Photoaktivierung der stark fluoreszierenden Oberflächenschicht in Echtzeit verlief, war es auch interessant, ihre Zeitkonstante zu betrachten bzw. aus dem lateralen FWHM des während der Messung aktivierten Punktes die Fokussierung des Lasers für das 60X Objektiv zu bestimmen (siehe Abb. 5.18). Die Zeitkonstante  $T_P$  betrug bei wiederholter Messung ( $148 \pm 33$ ) s bei 200 mW Laserleistung (4% Konfig.). Das FWHM des aktivierten Spots wurde durchschnittlich zu  $(2.68 \pm 0.16)$   $\mu\text{m}$  bestimmt.



**Abb. 5.18** Echtzeit-Photoaktivierung von MZ7 (Fläche 2, Ecke 3). **(A)** Die Zeitentwicklung der Photoaktivierung lässt sich als exponentiell beschreiben, mit einer Zeitkonstante  $T_P = 148$  s. Sie war für zwei verschiedene Messpunkte nahezu identisch. **(B)** Der Messpunkt bei Koordinate XY(130;130) zeigt erhöhte Fluoreszenz. Der Messpunkt der zweiten Kurve bei XY(130;118) fluoresziert auch stärker. Man sieht eine unterschiedliche Fluoreszenz der Messpunkte im Flächenscan, da am ersten Punkt nach der Aufnahme der Aktivierungskurve noch weitere Messungen durchgeführt wurden, bevor der zweite Punkt gemessen wurde.

Nun wurde auch die andere Probenseite des DS7 betrachtet (Fläche 1), die sich in den bisherigen Messungen als besetzt mit  $\text{NV}^-$ -Zentren und für die Implantation ungeeignet zeigte. Es wurde erwartet, dass dort die Erhöhung der Fluoreszenz viel stärker sein sollte, falls diese Erhöhung irgendwie mit der Dichte der  $\text{NV}^-$ -Zentren an der Oberfläche korrelierte.



**Abb. 5.19** Fluoreszenz von MZ7 nach dem Ausheizen im Vakuum und XPS-Messung an der für die Implantation *nicht geeigneten* Probenseite (Fläche 1, Ecke 4). An der nicht mit XPS gemessenen Stelle gibt es keine Photoaktivierung. **(A)** XZ @ Y = 80  $\mu\text{m}$  wurde zuerst gemessen. **(B)** XY @ Z = 17  $\mu\text{m}$ . Es wurde gemessen mit 200 mW (4% Konfig.)

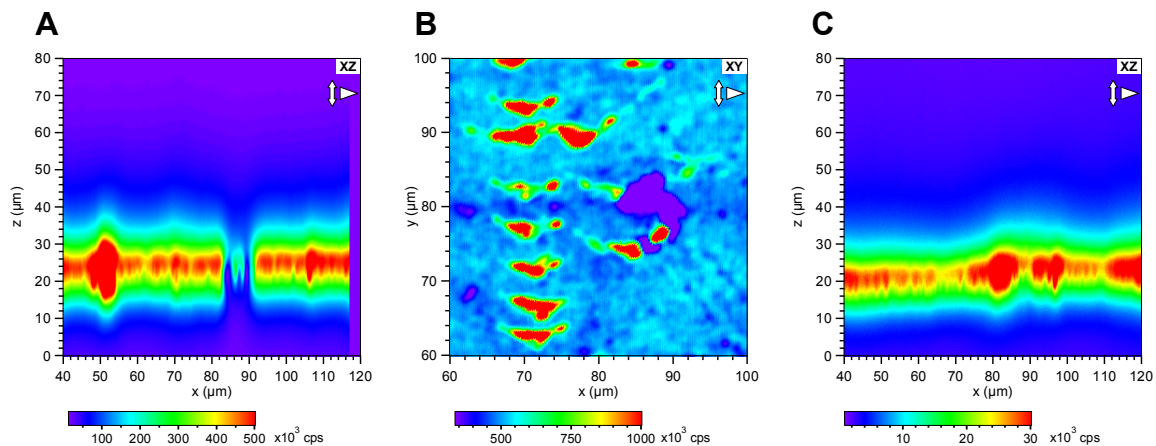
Es wurde aber ein vollkommen anderes Verhalten beobachtet: Ecke 4 zeigte keine Erhöhung der Oberflächenfluoreszenz (siehe Abb. 5.19). Auch wurde dort keine messbare Photoaktivierung der Oberfläche am Messort beobachtet (keine waagerechte Linie). Die Ecke 4 sah im Tiefenprofil exakt so aus wie vorher (siehe Abb. 5.12) und zeigte keine detektierbare Photoaktivierung im XY-Flächenscan nach der Aufnahme des XZ-Tiefenprofil.

Es lässt sich feststellen, dass beide Probenseiten von MZ7 der thermischen Behandlung unterzogen und beide Seiten mit fokussiertem Laser bestrahlt wurden. Die einzige Eigenschaft, die sie unterschied, war, ob das XPS-Spektrum an einer Seite gemessen wurde oder nicht. Als Folge war der Unterschied in der Fluoreszenzstärke der Probenoberfläche und eine in Echtzeit beobachtbare Photoaktivierung vorhanden.

### 5.3.4 Verhalten anderer Proben nach einer XPS-Messung

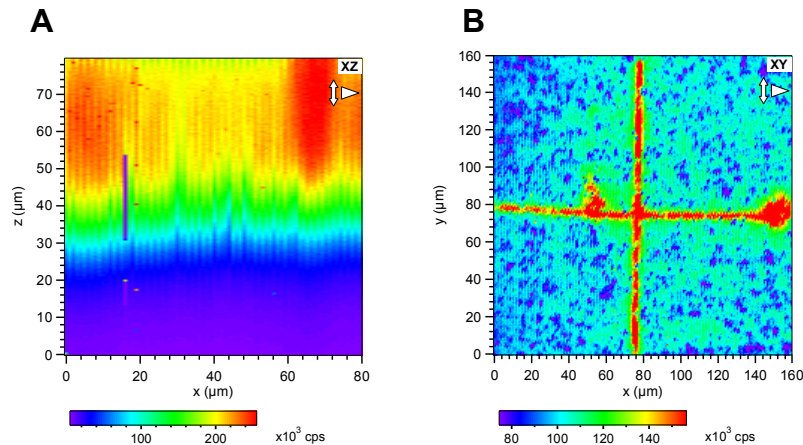
In diesem Zusammenhang müssen noch zwei Diamant-Platten betrachtet werden, die ähnliches Verhalten (Photoaktivierung) gezeigt haben. Beide wurden in Säure gereinigt und dem Standardprotokoll von mehreren 3 minütigen 790 °C Ausheizschritten mit anschließender XPS-Messung unterzogen. Beide Proben erwiesen sich als ungeeignet für die Implantation, da sie bereits von Anfang an viel zu stark fluoreszierten. Sie mussten mit dem stark abgeschwächten Laser gemessen werden.

OS18 (HPHT Typ Ib 1.5×1.5×1.5 mm Platte (*SumimotoElectric*), mit [N] < 100 ppm) war auf der mit XPS betrachteten Seite (siehe Abb. 5.20 (A)) in Oberflächennähe sehr stark fluoreszierend: ca. 450 kcps bei 10 mW. Der XY-Flächenscan zeigte aber keine Photoaktivierung nach der XZ-Messung (siehe Abb. 5.20 (B)). Die nicht dem XPS unterzogene Seite fluoreszierte immer noch deutlich stärker als der Rest des Diamanten, war aber mit 30 kcps um Größenordnung schwächer (siehe Abb. 5.20 (C)).



**Abb. 5.20** Probe OS18 gemessen mit 10 mW (4% Konfig.). Man beachte die Größenordnung der Farbskalen bei identischer Laserleistung. **(A)** XZ @ Y = 80 μm der mit XPS gemessenen Seite. **(B)** XY @ Z = 25 μm der mit XPS gemessenen Seite (nach dem XY). Intensiv fluoreszierende "Dreiecke" sind Verunreinigungen in einem Kratzer. **(C)** XZ der nicht mit XPS gemessenen Seite.

OS31 (SC Typ IIa 3×3×1.5 mm Platte (*element6*), mit  $[N] < 1$  ppm) enthielt im ganzen Diamantvolumen so viele  $NV^-$ -Zentren, dass Fluoreszenzmessung diese Probe nur unter Einsatz des 100-fach abschwächenden Filters bei 10 mW (4% Konfig.), also 0.1 mW effektiv, möglich war (siehe Abb. 5.21). Bei OS31 konnte das typische “Aktivierungskreuz“ mit sehr hohem Kontrast beobachtet werden: Es wurden stets zuerst die XZ- und YZ-Tiefenprofile und erst dann der XY-Flächenscan aufgenommen.



**Abb. 5.21** Probe OS31 gemessen mit 0.1 mW (4% Konfig.). (A) XZ der mit XPS gemessenen Seite. (A) XY der mit XPS gemessenen Seite, nachdem XZ und YZ gemessen wurden. Die Photoaktivierung ist so stark, dass das typische “Kreuz“ selbst bei 0.1 mW stärker als bei allen anderen Proben ausgeprägt ist.

Es gab insgesamt starke Anzeichen, dass es einen Zusammenhang zwischen der XPS-Messung, der erhöhten Fluoreszenz der Oberfläche und der Photoaktivierung gab.

### 5.3.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach dem Ausheizen und der XPS-Messung der Probe die Oberflächenfluoreszenz einer Seite um das 12-fache erhöht wurde. Auch trat auf der Probenseite mit erhöhter Fluoreszenz eine Echtzeit-Photoaktivierung auf.

Für die beobachtete Veränderung der Probe kommen mehrere Ursachen in Frage: das Ausheizen (engl.: *annealing*), XPS-Messung, Verschmutzung durch Adsorbate und Bildung von oberflächennahen  $NV^-$ -Zentren. Da die erhöhte Fluoreszenz auch nach dem Auskochen in Säure nicht wegging, kann es sich nicht um ein Adsorbat handeln. Auch wurde kein ODMR-Effekt beobachtet, was dafür spricht, dass es keine  $NV^-$ -Zentren waren, die sich in der Oberflächennähe bildeten. Ein Effekt durch *annealing* müsste zu einer identischen Veränderung auf beiden Seiten der Probe führen, was nicht beobachtet wurde.

Ausgehend von zwei anderen Beobachtungen vergleichbarer Effekte wird vermutet, dass die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen bzw. der Betrieb der Röntgenanode die Ursache der Aktivierung ist. Da sich die Röntgenstrahlen von der Materie nicht einfach aufhalten lassen, kann ein nur auf die Oberflächen begrenzter Einfluss des beobachteten Effekts zwar allgemein mit dem Betrieb der Anode jedoch nicht direkt mit der Röntgenstrahlung korreliert wer-

den. Dafür spricht auch, dass der Effekt nur auf der der Anode zugewandten Probenseite beobachtet wurde. Es wurden während der XPS-Messung keine Auffälligkeiten beobachtet: Die Probe bestand nur aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff; auch Tantal der Halteklammern wurde mitgemessen. Die Photoaktivierung an sich konnte nicht erklärt werden, und entsprach nicht der optischen Stabilität der bisher betrachteten Proben. Die optische Spektroskopie der Oberfläche konnte nicht durchgeführt werden, da der Spektrograph nicht effizient genug justiert war.

Für die systematische Untersuchung dieses Effekts müssten die Proben vor der XPS-Messung mit einer Schattenmaske zur Hälfte verdeckt werden und nach der XPS-Messung ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen werden.

### 5.4 Implantation einer hochreinen CVD-Probe

Der Ansatz der Oberflächenimplantation wurde weiterverfolgt. Es sollten jedoch mit der neuen hochreinen Diamant-Platte keine weiteren Messungen außer optischen und keine Behandlungen außer thermischen und der  $N^+$  Implantation durchgeführt werden.

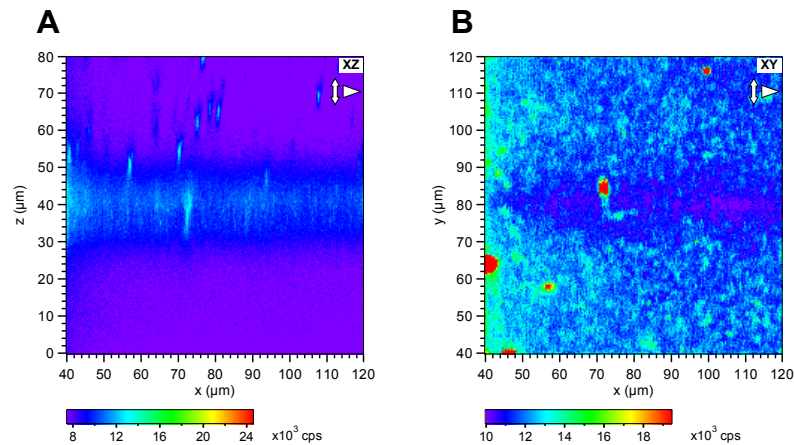
Bei der Probe MZ15 handelte es sich um eine Typ IIa EL SC 3.5×3.5×0.5 mm Platte (*element6, electronic grade single crystal*) mit beidseitig polierten {100}-Flächen. Der Stickstoff- und Bohrgehalt betrug jeweils  $[N] < 5$  ppb bzw.  $[B] < 1$  ppb.

Diese Probe wurde gemessen, in Säure gereinigt und anschließend an unterschiedlichen repräsentativen Stellen einer Seite vermessen, um den Eindruck über  $NV^-$ -Verteilung im unbehandelten Substrat zu bekommen.

#### 5.4.1 Vor der Implantation

Bei genauem Hinschauen lässt sich bei der gereinigten Probe bei  $Y = 80 \mu\text{m}$  ein minimales Ausbleichen der Oberfläche durch zuvor erfolgte XZ-Messung erahnen (siehe Abb. 5.22 (B)). Dies entspricht der Beobachtung, dass auch die Reinigung in Säure bei einigen Proben die diffuse Fluoreszenz an der Oberfläche nicht ganz eliminiert, diese ist sehr gut im XZ-Tiefenscan erkennbar (siehe Abb. 5.22 (A)). Man vergleiche dafür die Tiefenprofile der Probe MZ15 mit denen von MZ7, wo dieser Effekt noch besser erkennbar ist.

Diese Probe wies im Diamantvolumen eine annähernd isotrope Verteilung von bereits vorhandenen  $NV^-$ -Zentren auf. Obwohl es sich um einen *electronic grade* Diamanten handelt, sind die bereits vorhandenen  $NV^-$ -Zentren ohne spezielle Vorkehrungen beim Wachstum unvermeidbar [82]. Die Qualität der Probe wurde auf einer Seite an fünf Stellen verifiziert, von denen eine typische gezeigt wurde: MZ15 war überall sehr sauber und hatte keine Schichten aus den  $NV^-$ -Zentren im Volumen. Die sehr geringe Dichte der vorhandenen  $NV^-$ -Zentren erlaubte die Implantation überall auf der betrachteten Seite. Die andere Probenseite wurde aus terminlichen Gründen nicht mehr gemessen.



**Abb. 5.22** Typische Fluoreszenz der zu implantierenden Probenseite von MZ15. **(A)** XZ @ Y = 80  $\mu\text{m}$ . **(B)** XY @ Z = 40  $\mu\text{m}$ . Es ist ein geringes Ausbleichen nach der XZ-Messung erkennbar.

Es wurde angenommen, dass wenn neue  $\text{NV}^-$ -Zentren dazukommen, sie sich leicht von der diffusen Fluoreszenz unterscheiden lassen werden. Auch sollte das Ausheizen vor der Implantation die Reste der organischen Verunreinigung entfernen.

### 5.4.2 Nach der Implantation

Die Stickstoff-Implantation von MZ15 wurde von O. Dyachenko (Universität Osnabrück) mit einer XPS-Anlage durchgeführt. Es wurde die gesamte Fläche der ausgewählten Seite ohne Fokussierung mit einer Dosis von  $4 \times 10^{13}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  im UHV ( $< 10^{-7}$  mbar) implantiert. Die berechnete Implantationstiefe sollten 3 nm betragen.

Dabei wurde folgendes Protokoll befolgt:

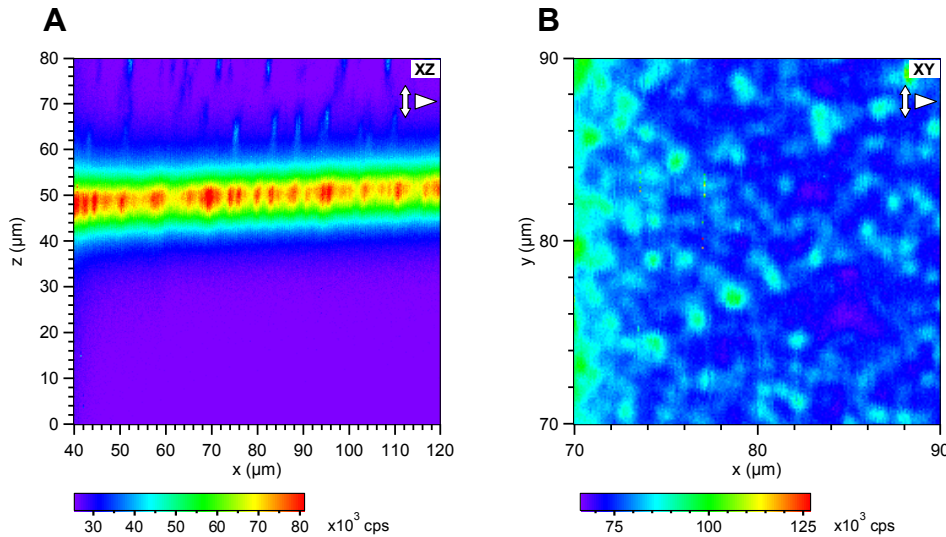
1. Ausheizen bei 550  $^{\circ}\text{C}$ , 1 Stunde (Reinigung im Vakuum)
2. Implantation mit 1 keV
3. Ausheizen bei 800  $^{\circ}\text{C}$ , 2 Stunden (NV-Zentrum Bildung durch Vakanz-Diffusion)

Ausgehend von den Folgen der Behandlung bzw. XPS-Messung von MZ7 wurde von mir entschieden, bei MZ15 auf die XPS-Messungen zu verzichten bzw. diese erst dann auszuführen, wenn die Implantation mit der Messung des ODMR-Effekts als erfolgreich verifiziert wurde. Um weitere unbekannt Einflüsse auszuschließen, wurde auch darauf verzichtet MZ15 nach dem Rückversand vor der Messung wieder in Säure zu reinigen.

Die Motivation für die Wahl der Implantationsdosis war der gewünschte Abstand zwischen den  $\text{NV}^-$ -Zentren bzw. ihre Konzentration an der Oberfläche. Denn für das Funktionieren der *autofocus* Funktion ist es erwünscht, dass der Abstand zwischen den implantierten  $\text{NV}^-$ -Zentren mindestens 3  $\mu\text{m}$  beträgt. Ein Abstand von 10  $\mu\text{m}$  wäre bereits mehr als ausreichend.

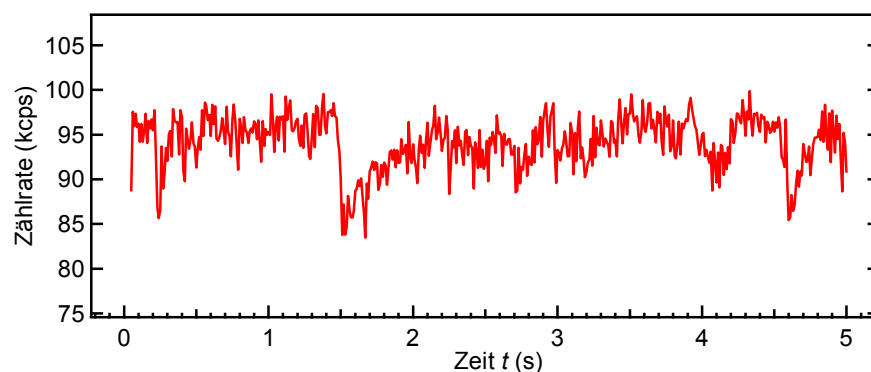
Ursprünglich war geplant, dass die gewünschte Konzentration von Stickstoff an der Oberfläche 0.00015 % der Atome betragen sollte (vollständige Konversion an der Oberfläche vorausgesetzt). Für ein statistisch eindeutiges Ergebnis der ersten Implantation wurde die

Konzentration um den Faktor 1000 auf 0.15 % N erhöht. Denn es gab bisher keine Erfahrungswerte, wie effektiv an der benutzten Anlage bzw. Probe die Konversion zu  $NV^-$  stattfindet.



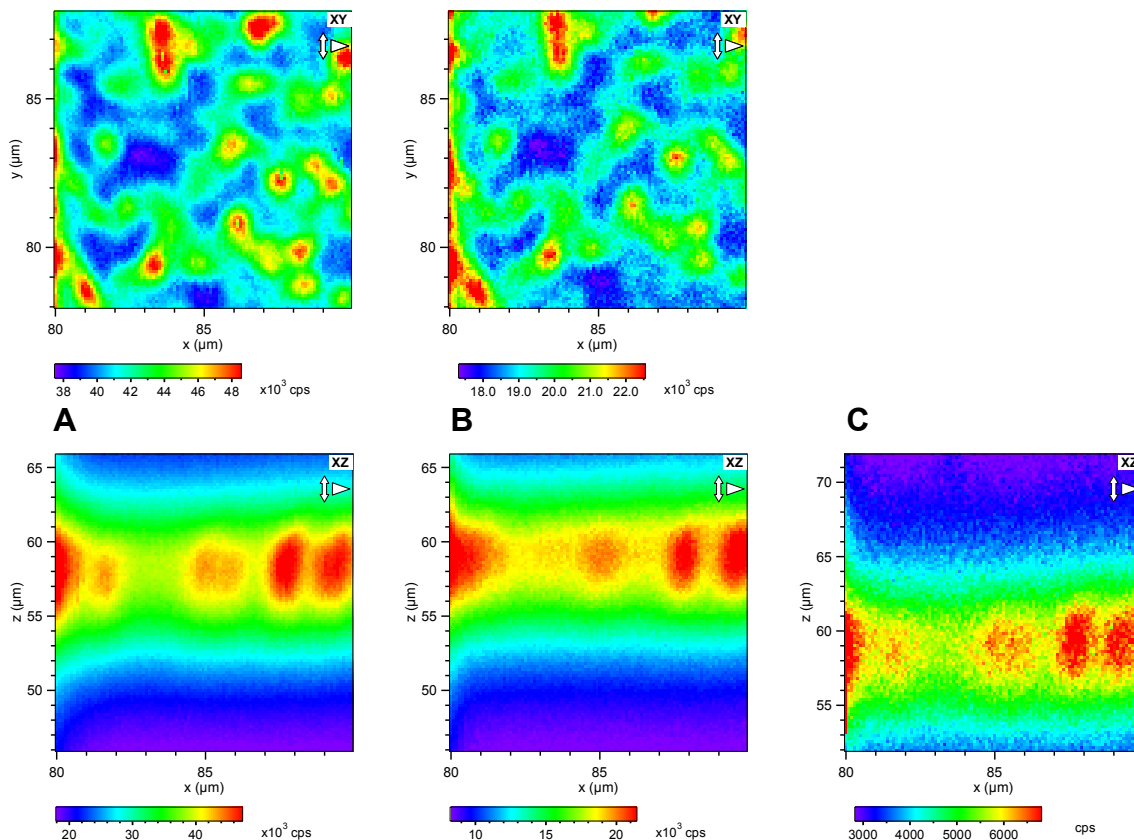
**Abb. 5.23** Fluoreszenz der implantierten Seite von MZ15. (A) XZ-Tiefenprofil. (B) XY-Flächenscan durch die implantierte Schicht; Verkippung der Probe weitgehend korrigiert. Probe wurde nach dem Ausheizen im Vakuum nicht mehr in Säure gereinigt und mit 200 mW (7% Konfig.) gemessen.

Wie die Abb. 5.23 zeigt, weist das Tiefenprofil an der Oberfläche der implantierten Probe eine intensiv fluoreszierende, nicht amorphe Schicht auf, in der sich die  $NV^-$ -Zentren bzw.  $NV^-$ -Cluster hervorheben und innerhalb der Auflösung in der XZ-Ebene wie Perlen auf einer Schnur aufgereiht sind. Unter der Berücksichtigung des Untergrunds von 25 kcps und der Annahme, dass ein durchschnittliches oberflächennahes  $NV^-$ -Zentrum mit ca. 3-4 kcps fluoresziert und die Oberflächenschicht durchschnittlich 50 kcps hat, entspricht die gemessene Intensität ca. 13-17  $NV^-$ -Zentren am selben Ort. Diese sind so nah, dass sie sich entlang der Z-Achse nicht auflösen lassen. Tatsächlich erkennt man immer noch einen Kontrast im XY-Flächenscan, aber das hängt damit zusammen, dass lokal von diesen 15 durchschnittlichen Zentren z.B. zwei fehlen oder einer viel stärker leuchtet als andere. Es erscheint deshalb plausibel, bei der nächsten Implantation die Ionendosis um den Faktor 1000 zu verringern.



**Abb. 5.24** Implantation von MZ15 zeigt ein für  $NV^-$ -Zentren typisches Blinkverhalten.

In der implantierten Schicht wurde ein Blinken einiger Zentren beobachtet. Das Blinken ist typisch für  $NV^-$ -Zentren und deutet auf ihre Oberflächennähe hin [80]. Es waren jedoch zu viele Zentren, die gleichzeitig am Messort blinkten, sodass einzelne Zustände nicht erkennbar waren (siehe Abb. 5.24).



**Abb. 5.25** Leistungsabhängige Fluoreszenz von MZ15; XY- und XZ-Scans paarweise. (A) 100 mW (B) 50 mW (C) 20 mW (7% Konfig.). (20 mW XY fehlt, da bei unverhältnismäßig langer Integrationszeit nur kontrastarmes Rauschen zu sehen wäre)

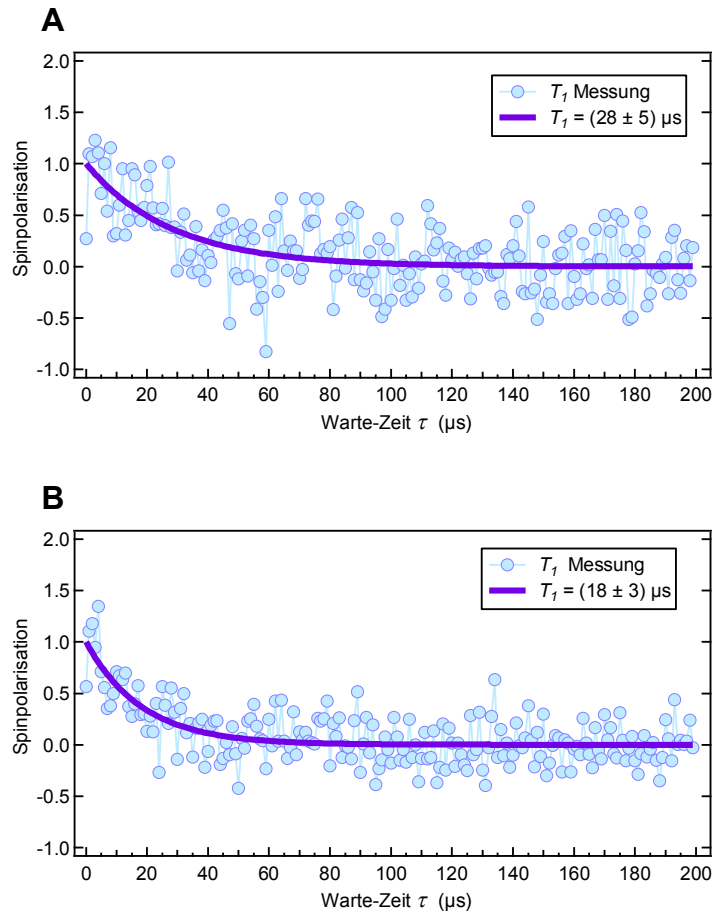
Es wurde auch untersucht, ob bei hoher Laserleistung irgendwelche Strukturen überstrahlt werden, die erst bei niedrigerer Leistung sichtbar werden. Auf den Abbildungen ist zwar eine für ODMR-Verhältnisse minimale Drift zu erkennen (man beachte, dass jede Messung ca. 10 Stunden dauerte), es wurden jedoch keine Strukturänderungen bis auf niedrigere Fluoreszenzintensitäten beobachtet (siehe Abb. 5.25).

### 5.4.3 Experimente an der Implantation

Um endgültig zu bestätigen, dass die Implantation zur Bildung der  $NV^-$ -Zentren führte, wurden an MZ15 typische ODMR Experimente durchgeführt.

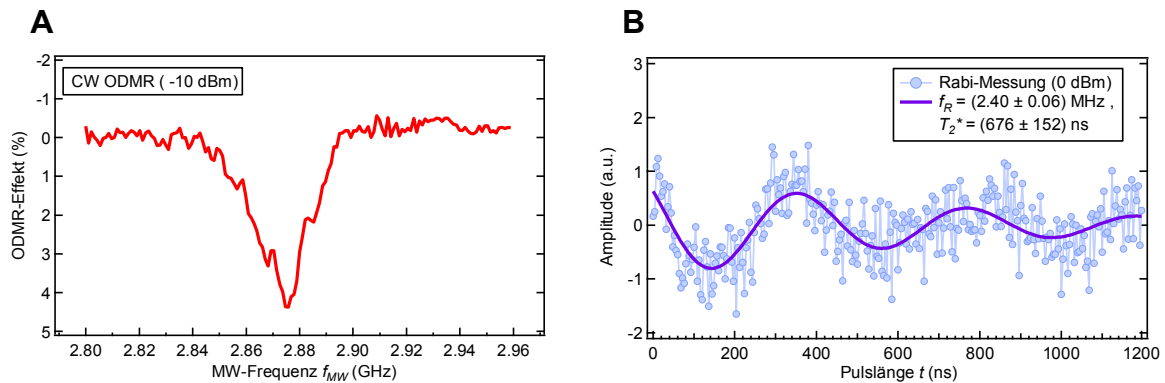
Der Vergleich von Spin-Gitter-Relaxationszeiten zeigt, dass die Oberflächenimplantation wie erwartet ein kürzeres  $T_1$  als diamantene  $NV^-$ -Zentren besitzt:  $(18 \pm 3) \mu\text{s}$  an der

Oberfläche und  $(28 \pm 5) \mu\text{s}$  im Volumen (siehe Abb. 5.26). Dort ist also spontaner Polarisationszerfall durch Spin-Gitter-Relaxation schneller, dennoch lang genug, um die gepulsten Messungen nicht einzuschränken. Zum Vergleich: Es wurde in dieser Arbeit an Nanodiamanten ein  $T_1$  von  $7 \mu\text{s}$  beobachtet. Dieser Wert hängt allerdings mit der Probenreinheit zusammen: An reinen Nanodiamanten wurde ein  $T_1$  von bis  $126 \mu\text{s}$  und länger beobachtet [32].



**Abb. 5.26** Vergleich der Spin-Gitter-Relaxation Zeitkonstanten  $T_1$  für MZ15 (200 mW, 7% Konfig.). Der Fit wurde mit der einfachen Exponentialfunktion durchgeführt. (A) In der Tiefe von  $30 \mu\text{m}$ . (B) In der Oberflächenimplantation.

Die Messung von CW ODMR an der Oberflächenschicht zeigte ein leicht strukturiertes aber eindeutiges Signal (siehe Abb. 5.27). Es scheint ein starkes Signal in der Mitte zu sein, das von einem schwächeren aufgespaltenen überlagert wird. Grundsätzlich reicht auch ein solches Signal eines Cluster dafür aus, um eine erkennbare Rabi-Oszillation zu messen. Da während der mehrtägigen Messung die Fokussierung nur in der Z-Achse aufgrund des unzureichenden lateralen Kontrasts wirklich wirksam war, ist das Mikroskopobjektiv leicht ( $< 3 \mu\text{m}$ ) gewandert und hat verschiedene Cluster gemessen. Dies resultierte in der etwas verbreiterten und verrauschten Oszillation, denn jedes  $\text{NV}^-$ -Zentrum hatte zumindest eine andere  $T_2^*$  Zeit. Die Frequenz der unterschiedlichen  $\text{NV}^-$ -Zentren während der Messung dürfte nicht zu stark abgewichen sein, sonst wäre die Oszillation als solche nicht erkennbar. Die bestimmte  $T_2^*$  Zeit war mit  $676 \text{ ns}$  eher zu kurz, aber typisch für die in dieser Arbeit beobachteten Werte.



**Abb. 5.27** Spinexperimente an den implantierten  $NV^-$ -Zentren von MZ15. **(A)** CW ODMR eines  $NV^-$ -Clusters. **(B)** Rabi-Nutation bei 2.875 GHz.

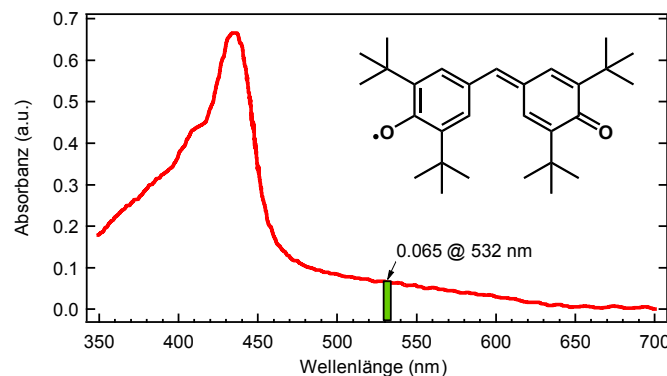
### 5.4.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Oberflächenimplantation erfolgreich war und dass anschließendes Ausheizen zu einer Bildung von oberflächennahen  $NV^-$ -Zentren mit allen typischen Eigenschaften führte. Wie erwartet, waren eher zu viele  $NV^-$ -Zentren entstanden, um sie sicher einzeln auflösen zu können. Der laterale Kontrast der Implantation reichte allerdings aus, um die Cluster voneinander zu unterscheiden. Es konnten CW ODMR und Rabi-Nutation eines  $NV^-$ -Spinensembles beobachtet werden. Sehr wichtig ist, dass nach wochenlanger Messung annähernd desselben Probenbereichs weder Ausbleichen noch Photoaktivierung auftrat. Es ließ sich indirekt feststellen, dass der Verzicht auf XPS-Messungen keinen negativen Effekt auf den Erfolg der Implantation hatte. Damit ist die Probe MZ15 besonders geeignet, die Hypothese des Einflusses von XPS-Messung auf optische Eigenschaften zu prüfen: Dafür müsste die Probe mit dem XPS gemessen werden und anschließend die Fluoreszenz aufgenommen werden. Für die Kopplung an implantierten Proben muss die Ionendosis in zukünftigen Implantationen wie oben diskutiert angepasst bzw. verringert werden.

## 6 Kopplungsexperimente

### 6.1 Galvinoxyl als Spinquelle für Modell-Kopplung

Bei den meisten Radikalen handelt es sich um hochreaktive Spezies, die sich durch eine unvollständig besetzte Schale und ungerade Anzahl von Valenzelektronen charakterisieren lassen. Es gibt aber einige Radikale mit der Lebenszeit in der Größenordnung von Monaten wie z.B. TEMPO oder Galvinoxyl [83]. Die Stabilisierung erfolgt bei ihnen durch voluminöse Substituenten wie *t*-Butyl-Gruppen in der Nähe der Aufenthaltsstellen von Elektronen (kinetische Stabilisierung). Diese Substituenten verhindern insbesondere Rekombinationen in Lösung. Das Galvinoxyl-Radikal hat eine  $C_2$ -Symmetrie mit identischen C–O-Bindungslängen (siehe Abb. 6.1). Dies bedeutet, dass das ungepaarte Elektron über das konjugierte System delokalisiert ist, sodass das Molekül durch zwei Resonanzstrukturen dargestellt werden kann, bei denen das ungepaarte Elektron an unterschiedlichen Sauerstoffatomen lokalisiert ist (Mesomeriestabilisierung). Bei TEMPO z.B. ist diese Mesomeriestabilisierung nicht gegeben, da das ungepaarte Elektron entlang der N–O-Bindung lokalisiert ist.

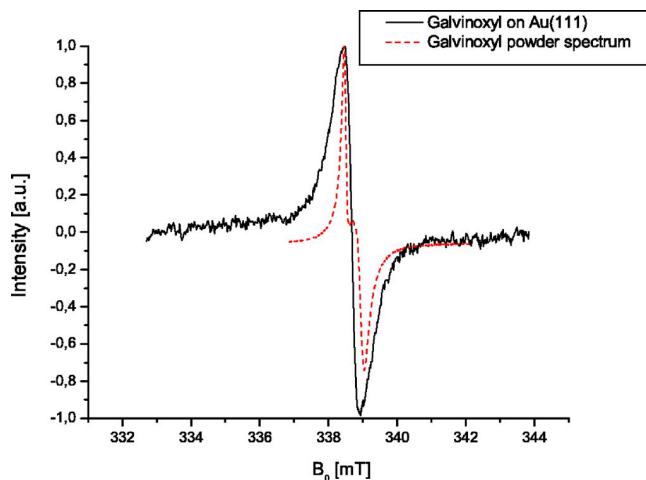


**Abb. 6.1** Strukturformel und UV/Vis-Absorptionsspektrum von Galvinoxyl (Graph digitalisiert aus [84]).

Das Galvinoxyl wurde u.a. deshalb ausgewählt, da es bereits benutzt wurde, um die Effizienz organischer Solarzelle zu steigern, indem die aktive Schicht damit dotiert wurde [84]. Daher wurde eine gewisse Stabilität unter Beleuchtung vermutet, wobei die Leistung pro Fläche bei der Sonne (ca.  $0.02 \text{ W/cm}^2$ ) um Größenordnungen kleiner ist als bei einem durch ein Mikroskopobjektiv fokussierten Laser-Strahl.

Die Literatur erwähnt nichts über das photochemische Verhalten des Galvinoxyls in Feststoff-Form. Es sind nur Messungen in Lösung bekannt. Bis 2012 wurde vermutet, dass in Lösung bei Bestrahlung photoinduzierte Disproportionierung stattfindet. Spätere Messungen

zeigten, dass die Lösung durch die intensive Bestrahlung ionisiert wird und Galvinoxyl höchstens für eine sehr kurze Zeit von 3 ns ein Elektron einfängt, wodurch ein Galvinoxylat-Anion gebildet wird [85].



**Abb. 6.2** ESR-Messung des Galvinoxyls auf der Au(111) Oberfläche (schwarze Linie) im Vergleich mit dem Galvinoxyl Pulver-Spektrum (rote Linie) [86].

Die ESR-Messungen zeigen, dass das Galvinoxyl den  $g$ -Wert von 2.00 besitzt und unreaktiv gegenüber Sauerstoff ist [86]. Es wird keine Reaktion des Feststoffs nach 3 Monaten und keine nach drei Tagen in Isooktan beobachtet. Das Radikal zerfällt in Lösung langsam, aber nicht durch die Reaktion mit Sauerstoff [87]. Die Messungen an der Luft müssten deshalb relativ unproblematisch sein.

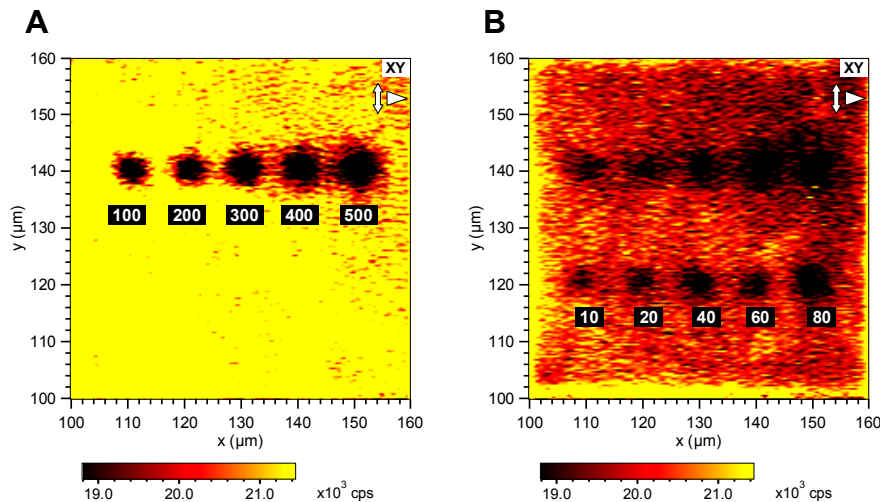
Das ESR-Spektrum zeigt eine geringe Anisotropie im Pulver und keine Hyperfeinaufspaltung bei Beschichtung auf die Goldoberfläche (siehe Abb. 6.2). Wichtig ist, dass das Galvinoxyl auch bei Adsorption auf Feststoff nicht reduziert wird und als Radikal stabil bleibt. Die Hyperfeinaufspaltung durch die Kopplung mit dem Methylen-Wasserstoff zwischen den Phenyl-Gruppen ist nur in Lösung messbar [86]. In einem Kopplungsexperiment wird deshalb im Spektrum des gekoppelten Spins nur ein Signal erwartet.

### 6.1.1 Bestrahlung bei Raumtemperatur

Es wurden 2.6 mg kommerziell erhältlichen Galvinoxyl (*SIGMA-ALDRICH*) in 25 ml Toluol (> 99.5 %; < 50 ppm H<sub>2</sub>O; über Molsieb gelagert; *CARL-ROTH*) gelöst und 4  $\mu$ l der Lösung auf ein plasmagereinigtes Deckglas getropft und eintrocknen gelassen. Da es auf diesem Gebiet keine Erfahrungswerte gab, wurde die in [32] verwendete Konzentration von N@C<sub>60</sub> auf Galvinoxyl umgerechnet.

Zuerst sollte untersucht werden, ob und bei welcher Leistung das Ausbleichen stattfindet. Es wurde auf folgende Weise gemessen: Jeweils ein Punkt wurde mit der genannten Leistung für 1 min bestrahlt. Anschließend wurde mit 50 mW (4% Konfig.) die Restfluoreszenz ausgelesen, was auch zusätzliches Ausbleichen verursachte (siehe Abb. 6.3).

Es wird deutlich, dass das Ausbleichen bei jeder Leistung stattfindet. Wobei gesagt werden muss, dass ein Pulsexperiment wie die Messung einer Rabi-Oszillation mit der Anregungsleistung unterhalb von 50 mW (4% Konfig.) an einem  $NV^-$ -Einzelzentrum bereits Tage benötigt, um eine aussagekräftige Statistik zu erreichen. Andererseits wurde hier wahrscheinlich zu viel Substanz aufgetragen, sodass Prozesse im Festkörper möglich waren, die bei einzelnen Molekülen nicht oder nicht so stark ausgeprägt sind. Es war erwünscht eine Auftragung möglichst mit einer einzigen molekularen Lage zu erreichen, um bei der geplanten Oberflächenkopplung die  $NV^-$ -Zentren nicht zu überstrahlen und die Interaktion zwischen den Galvinoxyl-Molekülen zu minimieren, damit keine Photochemie stattfindet.



**Abb. 6.3** Verhalten von Galvinoxyl bei Bestrahlung mit 532 nm Laser unterschiedlicher Leistung bei RT (Angabe in mW für 4% Konfiguration). **(A)** Erste Reihe mit Bestrahlungsdauer von 1 min pro Spot und Ausleseleistung von 50 mW. **(B)** An demselben Bildausschnitt zweite Reihe mit geringerer Leistung, mit Bestrahlungsdauer von 1 min pro Spot und Ausleseleistung von 50 mW.

### 6.1.2 Bestrahlung im Kryostat

Nachdem bei Raumtemperatur bei Galvinoxyl das Ausbleichen beobachtet wurde, wurde untersucht, ob es sich durch Kühlung vermeiden lässt. Parallel sollte betrachtet werden, ob während der Kühlung eine Drift der Probe stattfindet, und, falls vorhanden, sich ausgleichen lässt.

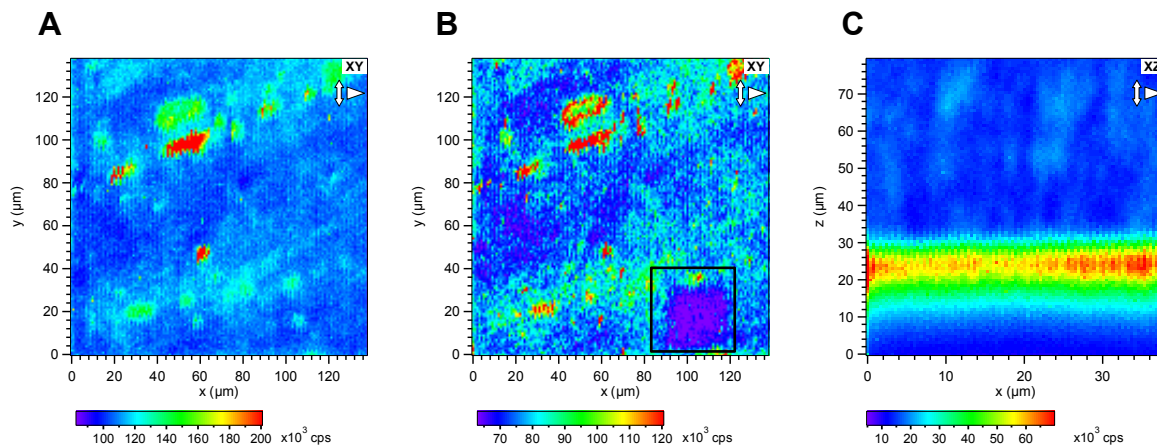
Für die Kryostat-Messung wurde ein Tropfen der Galvinoxyl-Stammlösung auf ein gereinigtes Diamantsubstrat getropft und eintrocknen gelassen. Die Probe wurde auf den Kryostat-Probenhalter mit Leitsilber geklebt. Danach wurde der Kryostat mit Flüssigstickstoff auf  $-190^\circ\text{C}$  gekühlt und stabilisiert (für die Stabilisierung musste der Stickstofffluss gedrosselt werden, sodass die Temperatur gerade noch konstant blieb). Es wurde mit dem speziellen Mikroskopobjektiv *LUCPLFLN 40X* mit 4 mm Arbeitsabstand und einer Deckglaskorrektur gemessen.

Trotz der Kühlung wurde im vergrößerten Bereich nach der Messung ein Ausbleichen um 50 kcps beobachtet (siehe Abb. 6.4 (B)). Da sich aber im gesamten Flächenscan fluoreszierende Strukturen erkennen ließen, war die Galvinoxyl-Konzentration eindeutig zu hoch. Insgesamt konnte in dieser Messung der betrachtete Bereich ca. 1.5 Stunden stabil betrachtet

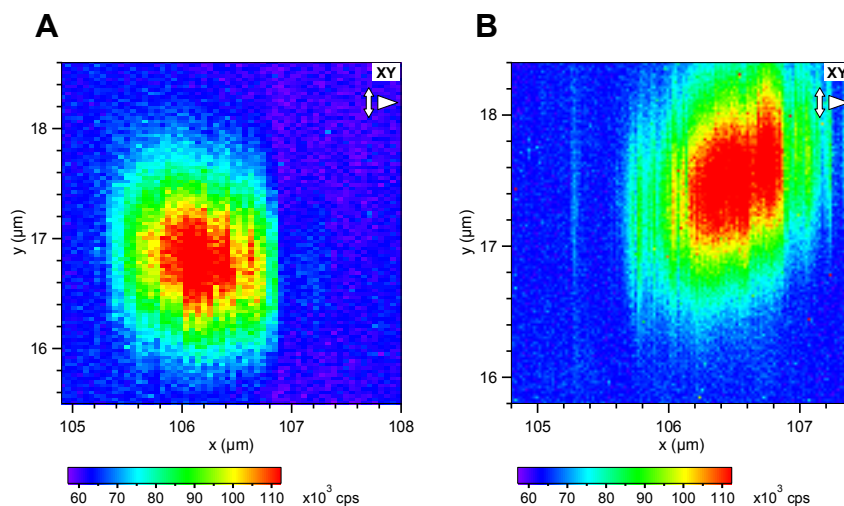
## 6 Kopplungsexperimente

werden. Allerdings musste jedes Mal, wenn die *autofocus*-Funktion die thermische Drift nicht mehr ausgleichen konnte, der Stickstoff-Durchfluss manuell nachjustiert werden.

Es wurde auch die thermische Drift während der stabilen Phase betrachtet, indem ein  $NV^-$ -Cluster im Volumen verfolgt wurde (siehe Abb. 6.5). Die Bilder wurden je 10 min lang im Abstand von 20 min aufgenommen. Der  $NV^-$ -Cluster bewegte sich dabei um nur 500 nm. Solche thermische Drift war nachverfolgbar und schwächer als während vieler CW ODMR Messungen.



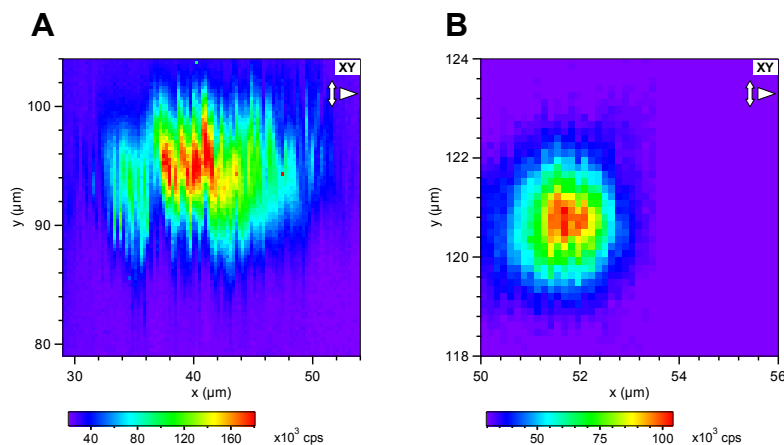
**Abb. 6.4** Galvanoxylyl auf EL6 im Kryostat bei  $-190\text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurde mit typischen 200 mW (4% Konfig.) gemessen. **(A)** Erster XY-Scan der Oberfläche. **(B)** Derselbe XY-Flächenscan nachdem ein Bereich vergrößert betrachtet wurde. **(C)** Das Tiefenprofil zeigt die mit Galvanoxylyl markierte Oberfläche.



**Abb. 6.5** Messung im Kryostat während der stabilen Phase bei  $-190\text{ }^\circ\text{C}$  (Flüssigstickstoffkühlung). Die Kühlung wurde ausgeschaltet, thermische Drift durch langsame Erwärmung. **(A)** 10-minütige Messung eines  $NV^-$ -Clusters. **(B)** Dieselbe Messung durchgeführt 20 Minuten später. Es ist ein Sprung während der Messung um ca. 100 nm erkennbar. Solche geringe Drift lässt sich mit der *autofocus*-Funktion noch gut kontrollieren.

Es wurde auch die Kühlleistung variiert, um festzustellen, bei welcher Temperatur die Driftstabilität am größten war (siehe Abb. 6.6). Bei voll laufender Kühlung mit Flüssigstick-

stoff war die Bewegung der Probe zu stark. Denn sie wurde vom unregelmäßig ankommenden flüssigen Stickstoff, der in der Stange explosionsartig verdampfte, sehr stark erschüttert. Die Erschütterung hörte bei Drosselung des Stickstoffflusses erst vollständig auf, als die Temperatur bei  $-102^{\circ}\text{C}$  war. Dann wurde von der ansaugenden Pumpe nur noch Stickstoff-Gas durch die Kühlstange geleitet (max. Gas-Durchsatz  $56\text{ L/min}$ ).



**Abb. 6.6** Messungen mit unterschiedlicher Kühlleistung. **(A)** Vollständig laufende Kühlung mit Flüssigstickstoff ( $-190^{\circ}\text{C}$ ). Bei laufender Flüssigstickstoffkühlung erzitterte die Kühlstange durch die explosive Verdampfung des Stickstoffs im Inneren des Kryostats bzw. direkt vor dem Anschluss der Leitung an die Kühlstange, sodass sich ein Spot nicht mehr rund abbilden ließ. **(B)** Kühlung gedrosselt ( $-102^{\circ}\text{C}$ ).

### 6.1.3 Zusammenfassung

Mit dem verwendeten Setup konnte die Fluoreszenz des Galvinoxyls beobachtet werden: Das Tiefenprofil zeigte, dass die Probenoberfläche z.B. mit Galvinoxyl als Fluoreszenzfarbstoff markiert werden kann. Es wurde wahrscheinlich eine zu hohe Substanz-Konzentration verwendet, weshalb das Ausbleichen durch erhöhte Absorption im Festkörper trotz Kühlung begünstigt wurde. Die Kühlung bis auf die Temperatur des Flüssigstickstoffs war technisch realisierbar aber nicht ausreichend stabil für optische Messungen. In der für optische Messungen stabilsten Betriebsart mit Flüssigstickstoff erreichte der Kryostat eine Temperatur  $-102^{\circ}\text{C}$ .

### 6.1.4 Ausbleichen organischer Moleküle

Da in dieser Arbeit das stabile organische Radikal Galvinoxyl als Quelle von Dunkelspins zur Oberflächenkopplung benutzt wurde und photochemisch induziertes Ausbleichen (engl. *photobleaching*, ab jetzt nur Ausbleichen) auftrat, soll an dieser Stelle kurz allgemein betrachtet werden, welche Prozesse und auf welche Weise die Fluoreszenz der Moleküle verringern. Auch soll betrachtet werden mit welchen Methoden es möglich wäre das Ausbleichen zu verhindern bzw. zu verringern [88].

Für die Messung von Einzelmolekülen muss man ihre Photochemie und Photophysik verstehen. Nach der Anregung in den ersten angeregten Zustand besitzt das Molekül eine gewisse Quanteneffizienz für den *inter system crossing* (ISC) in den Triplett-Zustand. Während der Langzeitmessungen, die Stunden bis Tage dauern, werden die Moleküle vielfach in den Triplett-Zustand gelangen. Wenn die Triplett-Lebensdauer länger als der durchschnittliche Anregung-Emission-Zyklus ist, werden die Moleküle zeitweilig ausgeschaltet. Dieses Verhalten ist bei tiefer und Raumtemperatur beobachtbar. Ist die Triplett-Lebensdauer sogar noch länger als die Integrationszeit eines Pixels für ein Raster-Scan, so macht sich ein Blinken in den Fluoreszenzbildern bemerkbar.

Bei Raumtemperatur ist die Relaxation vom Triplett-Zustand in den Grundzustand strahlungslos genauso wie die innere Konversion aus dem angeregten Singulett-Zustand. Die Energie, die bei diesen strahlungslosen Übergängen freigesetzt wird, erwärmt das Molekül und seine Umgebung, reicht aber nicht aus, um die Probe makroskopisch messbar zu erwärmen.

Der langlebige Triplett-Zustand ist am Ausbleichen über zwei verschiedene Mechanismen beteiligt. Organische Triplett-Moleküle reagieren mit molekularem Sauerstoff im Grundzustand in einer Triplett-Triplett Annihilationsreaktion, die zu angeregtem Sauerstoff und dem Grundzustand-Molekül führt. Anschließend können sie vom Sauerstoff irreversibel oxidiert werden. Unter Sauerstoffausschluss sollte in einem solchen Fall die Ausbleichrate signifikant sinken. Die durchschnittliche Dauer der Messzeit, während der ein Molekül angeregt und gemessen werden kann, ist wegen des Ausbleichens antiproportional zur Anregungsintensität.

Der zweite Mechanismus des Ausbleichens macht sich bei Experimenten mit hoher Anregungsleistung bemerkbar, wobei nichtlineare photochemische Pfade wichtig werden können. Ein möglicher Pfad der Relaxation aus dem angeregten Zustand verläuft durch die Absorption eines zusätzlichen Photons. Als Beispiel für die dafür notwendige Laserleistung kann ein Experiment genannt werden, bei dem mit einem NA 1.4 Mikroskopobjektiv mit einem gepulsten Laser die Zweiphotonenanregung gemessen wurde (490  $\mu\text{W}$  am Objektiv, 840 nm, 120 fs Pulslänge) [88]. Unter der Annahme, dass die gesamte Leistung auf die von der FWHM des Laserspots (als Durchmesser) beschriebene Fläche  $A$  fokussiert wird, gilt

$$FWHM_x = \frac{0.51 \cdot \lambda_{\text{Laser}}}{NA} = \frac{0.51 \cdot 840 \text{ nm}}{1.4} = 306 \text{ nm} \quad (6-1)$$

$$A = \pi \cdot \left( \frac{FWHM_x}{2} \right)^2 = \pi \cdot \left( \frac{286 \text{ nm}}{2} \right)^2 = 73542 \text{ nm}^2 = 7.35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \quad (6-2)$$

Daraus lässt sich die aktuelle Photonenflussdichte  $\rho_{ph}$  bestimmen

$$\rho_{ph} = \frac{490 \cdot 10^{-6} \text{ W}}{7.35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2} = 666 \text{ kW/cm}^2 \quad (6-3)$$

Bei einer Leistung von 1  $\mu\text{W}$  (532 nm) wurde nur die Einphotonenanregung beobachtet. Dies entspricht einer Photonendichte von 3  $\text{kW/cm}^2$ . Zur Erklärung der Zweiphotonenanregung nimmt man vereinfacht an, dass der Wechselwirkungsquerschnitt für die Absorption in den angeregten Zustand für  $S_1 \rightarrow S_N$  (S: Singulett) und  $T_1 \rightarrow T_N$  (T: Triplett) Übergänge nahezu dieselbe Größenordnung hat, und dass die Wahrscheinlichkeiten für photochemische Reaktion

aus dem doppelt angeregten Zustand für beide Fälle auch nahezu identisch sind. Da die  $T_1$ -Lebensdauer wesentlich länger als die  $S_1$ -Lebensdauer ist, geschieht die Multiphotonen-Photochemie überwiegend über den Triplett-Pfad [88]. Die Triplett-Triplett-Absorptionen besetzen sehr energiereiche angeregte Zustände und führen zu hochreaktiven Molekülen mit ungepaarten Elektronen. Durch die Besetzung dieser Zustände können anschließend irreversible chemische Reaktionen wie z.B. die Abspaltung von Wasserstoff stattfinden.

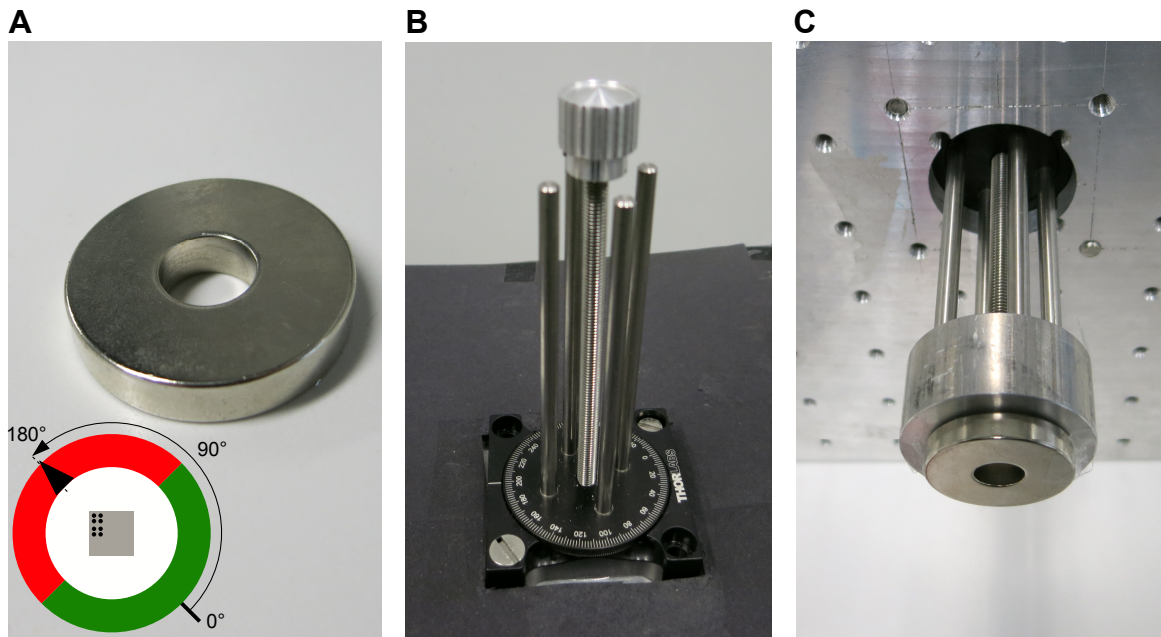
Eine Möglichkeit das Ausbleichen bzw. die Zerstörung der betrachteten Substanzen zu verringern, wäre für Moleküle mit einer relativ starren Struktur vorhanden. Diese müssten einen großen Franck-Condon Faktor der ZPL (*zero phonon line*, Linie der resonanten Absorption ohne Photon-Phonon-Kopplung) haben. Man könnte das Absorptionsspektrum des Moleküls durch das Abkühlen auf kryogene Temperatur bis auf ZPL verengen, sodass es den verwendeten Laser sehr schlecht bis gar nicht absorbieren würde. Dabei müsste die ZPL der Moleküle von der ZPL des  $NV^-$ -Zentrums ausreichend stark abweichen:  $ZPL(NV^-) \neq ZPL(\text{Mol.})$ . Aber auch in diesem Fall würde die ZPL bei Temperaturen oberhalb von 10 K verbreitert und erheblich entvölkert sein. Außerdem müsste man das  $NV^-$ -Zentrum resonant anregen und einen zusätzlichen *deshelving* Laser zum "abregen" benutzen, da der metastabile Singulett-Zustand bei kryogener Temperatur "einfriert" und keine strahlungslose Relaxation mehr spontan stattfindet.

## 6.2 ODMR-Messungen im Vakuum

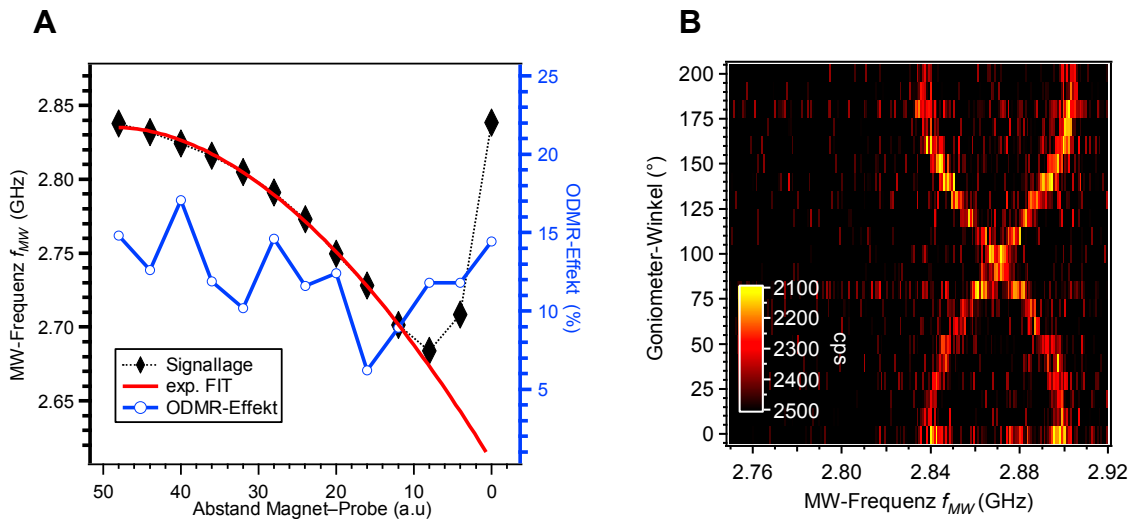
Bevor die Pulsexperimente im Vakuum beginnen konnten, musste festgestellt werden, wie die Probe im Inneren des Kryostaten zu positionieren wäre, damit sie später möglichst effektiv von einem Elektromagneten beeinflusst werden konnte. Der schwere Elektromagnet außerhalb des Kryostats konnte zur Ausrichtung des Magnetfeldvektors nicht bewegt werden und befand sich bereits so nah wie möglich an der Probe bzw. dem optischen Fenster. Deshalb musste die Probe beim Einbau bereits richtig ausgerichtet sein. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob sich die ODMR-Messungen im Vakuum überhaupt durchführen lassen, da das Verhalten des neuen Probenträgers und Antennenhalters noch nicht bekannt war. Es sollte auch getestet werden, ob sich die 30  $\mu\text{m}$  Implantationsspotspots trotz der Galvinoxyl-Beschichtung auffinden und detektieren lassen.

### 6.2.1 Ausrichtung der Diamantplatten im Magnetfeld

Zur Ausrichtung der Diamantplatten wurde im alten, vertikalen Setup (siehe Abb. 3.3 (A)) ein Goniometer aufgebaut (siehe Abb. 6.7), mit dem ein Ringmagnet reproduzierbar gedreht und absenkt werden konnten. Der Ringmagnet wurde zuerst mit zufälliger Achsenausrichtung auf die Probe abgesenkt und so der optimale Arbeitsabstand zur Probe bestimmt (siehe Abb. 6.8 (A)). Anschließend wurde der Magnet um die eigene Achse gedreht, um die Achsen der  $NV^-$ -Zentren zu finden (siehe Abb. 6.8 (B)).



**Abb. 6.7** Aufbau des Goniometers. **(A)** Ringmagnet mit eingezeichneten Polen: die gemessene Probe, visualisiert mit einem grauen Rechteck, ist kleiner als Öffnung in der Mitte. Der Ringmagnet wird um die Probe herum gedreht. Als 0° wurde die der Implantation gegenüber liegende Ecke definiert. **(B)** Goniometer, Sicht von oben. **(C)** Positionierung des Ringmagnets auf der der Probe zugewandten Seite des Goniometers.

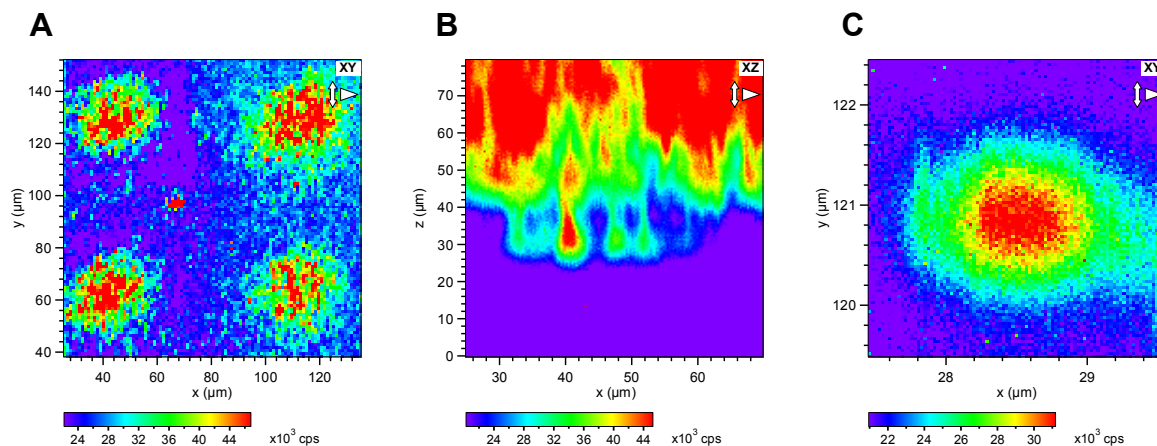


**Abb. 6.8** Kalibrierung der Probenachsen für die Ausrichtung der Proben im Kryostat (am Bsp. DS1). **(A)** Absenken des Ringmagneten (Neodym) von oben auf den Diamant. Als Einheiten dienen Umdrehungen der Schraube, mit der abgesenkt wurde. Bei 8 a.u. befand sich die Probe im Inneren des Ringmagnets. Bei 2 a.u. wurde der Anschlag am Probenträger erreicht. **(B)** Abhängigkeit der Lage des ODMR-Effekts von der Ausrichtung des Magnetfeldes entlang der Probenecken.

Die Stärke des ODMR-Effekts wurde weder durch Variation des Abstands noch die Änderung des Winkels zur Probe entscheidend beeinflusst (siehe Abb. 6.8). Alle Signalschwankungen bewegten sich innerhalb der üblichen Photonenstatistik. Die Kalibrierung zeigte, dass entweder die Probe oder der Magnet, auf die vom Mikroskop gemessene Oberflä-

che bezogen leicht verkippt war. Es zeigte sich, dass für den maximalen Einfluss des Magnetfeldes die implantierte Ecke der Probe immer in Richtung eines Magnetpols gerichtet sein musste (siehe Abb. 6.8 (B)). Die hier erreichten Werte für mögliche Signalverschiebung bzw. die Larmor-Frequenz korrelieren nicht mit den Werten des Elektromagneten, da dort die Feldstärke durch die Stromstärke eingestellt wird.

Nachdem die Probenachsen bekannt waren, wurde DS1 in den Kryostat eingebaut und durch das optische Fenster mit *LUCPLFLN 40X* gemessen, um die Auflösung zu bestimmen (siehe Abb. 6.9). Diese entsprach relativ genau den von *PSF Lab* simulierten Werten. Die laterale Auflösung war um das 2-3-fache größer als bei den Messungen an der Luft. Die etwas weiter voneinander entfernten  $NV^-$ -Zentren am Rande der Implantationsspots ließen sich trotzdem einzeln betrachten (siehe Abb. 6.9).

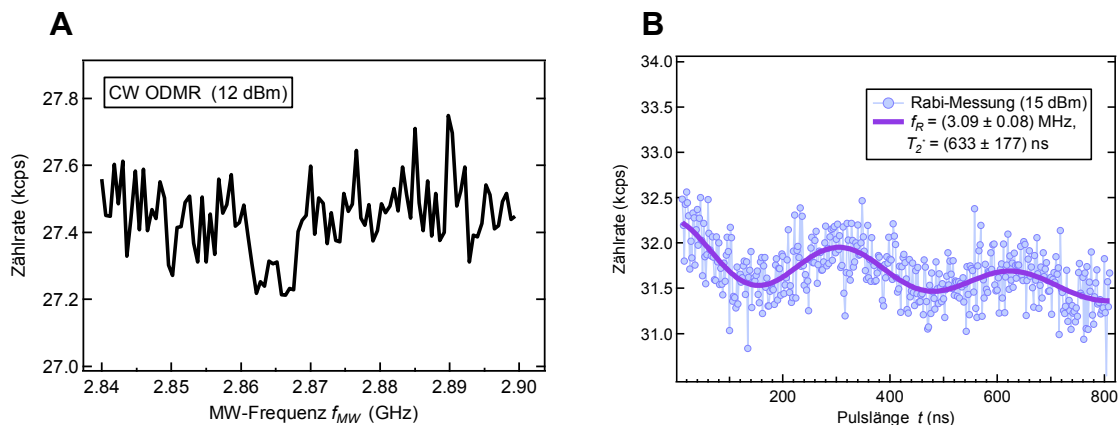


**Abb. 6.9** DS1 im evakuierten Kryostat bei Raumtemperatur betrachtet mit dem Objektiv *LUCPLFLN 40X* durch das optische Fenster *GPD-2507* mit einer Dicke von 0.7 mm. (A) Vier Implantationsspots. (B) Tiefenprofil durch einen Implantationsspot. (C) Ein  $NV^-$ -Vielfachzentrum.

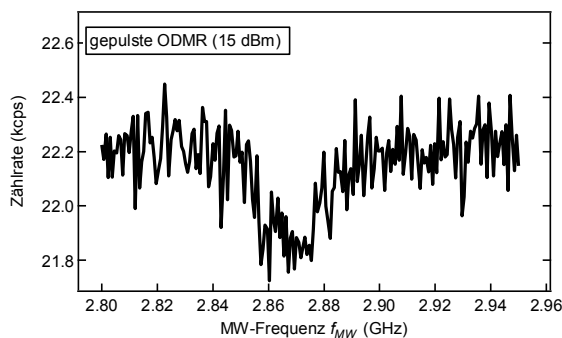
### 6.2.2 ODMR Experimente im Vakuum

Es wurde nun getestet, ob sich all die üblichen ODMR-Messungen auch nach der Beschichtung der Probe mit Galvinoxyl durchführen ließen. Dafür wurde die Stammlösung von 2.6 mg Galvinoxyl in 25 ml Toluol 1:50 verdünnt. Ein Tropfen der Lösung wurde auf DS1 aufgebracht und eintrocknen gelassen. Anschließend wurde wieder im evakuierten Kryostat ohne Kühlung gemessen.

Es konnte sowohl CW ODMR als auch davon ausgehend die Rabi-Nutation aufgenommen werden (siehe Abb. 6.10). Allerdings musste die CW ODMR in diesem Fall mit der unüblich hohen Mikrowellenleistung von 12 dBm bzw. 15 dBm gemessen werden. Dass dies ohne eine messbare thermische Drift gelang, deutet daraufhin, dass die Antenne die Probenoberfläche nicht berührt hat bzw. zum Zeitpunkt der Messung sehr ineffizient positioniert war. Es konnte auch gepulste ODMR beobachtet werden (siehe Abb. 6.11), wodurch bis auf die etwas zu hohe notwendige Mikrowellenleistung endgültig gezeigt wurde, dass zumindest die Kryostat-Verdrahtung korrekt war.



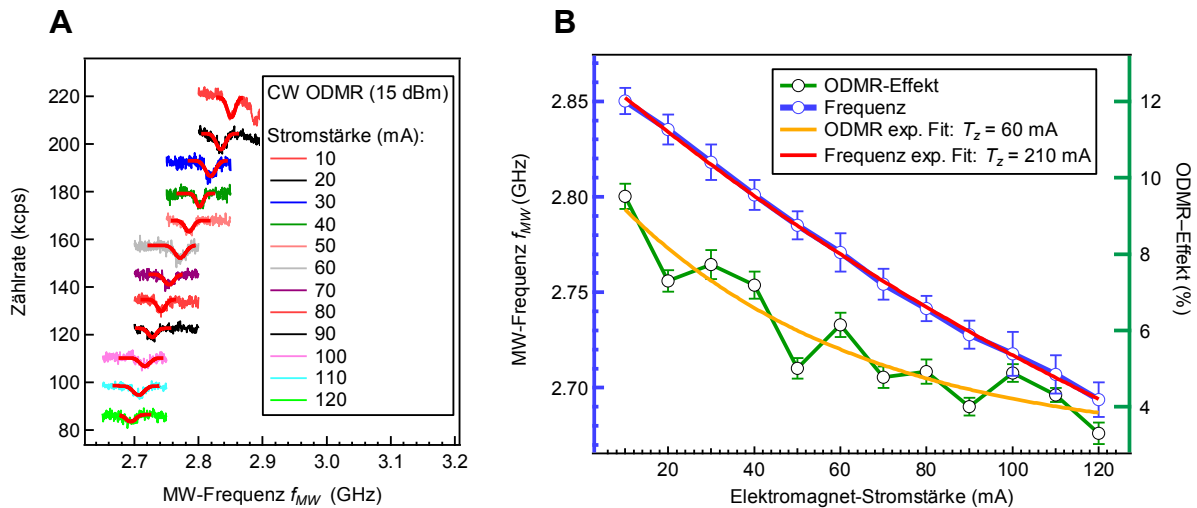
**Abb. 6.10** Vakuum-Messungen an einem oberflächennahen  $\text{NV}^-$ -Zentrum ohne Kühlung mit Galvanoxyll beschichtet. **(A)** CW ODMR. **(B)** Zugehörige Rabi-Messung (2.868 GHz). Nettozählrate des  $\text{NV}^-$ -Zentrums war ca. 10 kcps, es war mindestens ein Dreifachzentrum (Messung war somit eine Ensemble-Messung).



**Abb. 6.11** Gepulste ODMR am  $\text{NV}^-$ -Zentrum aus Abb. 6.10.

Nachdem sich die Pulsexperimente als technisch durchführbar gezeigt haben, wurde die Wirkung des Elektromagnets abhängig von der benutzten Stromstärke betrachtet (siehe Abb. 6.12). Es wurde dabei eine Korrelation zwischen der Stärke des Magnetfelds, der Änderung der Larmor-Frequenz des betrachteten Spins und der Größe des ODMR-Effekts beobachtet. Ab einer Stromstärke von 120 mA war der ODMR-Effekt nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden. Durch die vom Kryostat und dem Mikroskopobjektiv eingeschränkte Geometrie ließ sich das Magnetfeld nicht exakt parallel zur betrachteten NV-Achse ausrichten.

Durch die Erhöhung der Stromstärke wurde die senkrechte Komponente des Magnetfeldes schließlich zu hoch und mischte die Zustände so stark, dass ein ODMR-Effekt nicht mehr möglich war. Dies war zu erwarten, da der Diamant mit der  $\{001\}$ -Fläche zum Mikroskopobjektiv ausgerichtet war, während das Magnetfeld angenähert durch  $\{-110\}$  bzw. unter dem Winkel von ca.  $80^\circ$  verlief und die betrachtete NV-Achse durch  $\{111\}$  verlief.



**Abb. 6.12** Vakuum-Messungen an einem oberflächennahen  $NV^-$ -Zentrum bei RT mit Galvinoxyl beschichtet. (A) CW ODMR Roh-Signal, konstante Verschiebung zwischen den Messungen entlang der Ordinate manuell eingestellt. (B) In Blau dargestellt ist die Resonanzfrequenz der ODMR Linien, in Grün die Effizienz des ODMR-Effekts und in Rot der exp. Fit der Frequenz, in Orange der exp. Fit des ODMR-Effekts. Die Larmor-Frequenz des betrachteten Spins bewegt sich in die gewünschte Richtung. Die Verringerung des ODMR-Effekts ist aber sehr groß. Durch die Zerfallskonstante  $T_z$  des exponentiellen Fits lässt sich zeigen, dass der ODMR-Effekt schneller fällt als sich die Larmorfrequenz verschiebt. Ab 120 mA lässt sich kein ODMR-Signal mehr vom Rauschen unterscheiden.

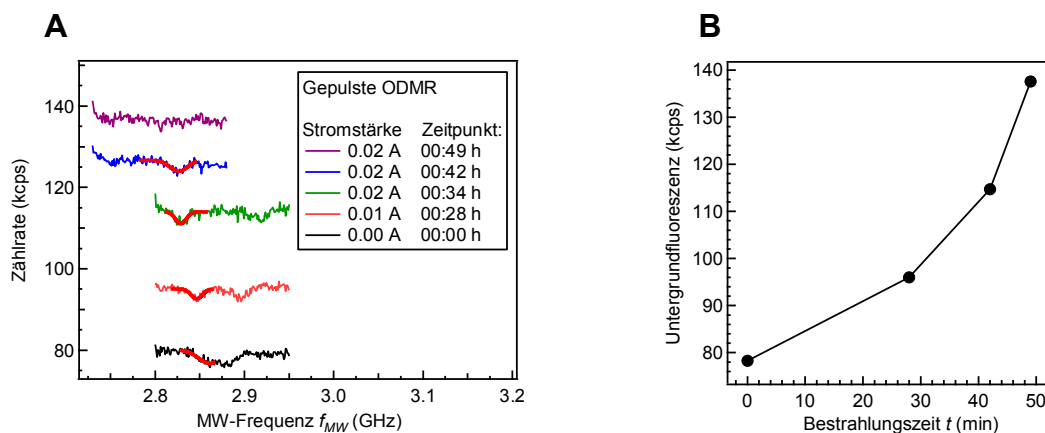
### 6.2.3 Photoaktivierung im Vakuum

Um die nächste Messung zu verstehen, muss die Vorgeschichte bekannt sein. Es war ursprünglich geplant durch gepulste ODMR und gleichzeitige Messung beider Larmor-Frequenzen die Lage des Magnetfeldvektors im Verhältnis zur NV-Achse genau zu bestimmen (siehe Abb. 6.13 (A)). Es war, wie aus der Abb. 6.12 ersichtlich, zu erwarten, dass die ODMR-Effizienz sinkt und die gesamte Fluoreszenz des  $NV^-$ -Zentrums durch das Mischen der Zustände leicht verringert wird, jedoch sollte sich die Empfindlichkeit im gepulsten Modus erhöhen. Die in Abb. 6.13 verwendete Stromstärke dürfte jedoch noch nicht ausreichen, um die Fluoreszenz messbar zu verringern.

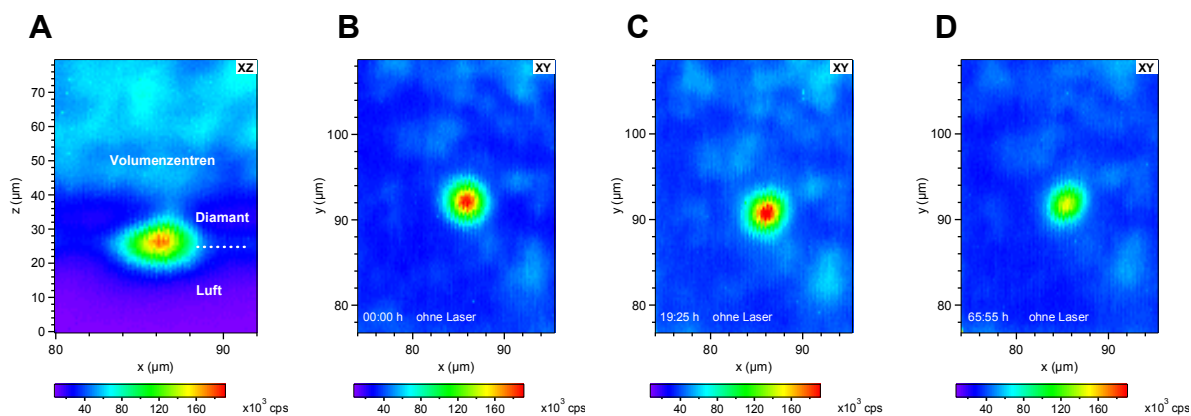
Alle bisherigen Messungen wurden stets am ersten Tag der Kryostatbeladung durchgeführt, an dem auch das Evakuieren gestartet wurde. Diese Probe (DS1, gereinigt und *nicht* beschichtet mit Galvinoxyl) befand sich zwecks besserer Stabilisierung bereits einen Tag im Vakuum. Die in Abb. 6.13 (A) gezeigten Messungen gepulster ODMR haben untereinander keinen manuellen Offset auf der Ordinate: Es wurde Echtzeit-Photoaktivierung im Vakuum während der ODMR-Messung beobachtet (siehe Abb. 6.13 (B)). Diese überdeckte oder zerstörte den ODMR-Effekt; er war nach der Photoaktivierung nicht mehr messbar.

Es wurde auch getestet, ob diese Photoaktivierung möglicherweise auch spontan abklingt (siehe Abb. 6.14). Sofort nach dem Einschalten des Lasers konnte eine weitere Aktivierung beobachtet werden. Erst nach 76 Stunden ohne Laser sank die Fluoreszenz um 25 %. Obwohl hier nicht dargestellt, wurde die Aktivierung sowohl an DS1 als auch an DS4, mit und ohne Beschichtung mit Galvinoxyl, reproduzierbar ab dem 2. Abpumptag beobachtet. Es wurde auch das Befestigen der Probe mit Sekundenkleber statt Leitsilber getestet. Die Mes-

sung wurde auch in nicht evakuierter Kammer gemessen: Wie erwartet wurde an der Luft keine Photoaktivierung beobachtet.



**Abb. 6.13** Messung gepulster ODMR am DS1 am Tag nach dem Erreichen des Basisdrucks im Kryostat (200 mW, 4% Konfig.). **(A)** Photoaktivierung des Untergrunds und Verringerung des ODMR-Effekts trotz identischer Messbedingungen. Alle Messkurven ohne Verschiebung entlang der Ordinate. **(B)** Untergrundfluoreszenz in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit dem Laser.



**Abb. 6.14** Abklingen der Photoaktivierung im Vakuum nach dem Ausschalten des Lasers (200 mW, 4% Konfig.). **(A)** XZ-Tiefenprofil nach der Bestrahlung (132 min). **(B)** Flächenscan direkt nach der Bestrahlung. **(C)** 19.5 Stunden nicht bestrahlt. **(D)** 66 Stunden nicht bestrahlt. Die detektierte Intensität ist um 25 % gesunken.

Die Vakuumkammer war komplett nach UHV-Standard durch mehrstündige Ultraschallbehandlung in Isopropanol und Aceton gereinigt. Zwischen der Kammer und der Pumpe war ein Ölnebelfilter vorgeschaltet. Es lässt sich dennoch nicht ausschließen, dass die Kammer, nur durch den Ölnebelfilter von der Pumpe getrennt, im Kühlbetrieb wie eine effektive Kryopumpe wirkte, und so das Pumpenöl im Inneren adsorbierte. Nach dem Abpumpen der Kammer ohne Kühlung desorbierte das Öl und lagerte sich u.a. am Diamant ab, wo durch Bestrahlung mit dem Laser die Photoaktivierung stattfand. Dafür würde sprechen, dass die Proben nach dem Auskochen in der Säure in den zuvor betroffenen Bereichen keine Spuren der Aktivierung zeigten.

### 6.2.4 Zusammenfassung

Es lässt sich sagen, dass die Funktion der Kryostat-Antenne eindeutig bestätigt wurde. Mit ihr konnte CW ODMR, gepulste ODMR und Rabi-Nutation auch durch die Galvinoxylschicht aufgenommen werden. Die Probe im Vakuum konnte akzeptabel aufgelöst durch das Kryostatfenster abgebildet werden. Das Magnetfeld war bisher nicht perfekt ausgerichtet, es ließ sich aber bereits der Einfluss der Magnetfeldstärke auf die Larmor-Frequenz der beobachteten  $NV^-$ -Zentren erkennen. Nach einer mehrtägigen Messung im Vakuum wurde eine nicht erklärbare Photoaktivierung des Messpunktes an bisher problemlos gemessenen Diamantplatten beobachtet. Diese ließ sich stets nur in Vakuum unabhängig von der Variation anderer Parameter des Experiments reproduzieren. Dadurch wurde die dauerhafte Messung unter Kühlung praktisch undurchführbar. Es wird vermutet, dass der Ölnebel während der Kühlphase durch die spezielle Ölfalle bis in die Kammer durchdiffundierte und sich dort als Film ablagerte. Bei RT resorbierte der Nebel im Vakuum wieder, lagerte sich auf dem Diamant ab und wurde photochemisch aktiviert. Dieses Problem lässt sich durch die Benutzung einer UHV-Pumpe oder den Einbau einer aktiven Kühlfalle umgehen.

## 6.3 Praktische Spin-Präparation und Kopplungsexperimente

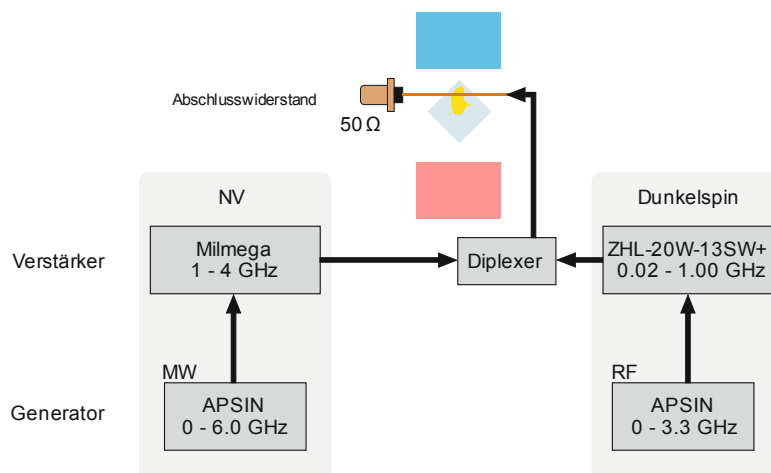
Für die Messung der Doppelresonanz wurde die Kryostat-Konfiguration (7% Strahlteiler) benutzt, allerdings wurde wegen der beobachteten Photoaktivierung ohne Kühlung und bei ausgebautem Kryostatfenster an Luft gemessen (mit dem X60 Luftobjektiv). Ausgehend von der abgeschätzten Länge der Iterationen (3-5 Tage mindestens) war es bisher weder technisch möglich den Kryostat so lange ununterbrochen stabil zu betreiben noch war es überhaupt möglich einfach in Vakuum zu messen. Die Aktivierung des Messorts im Vakuum mit gleichzeitiger Zerstörung des ODMR-Effekts ließ hier keine andere Wahl, als die Kopplung an der Luft zu versuchen. Allerdings wurde berücksichtigt, dass das bisher beobachtete Ausbleichen des Galvinoxyls möglicherweise durch die zu hohe Konzentration begünstigt wurde (wegen der höheren Absorption im Festkörper) und das Diamantsubstrat mit stark verdünnter Galvinoxyl-Lösung beschichtet. Die Magnetfeldstärke reichte nicht aus, um Experimente mit Polarisationstransfer durchzuführen, denn dazu müsste die Larmorfrequenz  $f_1$  des Spins des  $NV^-$ -Zentrums mindestens auf 1.00 GHz abgesenkt und die Larmorfrequenz  $f_2$  des Dunkelspins auf 1.00 GHz angehoben werden (dabei gilt bei optimaler Ausrichtung des Magnetfelds entlang der NV-Achse:  $f_1 + f_2 = 2.88$  GHz; bei ungenauer Ausrichtung wird die Situation komplizierter). Es wurde beabsichtigt zu detektieren, bei welcher RF-Frequenz die Manipulation des Dunkelspins mit RF das Hahn-Echo des  $NV^-$ -Zentrums durch einen rein magnetischen Einfluss stört. Eine Messung der Kopplung mit einer Kombination von RF und MW war technisch grundsätzlich durchführbar [29].

### 6.3.1 Messkonfiguration

Für die Messung der Doppelresonanz ist es notwendig jeden Spin mit einer eigenen Resonanzfrequenz zu manipulieren. In unserem Fall war der Unterschied von RF und MW so groß (in der Größenordnung von 2.5 GHz), dass diese Bandbreite nicht von einem einzigen

Verstärker abgedeckt werden konnte. Es gab hier eine Alternative die Leistung beider Verstärker an den Messort zu bringen: Getrennte Antenne für den jeweiligen Frequenzbereich zu benutzen oder die Leistung zu kombinieren und mit einer gemeinsamen Antenne zu arbeiten. Die Lösung mit zwei Antennen musste als technisch nur sehr schwer durchführbar verworfen werden, da das Einlöten von zwei 20  $\mu\text{m}$  durchmessenden Antennen kaum möglich und ihre Positionierung nebeneinander nicht reproduzierbar wäre.

Die beiden Verstärker waren deshalb durch einen Diplexer verbunden, sodass ihre Signale kombiniert wurden und die Probe über die gemeinsame Antenne erreichten (siehe Abb. 6.15). Der Diplexer *PRO-DIPX 520/790-2700-7/16* (Procom, > 70 dB Isolation) kann die Leistung von zwei Eingängen mit unterschiedlichen Frequenzen (0-520 MHz und 970-2500 MHz) auf einen Ausgang kombinieren, während er gleichzeitig die Eingänge voneinander isoliert. Die Isolation verursacht als Nebeneffekt die Dämpfung der Leistung am Ausgang (< 1dB typisch). Allerdings ist es in der Praxis wegen der quadratischen Abstandsabhängigkeit der Mikrowellenamplitude wichtiger, für eine effiziente Leistungseinkopplung die Antenne möglichst auf die Substratoberfläche aufliegen zu lassen, sodass sie im Flächenscan ca. 20  $\mu\text{m}$  breit erscheint, als eine niedrige Dämpfung im Diplexer zu haben. Die Dämpfung von 1 dBm war in diesem Zusammenhang vernachlässigbar gering.



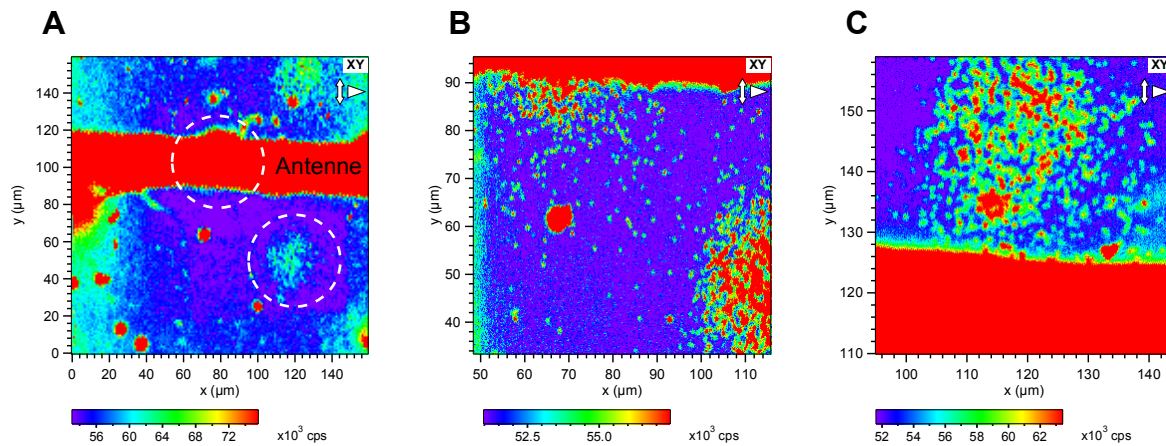
**Abb. 6.15** Konfiguration der Verstärker für gekoppelte Experimente. Der Diamant, beschichtet mit gelbem Galvanoxylyl, ist mit der implantierten Ecke nach oben befestigt, sodass das Magnetfeld des Elektromagnets (symbolisiert durch roten und blauen Rechtecke) senkrecht zum Verlauf der Antenne (kupferfarbene Leitung) wirkt. Die Verstärker sind mit der Antenne über einen Diplexer verbunden.

### 6.3.2 Präparation mit Galvanoxylyl

Die Stammlösung von 2.6 mg Galvanoxylyl in 25 ml Toluol wurde 1:50 verdünnt. Die Lösung wurde mit einer Chromatographie-Kapillare punktgenau auf die Implantation von DS4 5-mal aufgebracht und jedes mal eintrocknen gelassen.

Die Verdünnung um das 50-fache führte dazu, dass die Fluoreszenz der Galvanoxylyl-Beschichtung kaum bis gar nicht detektierbar wurde. Die  $\text{NV}^-$ -Zentren darunter ließen sich bei allen Spots immer noch sehr gut abbilden (siehe Abb. 6.16). Auch die Antennen-Positionierung war sehr günstig: Sie wurde scharf mit einem Durchmesser von ca. 15  $\mu\text{m}$  abgebildet, sodass man vom Kontakt mit der Diamantoberfläche ausgehen konnte. Dadurch

konnte durch effizientere Einkopplung von RF und MW mit relativ geringer Leistung gemessen werden, um den thermischen Einfluss so gut wie möglich zu vermeiden.



**Abb. 6.16** Fluoreszenz von DS4 nach der Beschichtung mit verdünnter Galvinoxyl-Stammlösung. Bei den homogenen “roten“ Punkten mit 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser handelt es sich um Staubkörner. **(A)** Die Übersicht zeigt vier Hauptimplantationssspots, von denen zwei von der Antenne verdeckt sind, da die vier Spots ein Quadrat bilden. Die betrachteten Spots sind mit einer gestrichelten Linie markiert. **(B)** Vergrößerung des unteren und des von der Antenne halbverdeckten mittleren linken Spots. Die Messung der Kopplung wurde an  $\text{NV}^-$ -Zentren im Abstand von bis zu 30  $\mu\text{m}$  zur Antenne durchgeführt. **(C)** Im oberen Spot sind die  $\text{NV}^-$ -Zentren zu nah beieinander, sodass der Sprung von einem Zentrum zum nächsten während dem *autofocus* sehr wahrscheinlich ist.

### 6.3.3 Auswahl des $\text{NV}^-$ -Zentrums für die Kopplung

Für die Messung der Kopplung mussten die  $\text{NV}^-$ -Zentren selektiert werden, die als Sensoren für die Dunkelspins dienen sollte.

Zuerst wurde ein  $\text{NV}^-$ -Zentrum ausgewählt, das im Radius von mindestens 3  $\mu\text{m}$  keine anderen “Nachbarn“ hatte. Damit sollte sichergestellt werden, dass die *autofocus*-Funktion im Laufe der mehrtägigen Messung nicht auf ein anderes Zentrum umspringen könnte.

Danach wurde ein CW ODMR dieses Zentrums aufgenommen. Es wurde nach einem  $\text{NV}^-$ -Zentrum mit ODMR-Effekt von mindestens 10% (bei einer MW-Leistung, die eine vernachlässigbare thermische Drift verursacht) und absoluter Zählrate von  $> 4$  kcps bei 200 mW (7% Konfig.) gesucht. Erfahrungsgemäß dauerten die Messungen mit schlechteren Eigenschaften des Zentrums viel zu lange und lieferten auch nach vielen Iterationen ein ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Die ODMR-Signale wurden anschließend durch das Anlegen des äußeren Magnetfelds von 0.04 mA um ca. 130 – 140 MHz aufgespalten. Wegen der Verkipfung der Probe beim Einkleben mit dem Leitsilber, der nicht zentralen Positionierung des Elektromagnets rund um das Mikroskopobjektiv und der nicht vernachlässigbaren Neigung des oberen Teils des Elektromagnets (siehe Abb. 6.15, durch rotes Rechteck visualisiert) in Richtung der Probe, wurde der Winkel  $\theta$  zwischen dem Magnetfeldvektor und der am günstigsten ausgerichteten  $\text{NV}$ -Achse auf ca.  $50^\circ$  abgeschätzt ( $35.3^\circ$  wären bei genauester Ausrichtung ohne Abweichungen erreichbar). In Abb. 4.22 wurde bereits verdeutlicht, dass sogar eine sehr genaue Positionierung mit optisch nicht erkennbaren Abweichungen von der gewünschten Geometrie

eine Abweichung des Winkels von  $10^\circ$  liefert. In diesem Fall war jedoch die Verkipfung des Magnets auch äußerlich erkennbar und wurde dementsprechend berücksichtigt. Da das Galvinoxyl ein Spin- $\frac{1}{2}$  Radikal ist und somit kein eigenes  $D$  besitzt, muss seine Aufspaltung energetischer Übergänge linear mit dem äußeren Magnetfeld skalieren, und zwar, da  $g = 2.00$  und annähernd isotrop ist, unabhängig von der Ausrichtung des Magnetfeldes. Es wurde abgeschätzt, dass das Signal des Dunkelspins im Bereich von  $135 \text{ MHz} \cdot \cos(50^\circ) \approx 210 \text{ MHz}$  auftreten sollte. Dementsprechend wurde auch der Bereich für die Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums gewählt.

Im Folgenden wird die Standardvorgehensweise betrachtet, mit der die Spinpräparation und anschließende Messung der Kopplung möglichst effizient und zeitsparend ohne unnötige Experimente durchführen lässt. Es wird vorausgesetzt, dass die Repolarisationszeit und somit die nützliche Zähldauer bei der bevorzugten Laserleistung der betreffenden Messanordnung bekannt ist.

Die Bestimmung von  $T_1$  ist nicht notwendig, da die nutzbare Experimentdauer durch  $T_2$  des  $\text{NV}^-$ -Zentrums in Verbindung mit dem unbekanntem  $T_2$  des Dunkelspins begrenzt ist. Die Größe von  $T_2$  des  $\text{NV}^-$ -Zentrums lässt sich gut aus der Auswertung der Rabi-Oszillation abschätzen, denn es gilt:  $T_1 \gg T_2 \geq T_2^*$ . Die Ausführung der vollständigen Hahn-Echo Sequenz ist auch nicht notwendig, es reicht nur ein Punkt des Echos durch ein gescanntes Hahn-Echo zu betrachten. Es hat sich als praktisch erwiesen, in der Pulssequenz für die Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums die Verzögerung zwischen  $\pi$  und  $\pi/2$ -Puls  $\leq T_2^*$  zu wählen, damit zum Zeitpunkt des Auslesens noch ausreichende Polarisation zur Verfügung steht.

Auf diese Weise wurde ein  $\text{NV}^-$ -Zentrum selektiert, das bei  $-6 \text{ dBm}$  mit einer absoluten Zählrate von  $5 \text{ kcps}$  einen ODMR-Effekt von  $18\%$  bei einer Larmorfrequenz von  $2.738 \text{ GHz}$  aufwies, und ein  $T_2^*$  von  $(613 \pm 74) \text{ ns}$  und die  $\pi$ -Puls Länge von  $80 \text{ ns}$  bei  $-2 \text{ dBm}$  hatte. Bei diesem Zentrum konnte auch bei einer Verzögerung von  $\tau = \tau' = 400 \text{ ns}$  ein eindeutiges gescanntes Hahn-Echo beobachtet werden.

### 6.3.4 Spektrum des gekoppelten Spins

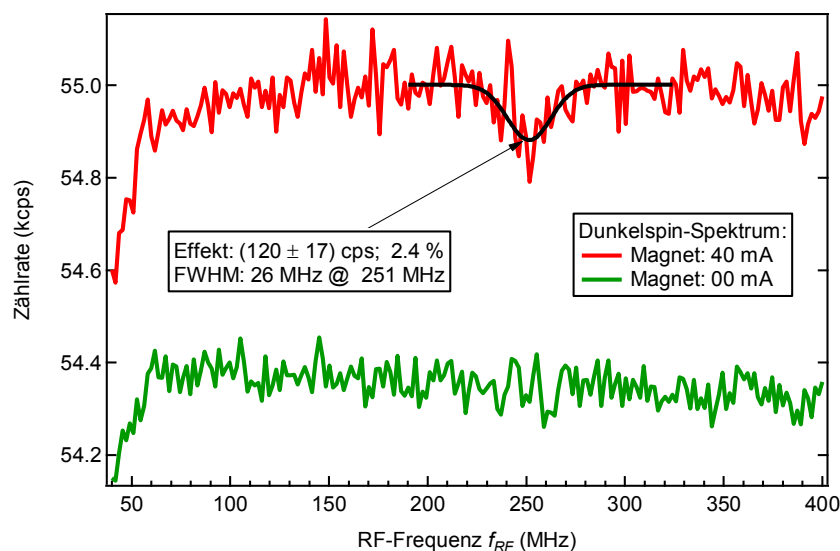
Für die Sequenz für die Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums waren die Überlegungen etwas komplizierter als bei der Auswahl des geeigneten  $\text{NV}^-$ -Zentrums. Es wurde angenommen, dass die Antenne im RF- und MW-Bereich identisch effizient ist. Die Länge des RF  $\pi$ -Pulses wurde auf  $t = 80 \text{ ns}$  festgelegt, um die Bandbreite des aufzunehmenden Signals gering zu halten, denn es gilt für die Bandbreite  $f$  eines Rechteckpulses der Länge  $t$  die Beziehung

$$\Delta t = \frac{2}{\Delta f} \quad (6-4)$$

Für  $80 \text{ ns}$  Pulsdauer wäre somit eine Bandbreite des Signals von  $25 \text{ MHz}$  zu erwarten [89]. Die Leistung des RF " $\pi$ -Pulses" wurde aber mit  $-18 \text{ dBm}$  bewusst um Größenordnungen zu niedrig gewählt, als das es sich um einen echten  $\pi$ -Puls handeln könnte. Der Gedanke dabei war, das bei hoher Leistung sowohl die thermische Funktion des RF-Verstärkers nicht vernachlässigbar sein würde, als auch die Mehrfachrotation des Dunkelspins auftreten könnte. Die Mehrfachumdrehung des Dunkelspins könnte auch im Ausgangszustand enden, da ihr

Verhalten nicht direkt beobachtbar ist, und die Messung so aussehen lassen, als wäre keine Kopplung aufgetreten. Bei niedriger Leistung des RF-Pulses würde der Dunkelspin stattdessen um einen kleinen Betrag aus der durch das Magnetfeld vorgegebenen Ausrichtung ausgeleitet werden und den Spin des  $NV^-$ -Zentrums über die magnetische Kopplung stets beeinflussen.

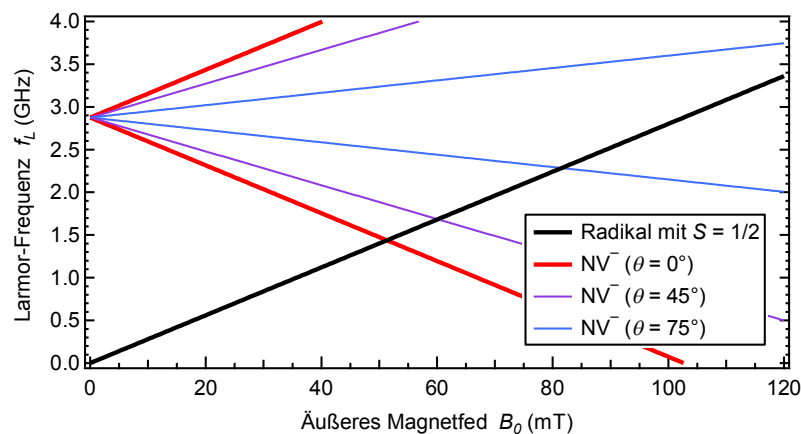
Da es sich bei der Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums an dieser Messanordnung um eine neue Messart handelt, die zudem effektiv von dem Frequenzgang des RF-Verstärkers abhängt, wurde die Messung zweimal durchgeführt: resonant und nicht resonant (siehe Abb. 6.17). Für die nicht resonante Kontrollmessung wurde nur der Elektromagnet ausgeschaltet und die übrigen Einstellungen identisch gelassen. Es wurde dadurch eine identische Leistung an die Probe geliefert, nur wurden dabei keine Spins beeinflusst bzw. keine Übergänge angeregt. Die Differenz der Absolutwerte beider Messungen ergibt sich aus dem Ausbleichen des Galvinoxyls über die Dauer der Kontrollmessung. Beide Messungen zeigen einen Signaleinbruch unterhalb von 60 MHz am Anfang des Scanbereichs. Dieser könnte durch die Gleichspannungsanteile in dem RF-Signal verursacht sein; dies würde erklären, warum er trotz der geringen Leistung in beiden Messungen erkennbar ist. Dieser Signaleinbruch ist auf jeden Fall ein Teil des thermischen Untergrunds. Im weiteren Verlauf liefert die Kontrollmessung eine "durchgezogene Linie", deren Neigung nach rechts auch durch das Ausbleichen des Galvinoxyls erklärt werden kann. Im Dunkelspin-Spektrum wird dagegen bei 251 MHz ein Fluoreszenzeinbruch mit einer FWHM von 26 MHz beobachtet. Bezogen auf die Fluoreszenz des  $NV^-$ -Zentrums von 5 kcps entspricht der Fluoreszenzeinbruch einem Effekt von 2.4 %. Die Bandbreite des Signals entspricht ziemlich genau der oben gemachten Abschätzung von 25 MHz. Allerdings ist der Signaleinbruch zwar mit 251 MHz um 40 MHz höher als erwartet, befindet sich aber immer noch im beabsichtigten Bereich.



**Abb. 6.17** Spektrum des gekoppelten Dunkelspins. Pulssequenz erfolgte mit folgenden Einstellungen: MW:  $\pi$ -Puls = 80 ns @ -2 dBm, 2.738 GHz; RF: Abfragepuls = 80 ns @ -18 dBm. In Rot ist die resonante Messung abgebildet, während dieser Messung war das Magnetfeld an. In Grün ist die Kontrollmessung bei abgeschaltetem Magnetfeld abgebildet, sie wurde bei identischen Einstellungen durchgeführt, jedoch wurde durch MW am  $NV^-$ -Zentrum kein resonanter Übergang angeregt. Die Aufnahme des Spektrums dauerte 13 Stunden.

Es gab bei dieser Messung allerdings zwei sehr starke Annahmen, die zeigen, dass die Abschätzung eine systematische Abweichung haben kann:

- 1.) Die Effizienz der Antenne wurde als identisch für RF und MW angenommen, was wahrscheinlich nicht der Fall war. Dadurch konnte nicht wirklich vorhergesagt werden, ob der Dunkelspin bei der eingestellten RF Leistung wirklich eine  $\frac{1}{4}$  Drehung oder die dem  $\pi$ -Puls entsprechende "halbe Drehung" ausführt. Es könnte genauso gut eine  $\frac{3}{4}$ -Oszillation sein. Wichtig war an dieser Stelle, irgendeine Frequenzabhängigkeit der Störung des Hahn-Echos von  $NV^-$  zu detektieren. Die Störung sollte die Fluoreszenz des  $NV^-$ -Zentrums bei der Larmor-Frequenz des Dunkelspins verringern.
- 2.) Die  $NV^-$ -Zentren besitzen eine starre Achse innerhalb des Diamanten. Im Magnetfeld wird jede Achse abhängig von dem Winkel zum Vektor des Magnetfelds (unterschiedlich) beeinflusst und spaltet die energetischen Zustände dementsprechend auf. Der Spin in einem organischen Radikal-Molekül hat eine solche Einschränkung nicht, da er delokalisiert ist und kein  $D$  und ein isotropes  $g$  besitzt. Er sieht das volle Magnetfeld und spaltet die energetischen Zustände stärker als das  $NV^-$ -Zentrum auf, mindesten aber genauso stark. Das zur Abschätzung der auf  $NV^-$  bezogenen Lage des Dunkelspin-Signals verwendete, auf dem Hamiltonian basierende Modell (siehe Abb. 6.18) berücksichtigt nicht die senkrechte Komponente des Magnetfelds, wegen der die Aufspaltung der Zustände des  $NV^-$  mit dem steigenden Magnetfeld immer weniger linear skaliert. Die Lage des Dunkelspin-Signals im Spektrum könnte also von der abgeschätzten stets in Richtung höherer Larmor-Frequenz abweichen.



**Abb. 6.18** Aufspaltung der ESR-Übergänge im äußeren Magnetfeld  $B_0$  in Abhängigkeit von dem Winkel  $\theta$  zwischen  $B_0$  und dem magnetischen Moment  $\mu$  des  $NV^-$ -Zentrums, das durch die  $NV^-$ -Achse definiert ist (stark vereinfachtes Modell auf der Basis des Hamiltonians, gilt streng genommen nicht für ein so hohes Magnetfeld, wie hier abgebildet). Das Verhalten des Dunkelspins ist für Radikale mit Gesamtelektronenspin  $S = 1/2$  und  $S = 3/2$  identisch (Galvinoxyl bzw.  $N@C_{60}$ ).

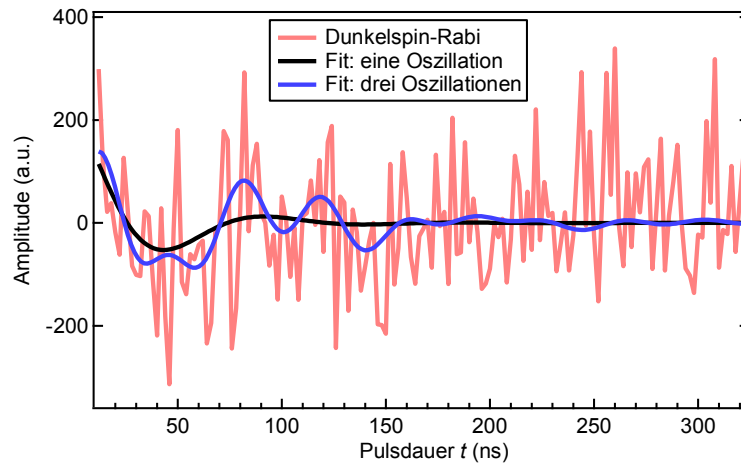
Unter der Annahme, dass bei kleinem Magnetfeld  $B_0$  der Einfluss der senkrechten Komponente des Magnetfelds vernachlässigbar war und die Aufspaltung der Zustände des  $NV^-$ -Zentrums linear stattfand, kann der Winkel  $\theta$  aus der Larmorfrequenz des Dunkelspins  $f_{RF}$  abgeschätzt werden:

$$\theta = \arccos\left(\frac{D - f_{MW}}{f_{RF}}\right) = \arccos\left(\frac{2.875 \text{ GHz} - 2.738 \text{ GHz}}{0.251 \text{ GHz}}\right) = 57^\circ \quad (6-5)$$

Dabei steht  $f_{MW}$  für die Frequenz des  $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$  Übergangs des  $NV^-$ -Zentrums.

### 6.3.5 Rabi-Nutation des gekoppelten Spins

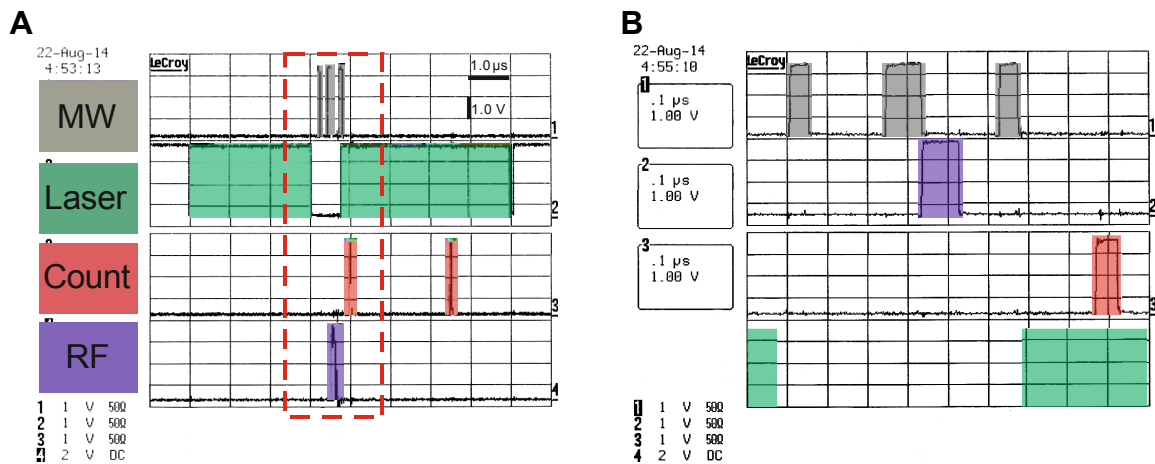
Nachdem die Larmorfrequenz des gekoppelten Spins bekannt war, wurde auch die Rabi-Nutation aufgenommen. Dafür wurde die RF-Leistung auf -10 dBm erhöht, da die maximale Länge des RF-Pulses durch den Abstand zwischen zwei MW-Pulsen, also hier durch 400 ns und 190 Messpunkte begrenzt war, man aber möglichst viele Schwingungen der Oszillation abbilden möchte.



**Abb. 6.19** Rabi-Oszillation des gekoppelten Dunkelspins (RF = 250 MHz, -10 dBm). Die für die Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums verwendete RF-Pulslänge entspricht, umgerechnet für -10 dBm, ca. 30 ns. Fitparameter für eine Oszillation:  $f_0 = (10 \pm 4)$  MHz;  $T_2^* = (33 \pm 30)$  ns. Fitparameter für drei Oszillationen:  $T_2^* = (78 \pm 50)$  ns;  $f_1 = (10 \pm 1)$  MHz;  $f_2 = (21 \pm 3)$  MHz,  $f_3 = (27 \pm 2)$  MHz.

Die Messung sollte ursprünglich deutlich länger dauern, jedoch war nach einiger Zeit das  $NV^-$ -Zentrum nicht mehr messbar: Die Statistik wurde nicht mehr besser. Es fällt jedoch auf, dass die Oszillation, wie erwartet, aus einem initialisierten Zustand oberhalb der Null startet und in der ersten, größten Schwingung in den negativen Bereich geht (siehe Abb. 6.19). Diese Initialisierung spricht dafür, dass es sich um eine echte Oszillation handelt. Wie erwartet ist die Oszillation komplex, da hier ein  $NV^-$ -Zentrum mit einem Spin-Ensemble gekoppelt wurde. Der Fit mit nur einer Oszillation kann ihren Verlauf nicht genau beschreiben. Deutlich genauer ist der Fit für drei Oszillationen, die allerdings mit unterschiedlichen Frequenzen gefittet werden: 10 MHz, 21 MHz und 27 MHz. Man braucht zwar eine bessere Statistik, um zu sagen, wie viele Oszillationen tatsächlich überlagert sind, aber bereits mit nur drei kann der Verlauf für die aussagekräftigste Hälfte der Messung recht genau beschrieben werden. Für drei Oszillationen wurde eine gemeinsame Zeitkonstante von  $T_2^* = (78 \pm 50)$  ns bestimmt. Wegen der schlechten Statistik hat sie aber einen sehr niedrigen Aussagewert, da der Fehler in der Größenordnung des Wertes ist.

## 6.3.6 Pulssequenz für das Dunkelspin-Spektrum



**Abb. 6.20** Oszilloskop-Aufnahme der vom *PulsBlasterESR-PRO* für die Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums generierten Pulssequenz. Abgebildet ist eine typische Pulssequenz; die für die Aufnahme in Abb. 6.17 verwendete hatte ein Intervall von 800 ns zwischen den MW-Pulsen und war zu lang, um ihre Vergrößerung sinnvoll mit dem Oszilloskop abzubilden. **(A)** Gesamtübersicht: Pulssequenz für einen Messpunkt (technische Realisierung des COUNT Befehls besteht aus dem START und STOP Pulsen, zwischen denen gezählt wird). **(B)** Vergrößerung des markierten Ausschnitts, Lage der Laser-Pulse nachträglich eingefügt, da ursprünglich nur 3 Kanäle aufgezeichnet wurden.

Da die Messung des Dunkelspin-Spektrums die einzige durchgeführte Pulssequenz ist, die in dieser Arbeit nicht mehrmals bestätigt wurde, soll hier die Ausgabe des Signalgenerators gezeigt werden (siehe Abb. 6.20). Die Pulssequenz wurde exakt ausgeführt, wie programmiert. Nicht abbilden lässt sich die Umschaltung der RF-Frequenz von einem Puls zum nächsten.

Die Rabi-Nutation des Dunkelspins ist als Pulssequenz dagegen unkritisch, das sie über dieselbe Software-Routine programmiert wird, mit der die Spinpolarisation, das Hahn-Echo, die Rabi-Nutation und andere Pulssequenzen mit konstant gehaltenen Frequenzen der Generatoren programmiert werden. Bei dem Dunkelspin-Spektrum handelt es sich dagegen um eine Messung im neu programmierten *sweep*-Modus.

## 6.3.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der softwareseitige Aspekt der Doppelresonanz-Messung gelöst wurde. Es wurde auch ein Protokoll formuliert und ausgeführt, um die Spinpräparation für die Messungen gekoppelter Spins schnell und effizient durchzuführen, wobei es bei hinreichend langem  $T_2^*$  aufgrund der benötigten Messdauer sinnvoll erscheint, auf die Messung des gescannten Echos von  $NV^-$  zu verzichten. Auch wurden mit der gebauten Messanordnung die ersten erfolgreichen Experimente durchgeführt, um das Spektrum eines Dunkelspins unter Benutzung unterschiedlicher RF und MW zu messen: Es wurde eindeutig die thermische Funktion des RF-Verstärkers und ein Signal mit einer Stärke deutlich außerhalb des Rauschens beobachtet. Dieses Signal lag im abgeschätzten Messbereich. Die Kontroll-

messung wurde mit identischen Einstellungen bei ausgeschaltetem Elektromagnet ausgeführt, sodass sowohl MW- als auch RF-Pulse nichtresonant erfolgten, und sie lieferte für den betrachteten Messbereich eine “durchgezogene Linie“ als Untergrund der Messung. Auch wurde ein Experiment für die Aufnahme der Rabi-Nutation des Dunkelspins durchgeführt: Es wurde dabei eine komplexe Oszillation beobachtet, die sich den Abschätzungen nach aus mehr als 3 einzelnen Oszillationen zusammensetzte. Es war zu erwarten, dass mehrere gekoppelte Spins gleichzeitig gemessen werden, da die Galvinoxyl-Konzentration nur soweit verringert wurde, um die Fluoreszenz-Aufnahmen gerade noch nicht zu stören, jedoch für das Spektrum ein starkes eindeutiges Ensemble-Signal zu liefern.

Für eine kohärente Manipulation des einzelnen Dunkelspins bzw. für die DEER-Messung sollte in der Zukunft untersucht werden, welche Konzentration des jeweils zu koppelnden Radikals die günstigste ist: Eine bei der eine “verdünnte“ monomolekulare Schicht auf dem Diamant gebildet wird, sodass ein  $NV^-$ -Zentrum immer nur ein Dunkelspin detektieren kann.

## 7 Komponenten des Quantencomputers

Der geplante Feststoff-Quantencomputer sollte, wie bereits vorgestellt, aus den auf der Diamantoberfläche positionierten mit  $N@C_{60}$  gefüllten Peapods bestehen. Ein Teil dieses Systems wurde bereits ausführlich betrachtet: der Diamant und die  $NV^-$ -Zentren. Nun war die Frage, ob die anderen Komponenten, seien es die Endprodukte wie Peapods, die Ausgangsstoffe wie  $C_{60}$  oder SWCNT (einwändige Kohlenstoffnanoröhre) oder die Verunreinigungen in Form von Katalysator-Partikeln aus der SWCNT-Produktion, die Detektion der  $NV^-$ -Zentren verhindern würden (siehe Abb. 7.1). Alle diese Komponenten könnten eine Quelle von Fluoreszenz sein, die die  $NV^-$ -Zentren überstrahlen würde.

### 7.1 Betrachtung der Testumgebung

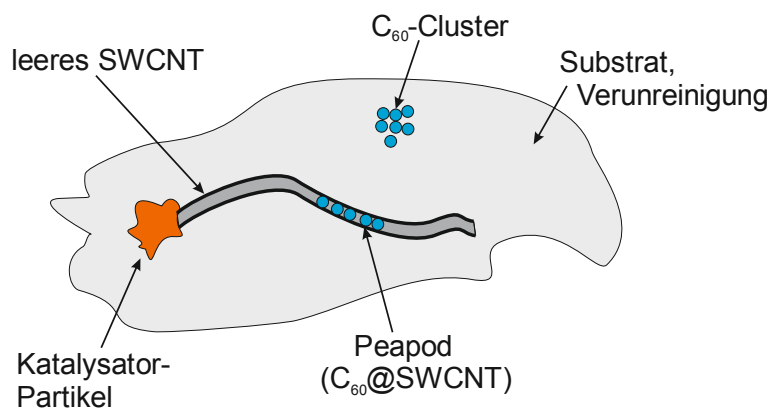
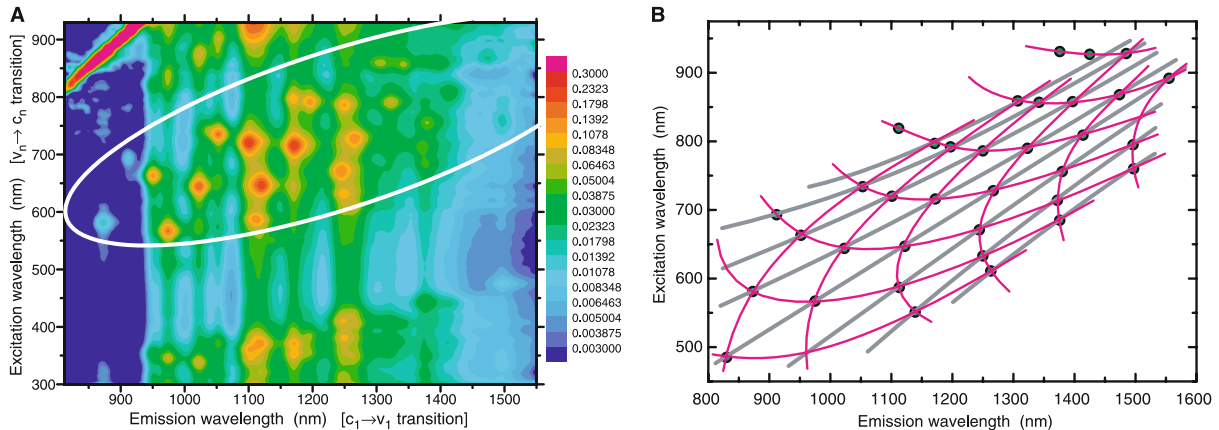


Abb. 7.1 Prinzipielle Testumgebung der Komponenten des Quantencomputers.

Da  $N@C_{60}$  und  $C_{60}$  identische optische Eigenschaften besitzen [20], letzteres aber kommerziell erhältlich ist, sollten die Fluoreszenzmessungen mit gereinigtem  $C_{60}$  bzw. mit den mit  $C_{60}$  gefüllten Peapods durchgeführt werden. Diese Messungen sollten nicht als Näherungen betrachtet werden, da sich  $N@C_{60}$  und  $C_{60}$  durch UV/Vis-Messung nicht unterscheiden lassen: Die Absorption und Fluoreszenz erfolgt nicht durch das endohedrale Stickstoffatom, sondern durch den umgebenden Fulleren-Käfig.  $N@C_{60}$  lässt sich von leerem  $C_{60}$  nur durch ESR oder HPLC unterscheiden. Die Fluoreszenz von  $C_{60}$ -Clustern wurde bei dem ersten Versuch der Kopplung mit  $N@C_{60}$  beobachtet und es wurde erwartet, dass sich größere Cluster auf die  $NV^-$ -Detektion störend auswirken [32].

Die Detektierbarkeit von einzelnen SWCNTs hing von ihren optischen Spektren ab. Die optischen Spektren der SWCNTs sind stark von der Chiralität anhängig und werden als Kataura-Plot dargestellt (siehe Abb. 7.2). Es zeigt, dass nicht alle Geometrien der Nanotubes sich mit den Si-APDs Detektieren abbilden lassen.



**Abb. 7.2** Fluoreszenz der SWCNTs in Abhängigkeit von der Chiralität bzw. als  $f(n, m)$  [90]. Bei  $n$  und  $m$  handelt es sich um charakteristischen Parameter, mit denen die Chiralität der SWCNTs beschrieben wird. **(A)** Kataura-Plot der Fluoreszenzintensität gegen die Anregungs- und Emissionswellenlänge. **(B)** Chiralität der fluoreszierenden SWCNTs: jeder Schnittpunkt der violetten Linien entspricht einer  $(n, m)$ -Kombination aus dem markierten Bereich in (A).

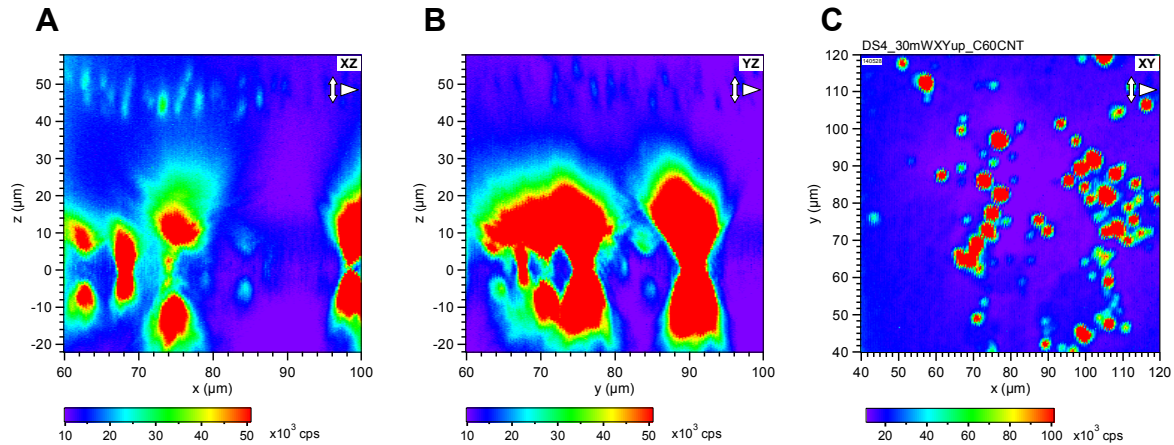
Für die Messung ihrer Fluoreszenz müssen sehr viele Faktoren gleichzeitig zutreffen: richtige Anregungswellenlänge, richtige Wellenlängenempfindlichkeit des Detektors und die passende Geometrie (Durchmesser und chiraler Winkel) der SWCNTs selbst [91], [90]. In der Literatur gibt es Messungen in denen die einzelnen SWCNTs im nahen IR um 900 nm detektiert wurden, allerdings mit einem langwelligeren Laser als 532 nm und IR-Detektoren [92],[93]. Bei einigen SWCNTs war jedoch die Detektion mit Si-Detektoren möglich [92]. Die Untersuchungen zeigen, dass die Peapods grundsätzlich dasselbe Fluoreszenzverhalten zeigen sollten wie die SWCNTs, aus denen sie hergestellt wurden [94]. Damit die Peapods mit N@C<sub>60</sub> gefüllt werden können, muss ihr Durchmesser  $> 1.2$  nm sein, sie sollten deshalb IR-Fluoreszenz zeigen.

Da durchaus die Möglichkeit bestand, dass sich weder die Peapods noch die SWCNTs abbilden lassen, sollte ihr Vorhandensein auf den Diamantsubstraten stets durch vorherige Betrachtung im *Dimension* Luft-AFM (engl.: *atomic force microscopy*) bestätigt werden. Die AFM- und Fluoreszenz-Messungen sollten sich ergänzen, da AFM mit hoher Auflösung den Durchmesser und Länge der Objekte liefert, die möglicherweise nicht fluoreszieren, während die Fluoreszenzintensität nicht von der Rauigkeit der Oberfläche oder Objekthöhe abhängt.

## 7.2 N@C<sub>60</sub> auf Diamantsubstrat

Für die Präparation von Fullerenen wurden 10  $\mu$ l der 2  $\mu$ mol Lösung von C<sub>60</sub> (aus kommerzieller C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> Mischung, gereinigt durch Filtration über Aktivkohle/Silicagel 1:2, vor der Verwendung 30 Minuten im Ultraschallbad) in Toluol auf gereinigten Diamant getropft

und eintrocknen gelassen. Das verwendete  $C_{60}$  wurde von M. Eckardt gereinigt zur Verfügung gestellt und entstammte derselben Charge, mit der auch die Füllung der Peapods vorgenommen wurde.



**Abb. 7.3** Fluoreszenz von  $C_{60}$  auf DS4, aufgenommen mit 30 mW (4% Konfig.). (A) XZ @  $Y = 80 \mu\text{m}$ . (B) YZ @  $X = 80 \mu\text{m}$ . (C) XY @  $Z = 0 \mu\text{m}$ .

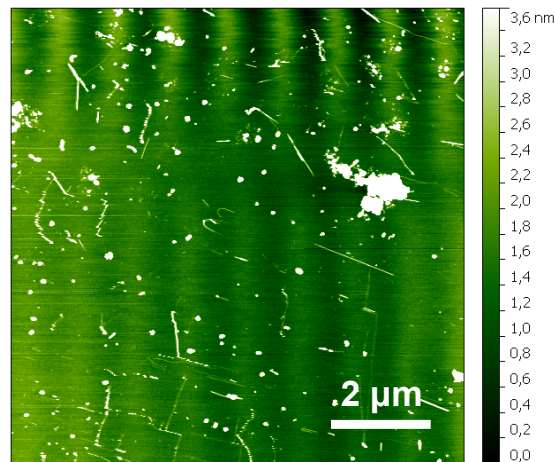
Da die Lösung nicht farblos, sondern erkennbar violett war, wurde erwartet, dass die Konzentration für die Beobachtung von  $C_{60}$ -Clustern ausreicht. Die Lösung wurde auf dem optisch reineren implantierten Diamant DS4 präpariert, der dennoch einige  $NV^-$ -Zentren im Volumen besaß (siehe Abb. 7.3). Dadurch gab es die Möglichkeit, die Fluoreszenz der  $C_{60}$ -Cluster mit der von  $NV^-$ -Zentren zu vergleichen, die hier in einer Tiefe von  $50 \mu\text{m}$  unter der Oberfläche beobachtet wurden (siehe Abb. 7.3 (A)).

An der Diamantoberfläche wurde nach der Beschichtung eine sehr intensive Fluoreszenz kugelförmiger Gebilde bereits bei 30 mW (4% Konfig.) beobachtet. Die Tiefenprofile zeigten typische Sanduhrprofile der PSF mit dem Zentrum auf der Diamantoberfläche, wie sie nur bei sehr intensiv fluoreszierenden Strukturen erkennbar sind. Es ist offensichtlich, dass das vorliegende freie  $C_{60}$  in Clusterform sowohl sichtbar sein als auch die Messung empfindlich stören würde, indem es die  $NV^-$ -Zentren überstrahlt. Es sollte bei der Befüllung der Peapods berücksichtigt werden, dass kein  $C_{60}$  außen auf den Peapods haften bleibt.

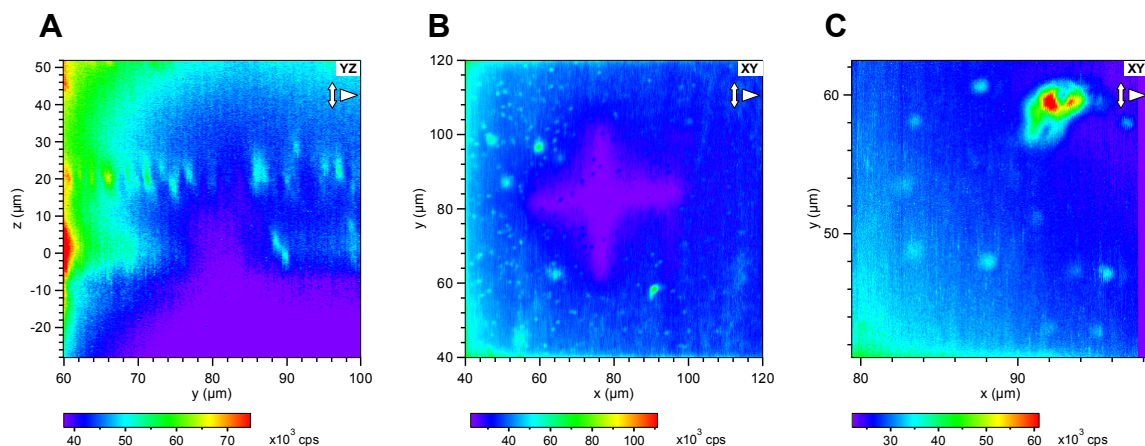
### 7.3 SWCNTs auf Diamantsubstrat

Um den Diamant mit einzelnen SWCNTs zu beschichten, wurde die typische Präparation mit SDS als Dispergiermittel verwendet: Es wurde 1 g SDS (Sodiumdodecylsulfat, >99.0%, SIGMA-ALDRICH) in 100 ml MilliQ Wasser gelöst (1%-ige Lösung) und 10 mg SWCNT (90%, Carbon Solutions) dazugeben. Die Lösung wurde durch Schütteln vermischt. Danach erfolgte 24 Stunden lang eine Behandlung im Ultraschallbad TRANSSONIC T460/H, um die CNT-Bündel zu entwirren. Dabei wurde die Lösung leistungsbedingt auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Lösung wurde anschließend in Eppendorf-Behälter abgefüllt und mit 3000 rpm zentrifugiert, um die schwereren, nicht entwirrten Knäuel abzutrennen. Es wurden aus dem oberen Drittel des Behälters einige Mikroliter Lösung entnommen, ein Tropfen auf die gereinigte Diamantoberfläche getropft und mit 32 rpm im Spincoater eintrocknen gelassen. Danach

wurde die Diamantplatte im  $45^\circ$  Winkel mit MilliQ Wasser so lange gewaschen, bis im AFM keine SDS-Inseln mehr zu sehen waren und nur noch CNTs blieben.



**Abb. 7.4** AFM von *Carbon Solutions* CNTs auf Diamantsubstrat. Nach der Ultraschallbehandlung liegen überwiegend kurze CNTs vor. Die vertikalen wellenförmig verlaufenden Streifen stellen Messartefakte dar. Die Diamantoberfläche war auf der betrachteten Messskala perfekt flach.



**Abb. 7.5** Fluoreszenz von *Carbon Solutions* CNTs auf DS4, aufgenommen mit 4% Konfig.. **(A)** YZ @ X = 80  $\mu\text{m}$  bei 100 mW. **(B)** XY @ Z = 0  $\mu\text{m}$  bei 100 mW. **(C)** XY vergrößert bei 420 mW.

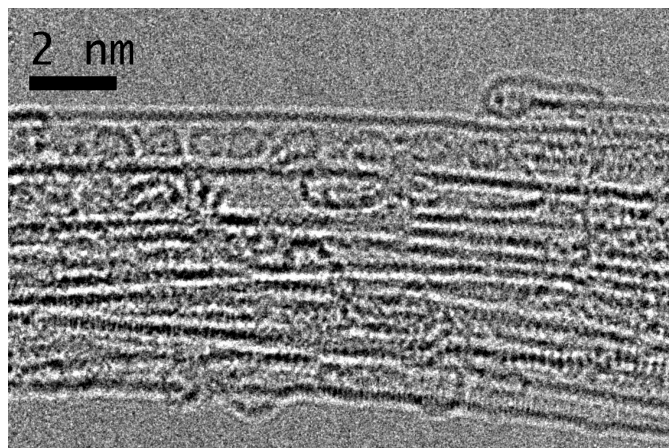
Die AFM-Aufnahme zeigt, dass auf die oben genannte Weise überwiegend relativ kurze SWCNTs mit einer Länge von  $< 2 \mu\text{m}$  präpariert wurden (siehe Abb. 7.4). Nur sehr wenige waren ca.  $4 \mu\text{m}$  lang. Die Ursache für die begrenzte Länge der Nanotubes war die Ultraschall-Behandlung, die notwendig war, um die SWCNT-Bündel zu entwirren. Für die Fluoreszenz-Messungen waren allerdings möglichst lange SWCNTs gewünscht, um sie anhand ihrer Form auch bei schwacher Fluoreszenz vom Unteground zu unterscheiden. Die hier im AFM abgebildeten kurzen SWCNTs würden, falls sie im detektierbaren Bereich von  $< 1000 \text{ nm}$  fluoreszieren, als punktförmige Licht-Emitter abgebildet werden. Zusätzlich wurden punktförmige Verunreinigungen mit amorphem Kohlenstoff beobachtet. Die SDS-Inseln waren jedoch nach 3-4 mal waschen mit MilliQ-Wasser nicht mehr vorhanden.

Die Messung der Fluoreszenz-Tiefenprofile zeigte, dass zwar Ausbleichen auftrat, aber es wurden keine länglichen Strukturen oder stärkere punktförmige Quellen der Fluoreszenz als  $NV^-$ -Zentren beobachtet, auch gab es im Z-Profil keine sanduhrförmigen Fluoreszenzmuster (siehe Abb. 7.5). Des Weiteren zeigte der Oberflächenscan dort ein typisches Ausbleich-Kreuz, wo gemessen wurde, und dass die Fluoreszenz der  $NV^-$ -Zentren durch die Oberflächenbeschichtung nicht überdeckt wurde. Auch eine stärkere Vergrößerung des Scanbereichs zeigte bei hoher Bestrahlungsintensität keine länglichen Strukturen (siehe Abb. 7.5 (C)). Ausgehend von den benutzten Substanzen handelt es sich bei der diffusen Fluoreszenz um die SDS-Reste, die noch auf der Diamantoberfläche haften blieben.

### 7.4 Peapods auf Diamantsubstrat

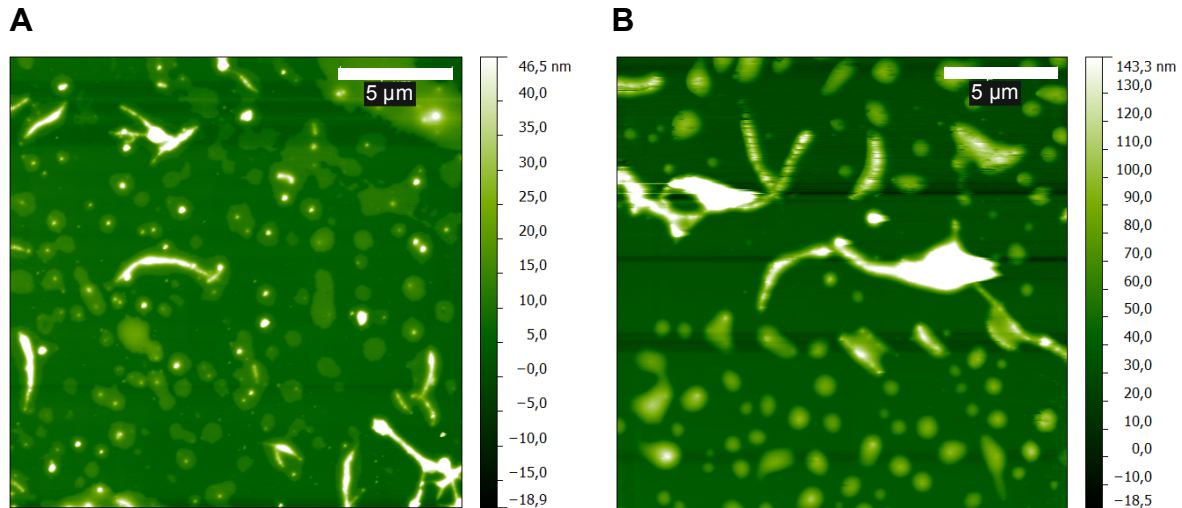
Sowohl die Peapods als auch die später betrachteten strukturierten Quarz-Substrate mit Katalysator bzw. katalytische gewachsenen SWCNTs wurden von F. Fritz (FZ Jülich) hergestellt.

Die Peapods wurden hergestellt indem die zuvor betrachteten SWCNT von *Carbon Solutions* in superkritischem  $CO_2$  mit dem ebenfalls oben betrachteten  $C_{60}$  befüllt wurden. Der Füllgrad wurde mit 70% angegeben (siehe Abb. 7.6). Die Präparation der Peapods auf dem Diamantsubstrat sollte zuerst auf dieselbe Weise erfolgen, mit der die Proben für das TEM (Transmissionselektronenmikroskop) präpariert wurden.



**Abb. 7.6** TEM-Aufnahme der Peapods. Bild aufgenommen mit aberrationskorrigiertem *FEI Titan 60-300 Ultimate* („PICO“) bei 80kV. Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von F. Fritz (Forschungszentrum Jülich)

Es wurde ein Mikroansatz durchgeführt, um zu prüfen, ob sich die für TEM verwendete Vorgehensweise der Präparation möglicherweise besser für die AFM-Abbildung eignet: Eine „Nadel“ bestehend aus SWCNTs wurde mit 1 ml Methanol (kommerziell erhältlich, nicht zusätzlich gereinigt) im Eppendorf-Behälter vermischt. Danach folgte 30 Minuten Ultraschallbehandlung in *SONOREX RK255H*. Es wurden 300  $\mu$ l der Lösung aus dem oberen Drittel des Behälters sukzessive auf den Diamant getropft und eintrocknen gelassen. Der Ansatz mit Methanol wurde zuerst mit SWCNTs getestet, da die zur Verfügung stehende Peapod-Menge sehr begrenzt war.



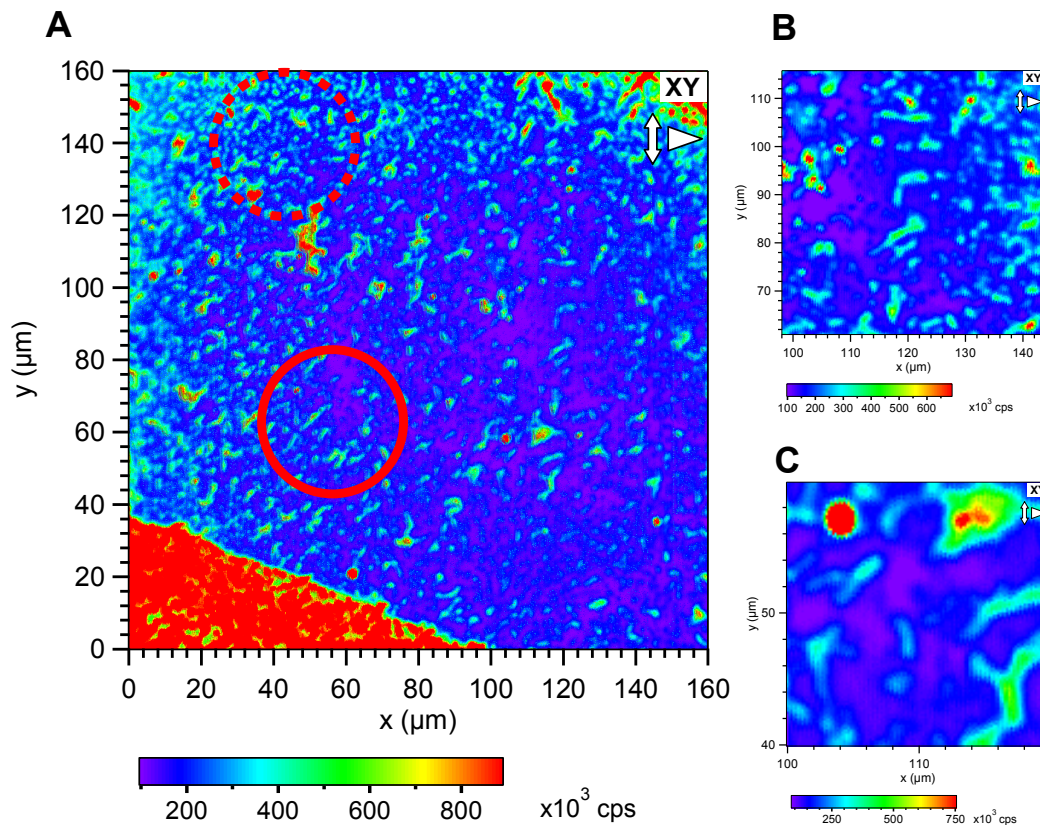
**Abb. 7.7** AFM von SWCNTs auf Diamantsubstrat, zuvor gelöst in Methanol. (A), (B) Von der Verunreinigung aus Methanol umschlossenen SWCNTs.

Im AFM wurde eine amorphe Verunreinigung des Diamanten beobachtet, die die SWCNT-Bündel vollständig umschloss, sodass ihre Umrisse nachgezeichnet wurden (siehe Abb. 7.7). Anhand des Länge-zu-Breite-Verhältnisses der Umrisse und der Höhe der Strukturen konnten die Bündel auf den Bildern leicht erkannt werden. Es wurde angenommen, dass die Verunreinigung vom Methanol stammte, obwohl Methanol grundsätzlich eines der saubersten Lösemittel sein sollte. Die AFM-Messung zeigte auch, dass 30 Minuten im Ultraschallbad zu kurz waren, um Bündel zu entwirren, und dass das Zentrifugieren auch notwendig war, um die Bündel von einzelnen CNTs abzutrennen.

Die im AFM beobachteten Strukturen ließen sich interessanterweise auch unter dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop ebenfalls abbilden (siehe Abb. 7.8). Alle Strukturen in den Fluoreszenzscans mit der Breite, die der optischen Auflösung entspricht, und der Länge, die mindestens um das 4-fache größer ist, können mit Sicherheit als von Verunreinigungen eingeschlossenen SWCNT-Bündel betrachtet werden. Es wurde allerdings technisch bedingt nicht derselbe Bereich mit beiden Methoden beobachtet.

Es wurden also bei kürzerer Ultraschallzeit längere CNTs mit dem AFM beobachtet. Auch in den Fluoreszenzscans waren längliche Strukturen sichtbar. Die Fluoreszenz kam vermutlich nicht von den Bündeln, sondern entstand wegen der Umhüllung der CNTs. Die Umhüllung entstand vermutlich wegen der MeOH-Verunreinigung. Obwohl diese Beobachtung sehr interessant war, mussten die Peapods letztendlich möglichst sauber präpariert werden, um zu testen, ob sie die  $NV^-$ -Zentren überstrahlen.

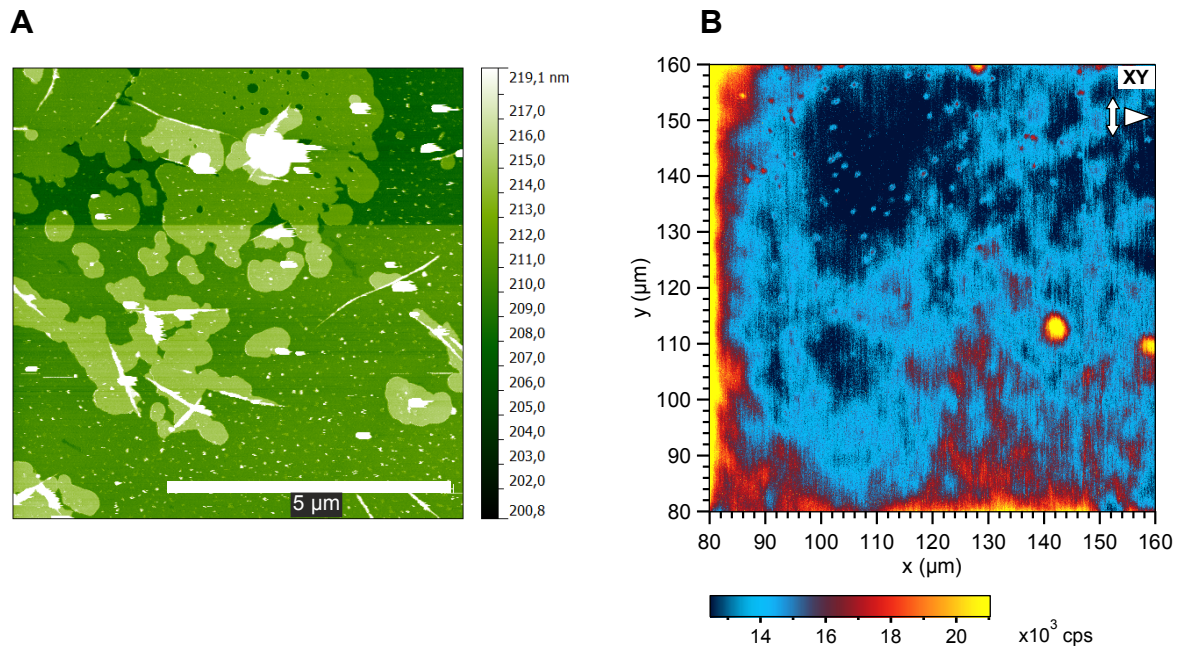
Da die Vermutung recht stark war, dass das Methanol verunreinigt war, wurde der Ansatz mit Peapods mit SDS durchgeführt: 1 ml 1% SDS/H<sub>2</sub>O mit wenigen Kristallen Peapods wurden 2 Stunden im Ultraschallbad behandelt und 17 Stunden bei 3000 rpm zentrifugiert. Die Entnahme der Lösung erfolgte vom Boden des Eppendorf-Behälters und die Adsorption eines Tropfens dauerte bis zum Eintrocknen. Anschließend wurde mit 20 µl MilliQ Wasser gewaschen, um nicht zu viele Peapods wegzuspülen. Es wurde als akzeptabel betrachtet, dass etwas SDS auf dem Diamant übrigbleibt, solange viele Peapods im AFM zu beobachten waren.



**Abb. 7.8** Indirekte Abbildung der SWCNTs im Fluoreszenzbild durch Einschluss in der Verunreinigung auf DS1 (23 mW, 4% Konfig.). **(A)** Gestrichelte Linie: Typische punktförmige Verunreinigung bildet keine länglichen Strukturen. Durchgezogene Linie: Einige Bündel von bis zu 6  $\mu\text{m}$  Länge, umschlossen von der fluoreszierenden Verunreinigung. **(B)**, **(C)** Vergrößerungen von repräsentativen Stellen mit Bündeln.

Im AFM waren, wie erwartet, noch viele verbliebenen SDS Inseln zu sehen (siehe Abb. 7.9 (A)). Es waren aber auch viele bis zu 4  $\mu\text{m}$  langen Peapods da. Auch wurden punktförmige “Fremdkörper“ beobachtet, bei denen es sich um die für die Herstellung der SWCNTs eingesetzte Katalysatorreste oder amorphen Kohlenstoff handeln könnte. Eine  $\text{C}_{60}$ -Verunreinigung konnte nahezu ausgeschlossen werden, da die Peapods durch 30 minütiges Ultraschallen in Dichlorbenzol und anschließendes Filtrieren durch 450 nm Filterpapier zuvor abgetrennt wurden. Dafür spricht auch die beobachtete, auf  $\text{NV}^-$ -Zentren bezogene sehr niedrige amorphe Fluoreszenz (siehe Abb. 7.9 (B)). Es wurde DS4 als Substrat gewählt, um die Fluoreszenz der Bedeckung mit der Auflösung und Intensität von diamanteigenen  $\text{NV}^-$ -Zentren zu vergleichen. Es zeigte sich, dass bis auf die amorphen Strukturen keine anderen Gebilde zu sehen waren, deren Auflösung mit der der  $\text{NV}^-$ -Zentren identisch war. Die amorphe Fluoreszenz lässt sich durch unvollständig entferntes SDS erklären, das in Inselform vorlag.

An dieser Stelle könnte man annehmen, dass die SWCNTs bzw. Peapods sich von dem ODMR-Setup nicht abbilden lassen, es wurde aber noch eine Situation getestet: auf katalytischem Weg sehr lange, optisch “unübersehbare“,  $> 10 \mu\text{m}$  lange SWCNTs direkt auf Substrat wachsen zu lassen, und erst dann mit höherer Sicherheit zu sagen, dass es nicht möglich ist.



**Abb. 7.9** Peapods mit SDS-Inseln auf DS4. (A) AFM-Aufnahme. (B) Fluoreszenzscan der Oberfläche.

## 7.5 Auf Quarzsubstrat gewachsene SWCNTs

In diesem Schritt sollte ein Substrat betrachtet werden, bei dem sowohl die Beschichtung strukturiert war als auch das SWCNT-Wachstum katalytisch durchgeführt wurde. Die Vorteile gegenüber der Präparation mit SDS waren: Bildung von sehr langen, im Wachstum nur durch die Substratrauhigkeit begrenzten CNTs und sehr saubere Wachstumsbedingungen.

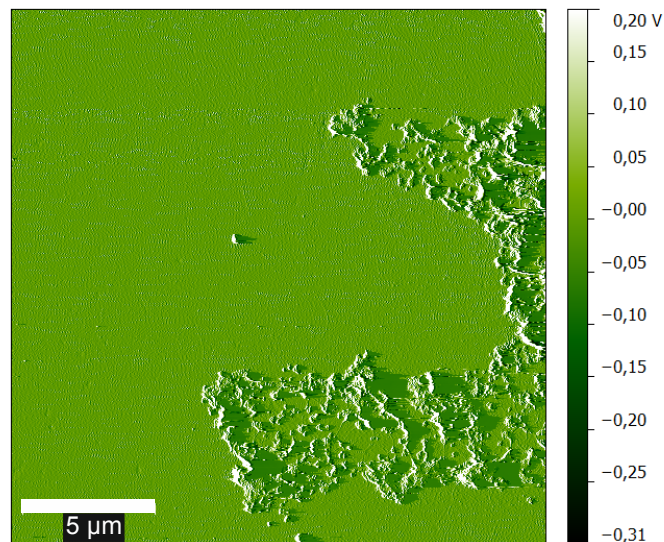
Die Strukturierung der Quarzsubstrate wurde, wie unten beschrieben, von F. Fritz (FZ Jülich) durchgeführt. Als Katalysator (ab jetzt nur KAT) diente ein Gemisch aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{MoO}_2$ . Das Substrat wurde 16 Stunden bei  $900^\circ\text{C}$  gegläht (um Substratrauhigkeit zu verringern). Vor dem Glühen wurde zusätzlich gereinigt: 5 Minuten Ultraschallen in Aceton, Spülen in Isopropanol und Trocknen im Stickstoffstrom. Die Strukturierung selbst wurde photolithographisch durchgeführt: Photolack wurde aufgebracht, durch eine Maske (bedruckte Folie) belichtet und der belichtete Bereich aufgelöst. Auflösungsbedingt (ca.  $10\ \mu\text{m}$ ) wurden die Kanten an den Grenzen nicht gerade, sondern etwas gezackt. Danach wurde die KAT-Suspension (KAT/Methanol 1:15) aufgebracht. Dann wurden die unbelichteten Lackreste mit warmem Aceton ( $> 50^\circ\text{C}$ ) aufgelöst und die Probe mit Isopropanol gereinigt.

Anschließend wurde das SWCNT-Wachstum katalytisch durchgeführt. Die mit KAT beschichtete, strukturierte Probe wurde dafür im CVD-Ofen unter Argon auf  $900^\circ\text{C}$  1,5 Stunden lang aufgeheizt. Dann wurden Methan und Wasserstoff für 30 Minuten über die Probe geleitet. Während dieser Phase sollten die Kohlenstoffnanoröhren ausgehend von den Katalysatorpartikeln wachsen. Die Probe wurde danach unter Argon abkühlen gelassen.

Die Kohlenstoffnanoröhren wachsen immer ausgehend von den KAT-Partikeln. Wenn diese allerdings sehr klein sind, scheinen die SWCNTs ohne KAT im freien Raum gewachsen zu sein. Man kann davon ausgehen, dass nach der Aceton-Behandlung überall sehr kleine

KAT-Partikeln liegen könnten, die ohne gezielte Suche auch unter AFM übersehen werden. Große KAT-Bereiche dagegen lassen sich als Marker im optischen Mikroskop finden, gemessen wird aber an der Kante oder in der Nähe im vom KAT freien Substratbereich. In einer Vorstudie, die hier nicht gezeigt wird, wurde festgestellt, dass das Abheben des Photolacks, das *liftoff*, sehr vorsichtig erfolgen muss, denn sonst verschmiert die Katalysator-Kante und die gesamte Oberfläche wird verunreinigt. Auch zeigte sich, dass die Fluoreszenz des reinen KAT nicht von der des Substrates zu unterscheiden war. Zwischen KAT und Substrat war somit kein Kontrast zu erwarten.

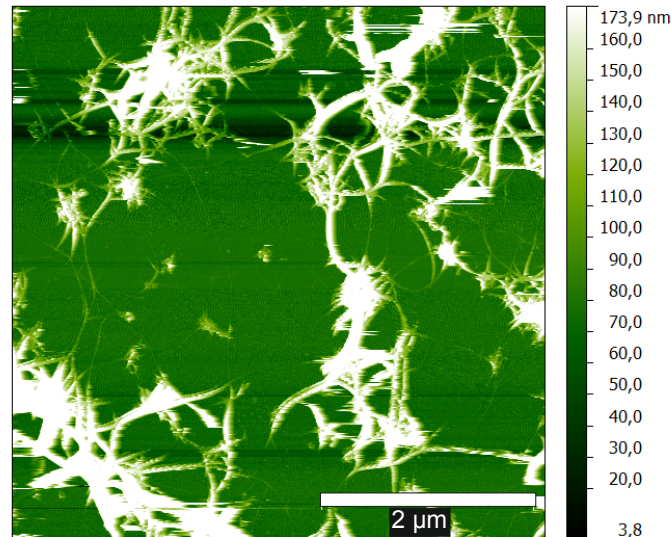
Es wurde eine sehr gut strukturierte Probe AT\_23 betrachtet. Sie war zur Hälfte mit KAT beschichtet und besaß an der Grenze zur frei gelassenen Fläche eine scharf ausgeprägte gezackte Kante (siehe Abb. 7.10). Mit diesem Versuch war geplant, das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren von den Spitzen der Zacken in den KAT-freien Bereich erst im AFM festzustellen und anschließend die langen SWCNTs mit dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop zu messen. Diese Messung müsste eindeutige Aussage liefern, ob die einzelnen Kohlenstoffnanoröhren die ODMR-Messung durch ihre Fluoreszenz stören werden.



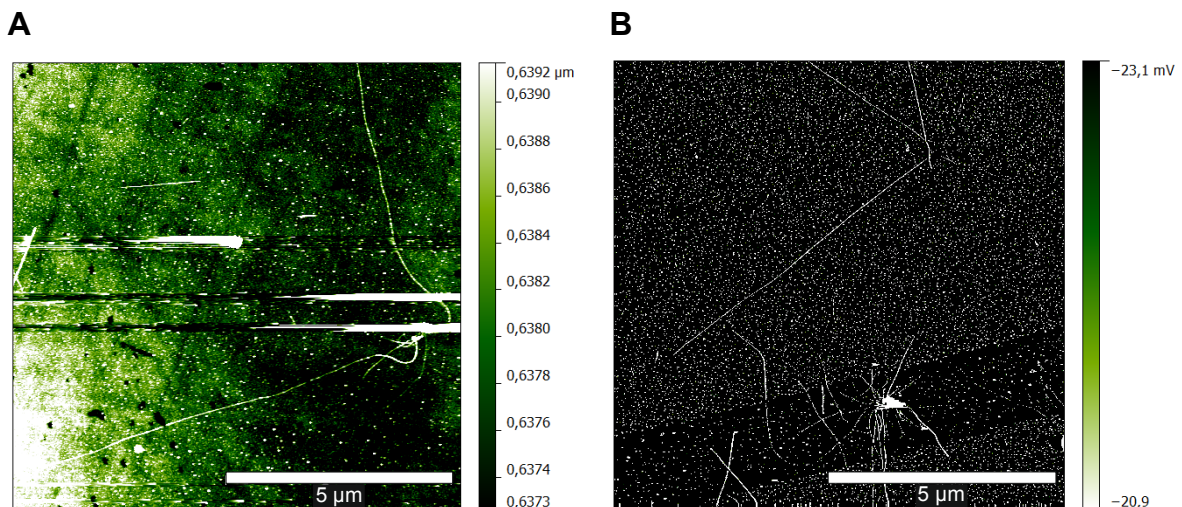
**Abb. 7.10** Betrachtung des typischen Bereichs der gezackten KAT-Kante (Substrat AT\_23; Amplitudenkanal des AFM). Es sind kaum größere KAT-Partikeln im nichtbeschichteten Bereich vorhanden. Es ist hier wegen des Kontrasts kaum erkennbar, aber die freie Fläche enthält viele 10 µm lange Nanotubes.

Da die Photolithografie sehr gut gelang, war der nominell KAT-freie Bereich wirklich nahezu KAT-frei. Zumindest von den großen KAT-Partikeln befanden sich nur wenige im betrachteten sauberen Bereich (siehe Abb. 7.10). Auf der mit KAT beschichteten Fläche waren zahlreiche große Bündel von SWCNTs gewachsen (siehe Abb. 7.11). Wichtig ist, dass hier erkennbar ist, dass die KAT-Partikeln deutlich kleiner sind als die Nanotubes-Bündel, von denen sie überwachsen und vollständig verdeckt sind. Die gesamte als Zacken in Abb. 7.10 bezeichnete Struktur besteht nur aus den Nanotubes-Bündeln, da die KAT-Partikeln nicht dicht genug deponiert sind, um bei dieser Vergrößerung als eine zusammenhängende Struktur auszusehen (in Voruntersuchungen mehrfach bestätigt). Die Fluoreszenz dieser Stellen war interessant, um festzustellen, ob sich nur die einzelnen Nanotubes oder auch die Bündel vom ODMR-Setup nicht abbilden lassen. Im sauberen Bereich, wenige Mikrometer vom KAT-

Rand entfernt, wurde die Bildung von zahlreichen ca. 10  $\mu\text{m}$  langen SWCNTs beobachtet (siehe Abb. 7.12). Solche länglichen Strukturen wären in einem Fluoreszenzscan ein eindeutiger Beweis, dass die Detektion stattfand.



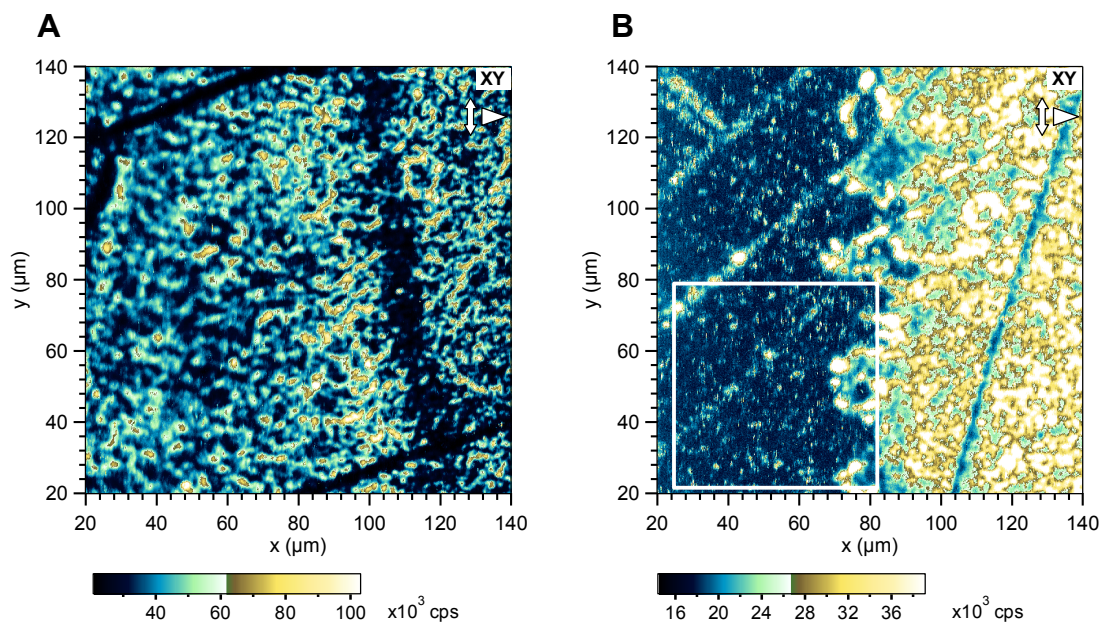
**Abb. 7.11** Kohlenstoffnanoröhren auf der KAT-Fläche in der Mitte der Beschichtung.



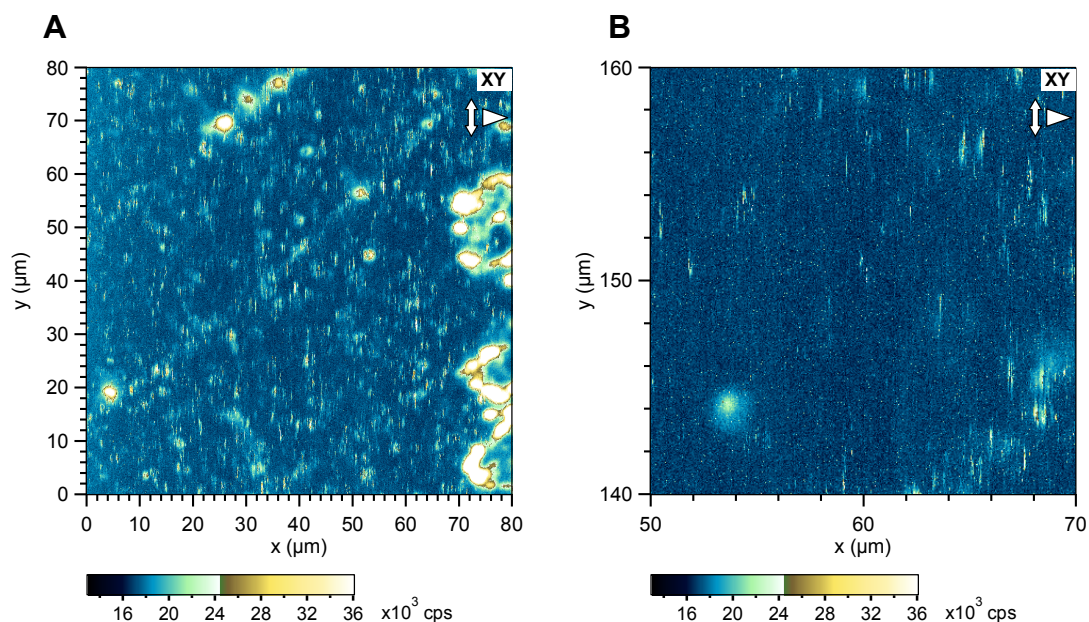
**Abb. 7.12** Lange Nanotubes im KAT-freien Bereich. **(A)** Auf glatter Substratfläche. **(B)** Auf rauher Substratfläche (Amplitudenkanal des AFM).

Der Fluoreszenzscan zeigt eindeutige Fluoreszenz der mit Katalysator bedeckte Fläche: Sie hebt sich durch ca. 100 kcps von den durchschnittlich 20 kcps der freien Fläche ab (siehe Abb. 7.13). Man erkennt auch die Zacken-Struktur aus den AFM-Messungen. Wenn man nun hochaufgelöst genau an den Stellen die Fluoreszenz misst, wo sich laut den AFM-Aufnahmen die meisten über 10  $\mu\text{m}$  langen SWCNT befinden müssten, so sieht man keine Abweichungen vom nahezu homogenen Untergrund (siehe Abb. 7.14). Man sieht einige KAT-Ausreißer, die

etwas weiter vom Rand entfernt auf der freien Fläche liegen, aber auch von ihnen gehen keine fluoreszierenden, mit der optischen Auflösung vereinbaren Linien der SWCNTs aus.



**Abb. 7.13** Fluoreszenzmessung der KAT-Fläche und des KAT-Randes (200 mW, 4% Konfig.). **(A)** KAT-Fläche zeigt eindeutige Fluoreszenz. **(B)** KAT-Rand rechts zeigt die Sägezahn-Struktur und fluoresziert stärker als die freie Fläche links. Weißes Rechteck markiert die Stelle, die in Abb. 7.14 (A) anschließend vergrößert betrachtet wurde.



**Abb. 7.14** Hocho aufgelöste Fluoreszenz der KAT-freien Fläche (200 mW, 4% Konfig.). Man beachte die relativen Koordinaten bezogen auf Abb. 7.13 (B). **(A)** Direkt vor dem KAT-Rand. **(B)** 10  $\mu\text{m}$  vom Rand entfernt.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen für die in Abb. 7.13 beobachtete Fluoreszenz: fluoreszierende Verunreinigung im verwendeten Katalysator und tatsächliche Detektion der Fluoreszenz von Nanotubes-Bündeln. Gegen die erste Möglichkeit spricht, dass stets dasselbe KAT-Material verwendet wurde, dass die KAT-Partikel in Abb. 7.11. vollständig von gewachsenen CNTs abgedeckt wurden und dass in den Voruntersuchungen zwischen der KAT- und Substrat-Fluoreszenz kein Kontrast beobachtet wurde. Die Fluoreszenzintensität ist relativ gering, deshalb ist es möglich, dass hier eine nicht resonante Anregung der Fluoreszenz der Nanotubes entsprechend dem Kataura-Plot stattfindet (siehe Abb. 7.2). Die Fluoreszenz lässt sich nach dieser Vermutung nur wegen der großen Dichte und Anzahl von Bündeln detektieren; Sie ist dementsprechend für einzelne Nanotubes zu gering, um mit den in dieser Arbeit verwendeten APD-Detektoren registriert zu werden.

## 7.6 Zusammenfassung

Es wurden alle Komponenten des Peapods betrachtet. Die  $C_{60}$ -Cluster waren, wie erwartet, eine Quelle intensiver Fluoreszenz und überstrahlten die  $NV^-$ -Zentren. Allerdings wurde dieses Ergebnis bei der Herstellung von Peapods berücksichtigt und überschüssiges  $C_{60}$  wurde erfolgreich abgetrennt.

Die Peapods konnten in einer Fluoreszenzmessung nicht abgebildet werden, sie überstrahlen die  $NV^-$ -Fluoreszenz nicht.

Es wurde auch untersucht, ob sich die Fluoreszenz von einzelnen oder als Bündel vorliegenden SWCNTs messen lässt. Das Ergebnis der Messung von  $>10 \mu\text{m}$  langen SWCNTs auf Quarzsubstrat (siehe Abb. 7.14) zeigt, dass sich die einzelnen Nanotubes mit dem benutzten Setup nicht detektieren lassen, die sehr großen Bündel dagegen fluoreszieren messbar.

Aus den hier nicht gezeigten Voruntersuchungen ist bekannt, dass sich der zum Wachstum benutzte KAT in seiner Fluoreszenz vom Substrat nicht unterscheiden lässt bzw. alleine nicht fluoresziert. Man kann davon ausgehen, dass die KAT-Reste die Detektion von  $NV^-$ -Zentren nicht stören werden, sofern sie sie nicht vollständig verdecken.

Da die mit CNT-Bündeln überwachsenen KAT-Strukturen im Lichtmikroskop, im AFM und in den Fluoreszenzmessungen detektierbar waren, wird hier vorgeschlagen über ihre Verwendung als Marker z.B. für Peapod-Positionierung nachzudenken. Insbesondere könnte damit der Aspekt untersucht werden, wie der ODMR-Operator erfährt, dass an einer bestimmten Stelle ein Peapod deponiert wurde bzw. wie der AFM-Operator eingewiesen wird, ein bestimmtes  $NV^-$ -Zentrum zu finden um darüber das Peapod zu deponieren.

Es sollte auch in der Zukunft untersucht werden, ob sich die auf dem Quarzsubstrat durchgeführten Schritte auch auf einen Diamant übertragen lassen bzw. ob die Nanotubes direkt auf dem mit KAT strukturiertem Diamant gewachsen werden können.

# 8 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, ein ODMR-Setup aufzubauen, mit dem sich die kohärente Kopplung zwischen einem oberflächennahen ( $< 7$  nm Tiefe)  $NV^-$ -Zentrum und dem endohedralen  $N@C_{60}$  bzw. mit  $N@C_{60}$  gefüllten Peapods messen ließe. Dadurch sollte die Funktion einer Recheneinheit des vorgestellten skalierbaren Quantencomputers gezeigt werden.

Dafür wurde das bisher nur für Nanodiamanten geeignete ODMR-Setup wieder aufgebaut und in Übereinstimmung mit den bisher an ihm durchgeführten Messungen an  $NV^-$ -reichen Nanodiamanten betrieben. Die Steuersoftware wurde während dieser Phase stark modifiziert, für Langzeitbetrieb stabilisiert und um die für die Kopplungsexperimente notwendige Optionen wie den *sweep*-Modus erweitert. Auch wurde geprüft, dass alle notwendigen Pulsexperimente sich nicht nur programmieren lassen, sondern von der Hardware auch ausführbar sind. Anschließend wurden der optische Anregungspfad und der Detektionspfad optimiert, um für die Detektion von Einzelzentren geeignet zu sein. Es wurde festgestellt, dass in diesem ODMR-Setup die effektiv an der Probe fokussierte Laserleistung (bei 4%-ig eingestelltem Hauptstrahlteiler) 0.36% der eingestellten beträgt. Die beobachtete Fluoreszenzrate eines oberflächennahen  $NV^-$ -Einzelzentrums bei angenommener einfacher Sättigung (200 mW Laserleistung) betrug durchschnittlich 3.0 - 3.5 keps. Dies wurde durch die Messung der Autokorrelationsfunktion bestätigt. Auch wurde kontrollierte kohärente Manipulation oberflächennaher  $NV^-$ -Zentren in implantierten Proben erfolgreich durchgeführt.

Unter der Berücksichtigung der für Langzeitexperimente notwendigen thermischen Stabilität und der Minimierung der Drift wurde das verwendete Antenne-Probenhalter System betrachtet. Da die Wärmeentwicklung der Lötstellen in selbst gebauten Antennen nicht vernachlässigbar war, wurde ein System aus getrennten Antennen- und Probenhalter vorgestellt. Dieses wurde im optischen Kryostat verbaut und erhöhte die thermische Stabilität bei CW-Messungen.

Die thermische Instabilität von  $N@C_{60}$  während der Laserbestrahlung machte es notwendig einen optischen Kryostat zu entwickeln, der mindestens die Temperatur des Trockeneis /Aceton Gemisches erreichen und halten konnte. Der gebaute optische Kryostat ließ sich sowohl mit Flüssigstickstoff als auch mit kaltem Stickstoff-Gas stabil bei  $-102$  °C betreiben. Technisch war die Kühlung bis auf die Temperatur des Flüssigstickstoffs möglich, allerdings war das Kühlmittel-Zuleitungssystem noch nicht ausgereift, um solche Temperatur stabil zu halten. Der Kryostat wurde in den optischen Pfad eingebaut und mit einem speziellen Mikroskopobjektiv konnten durch das Fenster oberflächennahe  $NV^-$ -Zentren detektiert werden. Die Messungen im Vakuum im Kryostat konnten nach einiger Zeit aber nicht weiter fortgesetzt werden, da ab dem zweiten Tag im Vakuum eine Photoaktivierung des Diamanten an der vom Laser bestrahlten Stelle stattfand. Es wird vermutet, dass hier eine Kontamination der

Messkammer mit dem Pumpenöl stattfand, das anschließend an der Probenoberfläche fotochemisch aktiviert wurde. Die Kontamination lässt sich in der Zukunft nur durch das Zwischenschalten einer aktiven Kühlfalle oder einer Turbopumpe vermeiden.

Da das geplante Quantencomputer-System zum größten Teil auf den künstlich erzeugten oberflächennahen  $NV^-$ -Zentren basiert, wurden mehrere solche Proben untersucht. Es zeigte sich anfänglich ein Problem die Oberfläche der Proben festzustellen, insbesondere wenn die Probe wirklich sauber und frei von diamanteigenen  $NV^-$ -Zentren war. Um die Oberflächenfindung zu standardisieren, wurde ein XZ- bzw. YZ-Modus für den Piezoscanner programmiert. Dadurch ließ es sich feststellen, dass sich nicht alle kommerziell erhältlich höchstreinen Diamantplatten der *electronic grade* Klasse für die Implantation eignen. Bei einigen zeigten die Fluoreszenz-Tiefenprofile, dass nur die ersten oberflächennahen 10  $\mu\text{m}$  des Diamanten frei von  $NV^-$ -Zentren waren und darunter die Konzentration der  $NV^-$ -Zentren um das Vielfache anstieg. Bei anderen Proben wiederum waren die Schichten durch das ganze Substrat verteilt: Das unbeabsichtigt durchgeführte Delta-Doping deutete auf eine Kontamination der CVD-Wachstumschamber hin. Problematisch war nur, dass recht viele der betrachteten Diamantplatten zwar nicht wirklich viel Delta-Doping, diese dafür aber zu nah an der Oberfläche hatten, was zu Schwierigkeiten führt, die implantierten  $NV^-$ -Zentren von den bereits vorhandenen zu unterscheiden. Dies ist sehr wichtig, weil sich rein optisch, durch Stellgenauigkeit des Piezos und das Photonenrauschen begrenzt, nicht im einstelligen Nanometerbereich feststellen lässt, wie nah ein  $NV^-$ -Zentrum zu der Oberfläche tatsächlich ist.

Als Vorstufe für die Kopplung zwischen  $NV^-$  und  $N@C_{60}$  wurden in dieser Arbeit die Kopplungsversuche mit dem sauerstoffstabilen Galvinoxyl-Radikal als Modell-System durchgeführt. Es gab keine Erfahrungswerte, wie das Galvinoxyl auf die Diamantoberfläche als Monolage zu präparieren ist, also wurden einige Konzentrationen getestet. Es zeigte sich bei hoher Konzentration wie erwartet ein Ausbleichen der Moleküle, auch wurde die Fluoreszenz der  $NV^-$ -Zentren überstrahlt. Nach dem Bestimmen der geeigneten, optisch kaum detektierbaren Konzentration, mussten die Kopplungsexperimente wegen der oben erwähnten Photoaktivierung des Diamantsubstrats im Vakuum schließlich an der Luft durchgeführt werden. Es konnte das Spektrum des gekoppelten Dunkelspins und seine Rabi-Nutation gemessen werden. Für das Spektrum des gekoppelten Spins wurde auch eine Kontrollmessung durchgeführt, indem exakt dieselbe Pulssequenz durch das Abschalten des Elektromagnets an dem betrachteten  $NV^-$ -Zentrum nichtresonant ausgeführt wurde. Dabei konnte, wie erwartet, kein Signal des gekoppelten Spins mehr detektiert werden. Die Rabi-Nutation besaß eine Initialisierung im positiven Bereich und zeigte ein komplexes Oszillationsmuster, das sich durch mindestens drei überlagerte Oszillationen beschreiben ließ. Dies war zu erwarten, da hier eine Kopplung mit einem Spin-Ensemble durchgeführt wurde. Die Messanordnung erwies sich nach zahlreichen Modifikationen, insbesondere der Kombination der RF- und MW-Leistung durch einen Diplexer auf eine gemeinsame Antenne, technisch dazu geeignet, die Spin-Spin-Kopplungsexperimente inklusive der DEER-Sequenz auszuführen. An dem  $NV^-$ -Zentrum mit der beobachteten Kopplung konnte jedoch nach einiger Zeit nicht mehr weiter gemessen werden, weshalb hier DEER nicht ausgeführt wurde. Allerdings stellt die optische detektierte Spin-Spin-Kopplung bzw. der Beweis ihrer technischen Durchführbarkeit an dieser Messanordnung auch ohne die DEER-Messung einen erheblichen Fortschritt dar.

In Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern des Quantencomputer-Projekts (VW-Stiftung) wurden weitere Aspekte der Peapod-Messung und der Oberflächenimplantation untersucht. Es wurde nahezu sicher festgestellt, dass die XPS-Messungen auf eine nicht bekannte, aber reproduzierbare Weise zu einer Erhöhung der Oberflächenfluoreszenz der Dia-

mantplatten führten. Auch zeigten die betroffenen Bereiche eine steigende Photoaktivierung (stärker werdende Fluoreszenz) während der Laser-Bestrahlung. Unmittelbar nach dem Verzicht auf die XPS-Messungen an den zu implantierenden Substraten konnte eine erfolgreiche Implantation oberflächennaher  $NV^-$ -Zentren verifiziert werden. Die Ionendosis im ersten Versuch wurde eher zu hoch gewählt, da die Erfahrungswerte für die Konversion noch fehlten und das Ergebnis eindeutig sein sollte.

Auch wurde untersucht, ob sich die Beobachtung von  $NV^-$ -Zentren am benutzten ODMR-Setup durch die Bestandteile des geplanten Quantencomputers stören lassen. Es zeigte sich, wie erwartet, dass die  $C_{60}$ -Cluster intensiv fluoreszieren und von Peapods getrennt werden müssen. Die Peapods selbst bzw. die einzelnen bis zu  $10\ \mu\text{m}$  langen SWCNTs waren dagegen nicht detektierbar. Die auf dem KAT in Bündeln gewachsenen CNTs ließen sich dagegen im konfokalen Fluoreszenzmikroskop gut detektieren. Es stellt sich die Frage, ob man solche überwachsenen Strukturen als Marker für AFM und ODMR benutzen könnte.

In dieser Arbeit konnte an der optimierten ODMR-Messanordnung eine optisch detektierte Spin-Spin-Kopplung beobachtet werden. Dies stellt einen erheblichen Fortschritt auf dem Weg zur Messung der kohärenten Kopplung zwischen einem  $NV^-$ -Zentrum und einem  $N@C_{60}$ -Molekül dar. Auch wurden alle von der Messanordnung her technisch zugänglichen Aspekte des geplanten Quantencomputer-Systems betrachtet und insbesondere festgestellt, dass die Peapods und die SWCNTs nicht detektierbar sind, was im Zusammenhang mit dem geplanten System als negatives Ergebnis erwünscht war.

## 9 Ausblick

In diesem Kapitel sollten einige technische Aspekte des Quantencomputers betrachtet werden, die man ausgehend von den Erkenntnissen dieser Arbeit verbessern könnte. Auch werden einige Verbesserungsvorschläge für das ODMR-Setup genannt, die aus terminlichen Gründen nicht durchführbar waren, da sie recht viel Messzeit blockiert hätten.

### 9.1 Verbesserungsvorschläge für NV<sup>-</sup>-System

Bevor zu der Messung mit dem deutlich wertvolleren N@C<sub>60</sub> übergegangen wird, sollten noch einige Kopplungsexperimente mit TEMPO oder TEMPOL-Radikalen durchgeführt werden. Im Gegensatz zu Galvinoxyl besitzen sie keine Mesomeriestabilisierung, wodurch das Elektron an der NO-Gruppe lokalisiert ist. Dadurch sollte die DEER-Messung, die eine Kopplung des Radikal-Elektrons mit einem Kern mit Spin zeigt, mit besserer Statistik und schneller messbar sein. Bei Galvinoxyl ist dagegen nur die Kopplung mit einem Wasserstoff-Kern möglich, die sich aber nur in Lösung gut messen lässt. Diese Experimente sollten auch nach Möglichkeit in einem optischen Kryostat durchgeführt werden.

Für die zukünftigen oberflächennahen Implantationen empfiehlt es sich experimentell die Ionendosis so zu bestimmen, dass die Oberfläche homogen mit NV<sup>-</sup>-Zentren mit einem durchschnittlichen Abstand zueinander von ca. 3–10 µm bedeckt ist. Dadurch ließe sich die thermische Drift leichter nachverfolgen und es wären immer noch genügend Zentren in einem typischen XY-Flächenscan zu sehen.

Die Wahl eines optisch sauberen Substrates für die Implantation ist sehr kritisch. Es sollte geprüft werden, ob es effektiv möglich ist, die kontaminierte Oberflächenschicht einiger Diamantplatten mit Sauerstoffplasma wegzuzätzen. Zwar wird dadurch die Oberfläche rauer, dies ist aber mit der für die ODMR typischen Auflösung nicht feststellbar. Außerdem wird der Stickstoff bei entsprechender Implantationsenergie unabhängig von der Umgebung stets lokal oberflächennah implantiert.

Es muss auch nach einer Möglichkeit gesucht werden, das zeitintensive und nicht immer reproduzierbare Einlöten der Antenne zu vermeiden. Der Austausch der Antenne bzw. ihre Erneuerung ist bisher mit einem sehr hohen handwerklichen Aufwand verbunden. Auch interessant wäre es die Antenne direkt auf die Diamantoberfläche photolithografisch zu “drucken“, dadurch ließe sich die MW effektiver bei weniger Leistung übertragen. Es müssten dabei Taster oder Klemmen verwendet werden, um die integrierte Antenne mit den MW-Zuleitungen zu verbinden. Die größte Schwierigkeit sehe ich aber in der anschließenden Reinigung solcher

Substrate, die bisher nur in Säure effektiv gelang. Auch die Größenordnung der thermischen Drift lässt sich noch nicht abschätzen.

### 9.2 Verbesserungsvorschläge für Software

Die als “*Main.vi*“ bezeichnete *LabVIEW* Software zur Ansteuerung des ODMR-Setups sollte weiterhin ausgebaut und um zusätzliche Funktionen erweitert werden.

Als erstes sollte der schwerwiegende Speicherüberlauf entfernt werden. Dieser besteht aus dem zur Zeit nicht auslesbaren (speicherbaren) *array*, der ausschließlich bei gepulsten Messungen erzeugt wird und sich bei Messungen mit mehr als 200000 Iterationen bemerkbar macht. Diese Funktion war ursprünglich dazu gedacht, jede einzelne Iteration ansehen bzw. speichern zu können um anschließend die Ausreißer aus der Gesamtstatistik zu entfernen. Der Fehler liegt darin, dass bereits zum Start der Messung eine leere 2D-Matrix erzeugt wird, die aus “*Anzahl der Iterationen*“\*“*Anzahl der Messpunkten des Graphen*“ Elementen besteht. Dies führt fast immer zu einem Speicherüberlauf, noch bevor der erste Punkt gemessen wird und schränkt die mögliche Dauer eines Experiments ein.

Als Lösung schlage ich vor, dasselbe Zähl-System wie bei der CW ODMR zu verwenden, indem nur mit zwei Iterationen gearbeitet wird: Der aktuell laufenden und der vorherigen, die aus der Akkumulation aller bisher gelaufenen Iterationen besteht. Dadurch ist die erzeugte Matrix stets  $2 \cdot$  “*Anzahl der Messpunkten des Graphen*“ groß und der Speicherüberlauf ausgeschlossen.

Die zur Fluoreszenzdetektion verwendeten APDs haben ein wellenlängen- und zählrateabhängiges Detektionsverhalten. Das Zweite könnte korrigiert werden, indem zu jeder APD eine Kennlinie hinterlegt wird, die die angezeigte Zählrate durch die Berücksichtigung der Totzeiten und Dunkelrate auf die “wahre“ Zählrate korrigieren. Das nichtlineare Verhalten wird relevant, falls mit stark fluoreszierenden Substanzen gearbeitet werden muss, die mit mehr als 1 Mio. cps pro Detektor fluoreszieren.

Die zur Messung der Autokorrelationsfunktion verwendete *TimeHarp 200* Korrelator-karte wird von der herstellereigenen Software angesteuert. Aus einem unbekanntem Grund ist die Dauer der Messung in der Software auf höchstens 10 Stunden oder 65535 Korrelationsereignisse beschränkt, je nach dem, was zuerst eintritt. Für die gemessenen  $NV^-$ -Einzelzentren mit einer Fluoreszenzrate von 3-4 kcps sieht es so aus, dass die Messung bereits nach 10 Stunden zu Ende ist, aber die hinreichende Statistik (für ein repräsentatives Ergebnis) noch nicht erreicht wurde. Auch eine Über-Nacht-Messung ist nicht möglich.

Da der Hersteller *PicoQuant* auch die *LabVIEW* Treiber beilegt (*Anm.: die Karte ist für ihre Verwendung über LabVIEW Schnittstelle freigeschaltet*) sollten sie genutzt werden, um eine eigene Steuerung oder ein Modul für das “*Main.vi*“ ohne die o.g. Einschränkungen zu programmieren. Das Format der erzeugten Dateien sollte an die Integration in die automatische Auswertung durch *IgorPro* angepasst werden und zusätzlich zu dem eigentlichen Graphen unbedingt folgende Angaben enthalten:  $NV^-$ -Zentrum-Koordinaten (XYZ), Dunkelrate der APDs, Untergrundfluoreszenz der Probe, gemessene Fluoreszenzrate (enthält  $NV^-$ -Zentrum und Untergrund) und Laserleistung.

Für die einfachere Normierung der Autokorrelationsfunktion wäre es auch von Vorteil, die Zählrate jeder APD einzeln auslesen zu können. Diese Funktion kann einerseits auf dem Hardware-Weg realisiert werden, indem man zwei zusätzliche Kanäle der Zählkarte *NI PCI-6602* dazu verwendet jede APD einzeln abzufragen. Alternativ kann man die Zählraten der SYNC und START Kanäle der *TimeHarp 200* abfragen; das herstellereigene *GUI* scheint diese Anzeigen zu besitzen (*LabVIEW* Treiber auf Vorhandensein dieser Funktion nicht geprüft). Die angezeigten Zählraten dieser Kanäle weichen aber oft deutlich von den APD-Werten ab. Die Eignung ihrer Werte für eine quantitative Aussage muss erst überprüft werden.

Das *Main.vi* besitzt vier verschiedenen Messmodi um die Fluoreszenzrate zu messen: *survey* (XY- bzw. XZ-Flächenscans), *realtime*, *CW ODMR* und *pulsed ODMR*. Die mit dem Hardware-Zähler *TENNELEC auto-ranging ratemeter TC 595* direkt an den APDs durchgeführten Messungen zeigen, dass nur *CW ODMR* und *realtime* Modi übereinstimmende und wahre Zählraten lieferten. Die Zählraten des *pulsed ODMR* Modus sind nicht vorhersagbar und können bis zu 20% oberhalb oder unterhalb von *realtime* liegen. Allerdings sind alle Ergebnisse der gepulsten Messungen bis auf die Skalierung der Y-Achse entsprechender Graphen davon nicht beeinflusst. Es wäre empfehlenswert, die Ursache der abweichenden Skalierung zu prüfen, da dies ein Hinweis für einen nicht gefundenen Fehler sein könnte.

### 9.3 Verbesserungsvorschläge für Hardware

Der im Aufbau vorgestellte, aber in dieser Arbeit nicht erwähnte Spektrograph sollte in den Strahlengang mittels einer optischen Faser, auf die die Fluoreszenz mit einem Mikroskopobjektiv fokussiert wird, eingekoppelt werden. Die direkte Reflexion der Fluoreszenz mit dem Spiegel bzw. Strahlteiler auf den Eingangsspalt des Spektrographs war nicht effizient genug.

Es sollte untersucht werden, ob es sich technisch realisieren lässt, die Kryostat-Kühlstange wie eine Art Dewar ständig mit dem Flüssigstickstoff gefüllt zu halten um maximale thermische und räumliche Stabilisierung zu erhalten.

## 10 Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

[Personenbezogene Daten in der Danksagung sind gelöscht.]

\*\*\*\*\* danke ich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die durchaus herausfordernde Aufgabenstellung.

\*\*\*\*\* danke ich für die ständige Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere bei der ersten Inbetriebnahme des ODMR-Setups und für die Einführung in Benutzung von *LabVIEW* und *IGOR*. Auch die zahlreichen theoretischen Diskussionen sollten nicht unerwähnt bleiben.

\*\*\*\*\* danke ich für die Betreuung während der Messversuche am Fluoreszenzmikroskop und die Unterstützung bei allen kleinen oder großen technischen Schwierigkeiten. Auch möchte ich herzlich für die technische Unterstützung bei der Systemmigration des ODMR-Setups bedanken.

\*\*\*\*\* danke ich für die Einweisung in die Bedienung eines AFMs und ständige Unterstützung bei allen Fragen.

Meinen AG-Kollegen \*\*\*\*\* und \*\*\*\*\* danke ich für die moralische Unterstützung, angenehme Büro-Atmosphäre und Bereitstellung von gereinigtem C<sub>60</sub>.

\*\*\*\*\* danke ich für die Einweisung in die Beschichtung mit CNTs und die Präparation von CNTs in SDS.

Der gesamten \*\*\*\*\* danke ich für die herzliche Aufnahme in ihre Mitte und das angenehme, produktive Arbeitsklima.

Den **Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt der Physikalischen Chemie** der Johannes Gutenberg-Universität Mainz danke ich für schnelle, kompetente und hochwertige Lösung einer jeden Aufgabenstellung rund um den Bau des Setups und des Kryostats.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kooperationspartnern, die stets versucht haben meine manchmal recht herausfordernden bis unmöglichen Ideen in die Wirklichkeit umzusetzen. Unsere Diskussionen waren stets interessant und produktiv.

\*\*\*\*\* (FZ Jülich) danke ich für die Bereitstellung strukturierter Substrate und die Herstellung gefüllter Peapods.

\*\*\*\*\* (Universität Osnabrück) danke ich für die spektroskopischen Untersuchungen an den Diamantsubstraten.

\*\*\*\*\* (Universität Osnabrück) danke ich für die Durchführung der Oberflächenimplantation und unsere zahlreichen Diskussionen rund um die Substratbehandlung

Meinen Eltern danke ich für die ständige Unterstützung, Motivation und das Verständnis, dass das Forschen manchmal mehr Zeit braucht als man einplant.

März 2015

## 11 Anhang

### 11.1 Wichtige optische Komponenten

#### Immersionsöl:

<i>FLUKA</i>	<i>10976-20ML</i>
Qualität	UV-transparent fluorescence-free
Brechindex	$n_{20/D} = 1.517$
Viskosität	$\sim 437 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20 °C)
Dichte	1.09 g/mL (20 °C)
Fluoreszenz	$\lambda_{\text{ex}}$ 200 – 600 nm; $\lambda_{\text{em}}$ 300 – 800 nm (korrespondiert)

#### Deckgläser:

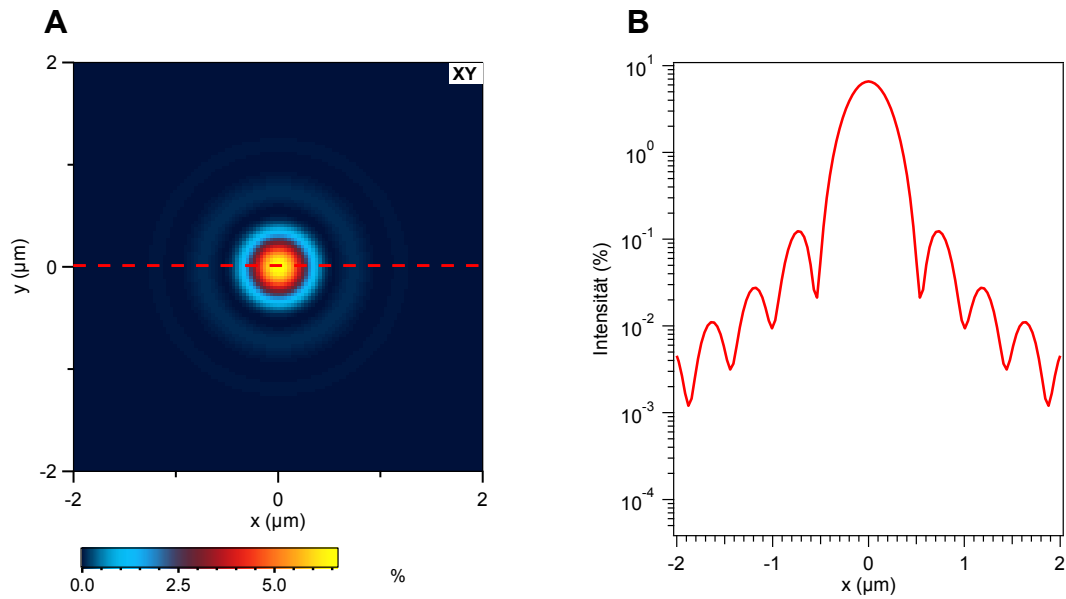
<i>ROTH</i>	<i>LH24.1</i>
Dicke	$0.17 \pm 0.005 \text{ mm}$
Brechindex	1.524 – 1.527 bei 546.07 nm

#### Kryostatfenster:

<i>UQGoptics</i>	<i>GPD-2507</i>
Dicke	0.7 mm
Durchmesser	25 mm
Brechindex	$n_{20/D} = 1.5230$

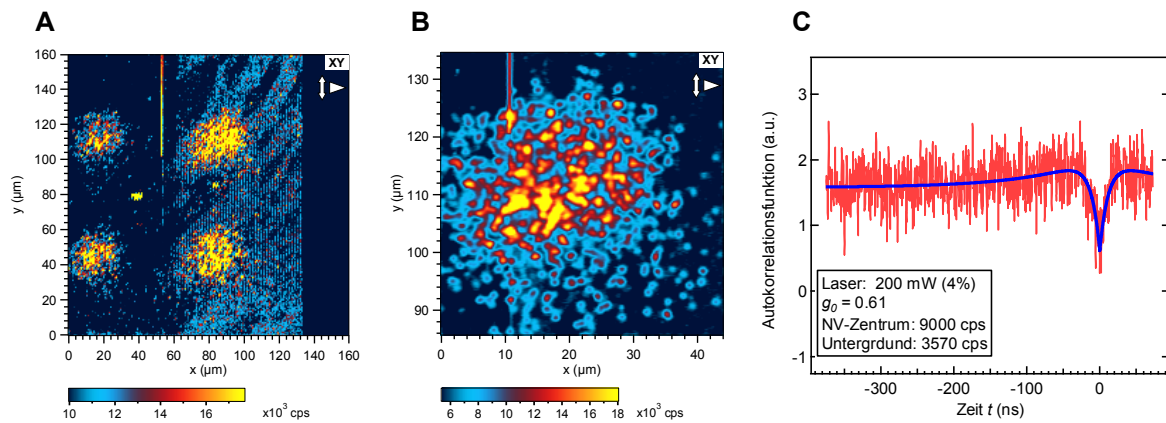
### 11.2 Airy-Beugungsscheibchen

Airy-Beugungsscheibchen entstehen durch Lichtbeugung an einer Blende. Eine kreisförmige Blende führt zu einem zentralen Maximum, umgeben von konzentrischen Ringen abnehmender Intensität. Da die Größe der Ringe von der Wellenlänge des Lichtes abhängt, sind die Beugungsringe einer weißen Lichtquelle kaum erkennbar. Die Größe des Beugungsscheibchens – ihr Radius – bestimmt die Auflösung des optischen Systems. Zwei Punkte gelten nach der Rayleigh-Bedingung als aufgelöst, wenn der Abstand zwischen den Maxima ihrer PSF mindestens so groß wie der Radius des ersten Beugungsscheibchens ist. Dieser Radius wird als Airy-Einheit (AE) bezeichnet.

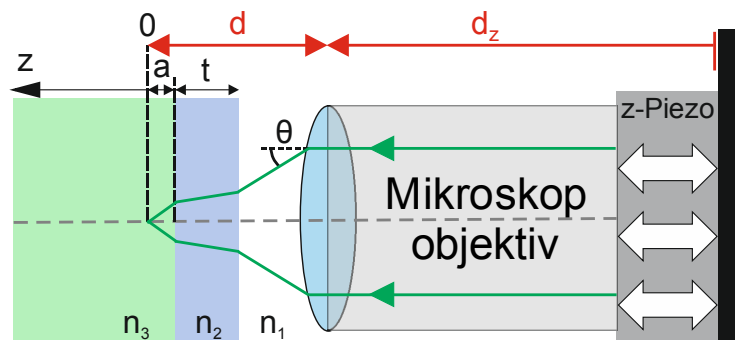


**Abb. 11.1** Visualisierung des Airy-Beugungsscheibchens. **(A)** Exemplarische PSF mit zwei erkennbaren Beugungsscheibchen und Markierungslinie des optischen Schnitts. **(B)** Intensitätsverteilung entlang des optischen Schnitts logarithmisch aufgetragen.

### 11.3 Oberflächenimplantierte Probe DS4



**Abb. 11.2** Implantationsreihe von DS4. **(A)** 4 Spots mit einer Dosis von  $1 \times 10^{11}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ . Der Untergrund in der linken Bildhälfte ist ausgebleicht wegen des vorherigen Flächenscans. **(B)** Vergrößerung des linken oberen Spots entsprechend den Koordinaten. **(C)** Antikorrelation eines vermuteten  $\text{NV}^-$ -Zentrums am Rande der Implantation. Mit einer Zählrate von 9000 cps wurde wie erwartet ein Doppelzentrum gemessen. Einzelzentren mit 3 – 4 keps gab es deutlich weniger, dafür mehr Doppelzentren.

11.4 Simulationsparameter für *PSF Lab*

**Abb. 11.3** Beleuchtungspfad des Konfokalmikroskops in der Simulation mit *PSF Lab*. Abgebildet ist der Fall, wenn der Abstand zwischen dem Deckgläschen und dem Mikroskopobjektiv um  $a$  verringert ist, so dass deutlich innerhalb des Probenmediums mit dem Brechungsindex  $n_3$  gescannt wird. ( $n_1$ : Immersionsmedium;  $n_2$ : Deckgläschen;  $n_3$ : Probenmedium;  $a$ : Scantiefe innerhalb des Mediums;  $t$ : Dicke des Deckgläschens;  $\theta$ : halber Öffnungswinkel des Mikroskopobjektivs.)

1.) PLAPON 60XO; Ölimmersionsobjektiv

NA= 1.42;  $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  (Anregung),  
 $\beta_G=0$ , depth=  $0 \mu\text{m}$ ,  
 Design coverslip  $0.170$ , actual  $0.165 \mu\text{m}$ .  
 Design  $n_1= 1.517$ ; actual  $n_1 = 1.517$   
 Design  $n_2= 1.524$ ; actual  $n_2 = 1.525$   
 actual  $n_3 = 1.517$   
 polarisation: linear X

2.) LUMPLFLN X40; Oberfläche

NA= 0.6;  $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  (Anregung),  
 $\beta_G=0$ , depth=  $0 \mu\text{m}$ ,  
 Design coverslip  $0.680$ , actual  $0.660 \mu\text{m}$ .  
 Design  $n_1= 1$ ; actual  $n_1 = 1$   
 Design  $n_2= 1.525$ ; actual  $n_2 = 1.523$   
 actual  $n_3 = 2.42$   
 polarisation: linear X

3.) LUMPLFLN X40; 8.3  $\mu\text{m}$  Tiefe

NA= 0.6;  $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  (Anregung),  
 $\beta_G=0$ , depth=  $8.3 \mu\text{m}$ ,  
 Design coverslip  $0.680$ , actual  $0.660 \mu\text{m}$ .  
 Design  $n_1= 1$ ; actual  $n_1 = 1$   
 Design  $n_2= 1.525$ ; actual  $n_2 = 1.523$   
 actual  $n_3 = 2.42$   
 polarization: linear X

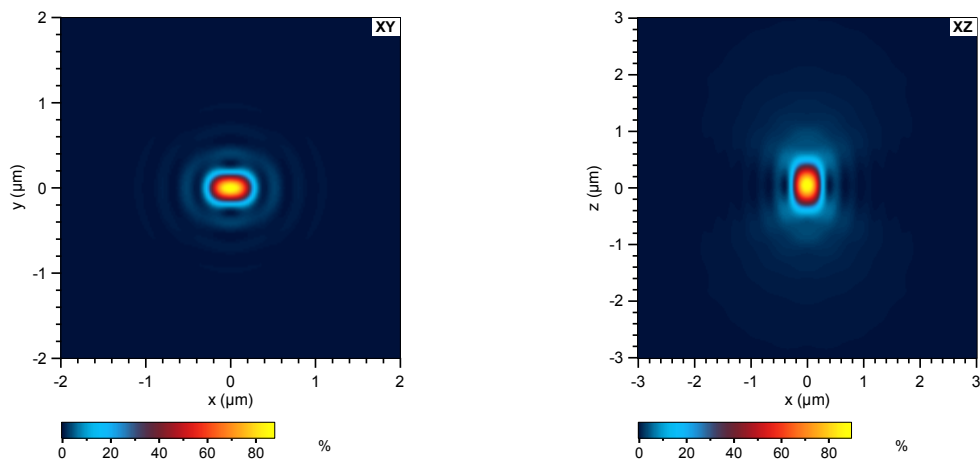
4.) PLAPON 60X; Oberfläche

NA= 0.9;  $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  (Anregung),  
 $\beta_G=0$ , depth=  $0 \mu\text{m}$ ,  
 Design coverslip  $0.1$ , actual  $0.000 \mu\text{m}$ .

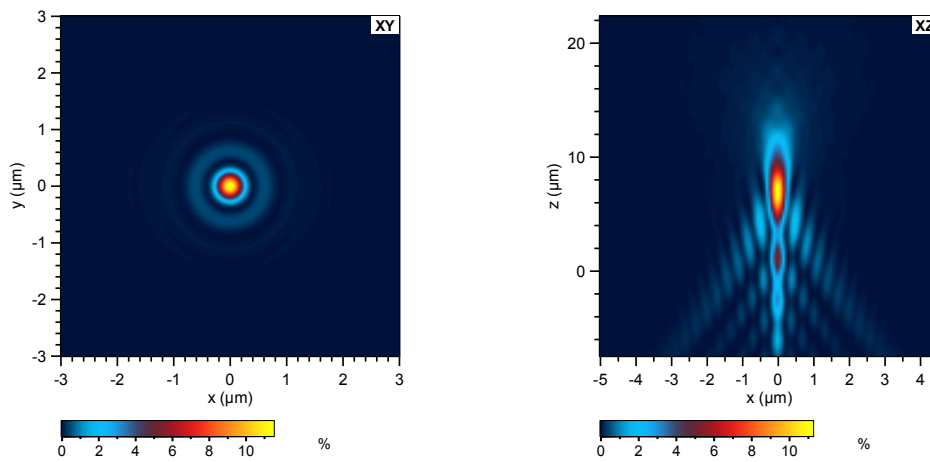
Design  $n_1=1$ ; actual  $n_1=1$   
 Design  $n_2=1.524$ ; actual  $n_2=1$   
 actual  $n_3=2.42$   
 polarization: linear X

- 5.) PLAPON 60X; 8.3  $\mu\text{m}$  Tiefe  
 NA= 0.9;  $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  (Anregung),  
 $\beta_G=0$ , depth= 8.3  $\mu\text{m}$ ,  
 Design coverslip 0.1, actual 000  $\mu\text{m}$ .  
 Design  $n_1=1$ ; actual  $n_1=1$   
 Design  $n_2=1.524$ ; actual  $n_2=1$   
 actual  $n_3=2.42$   
 polarization: linear X

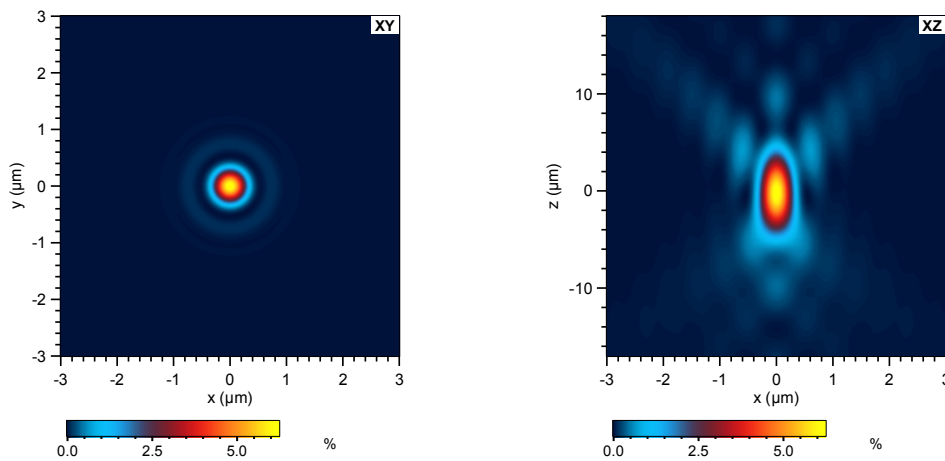
Die Z-Achse der XZ-Simulationen wurde um ein konstantes Offset modifiziert, damit sich die Simulationen leichter mit den echten Messungen vergleichen lassen. Denn die Simulation liefert direkt als Z-Achse Relativwerte und zeigt die Abweichung der erreichten Fokustiefe bezogen auf die optimale Fokustiefe der *Design*-Parameter. Negativer Bereich der Skala steht jetzt für die Luft vor der Probe.



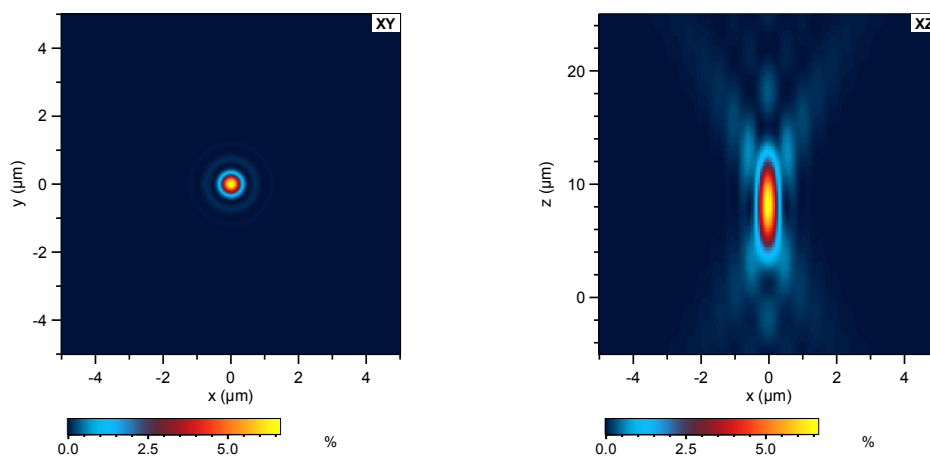
**Abb. 11.4** PSF des *PLAPON 60XO* bei der Messung von Nanodiamanten durch ein Deckgläschen mit Immersionsöl. Die laterale X- und Y-Auflösung ist wegen der Laserpolarisation unterschiedlich. Dieser Effekt konnte in der Praxis nicht beobachtet werden.



**Abb. 11.5** PSF des *UPLFLN 60X* bei der Messung von ca. 8.3  $\mu\text{m}$  tief unter der Oberfläche des Volumendiamanten liegenden  $\text{NV}^-$ -Zentren.



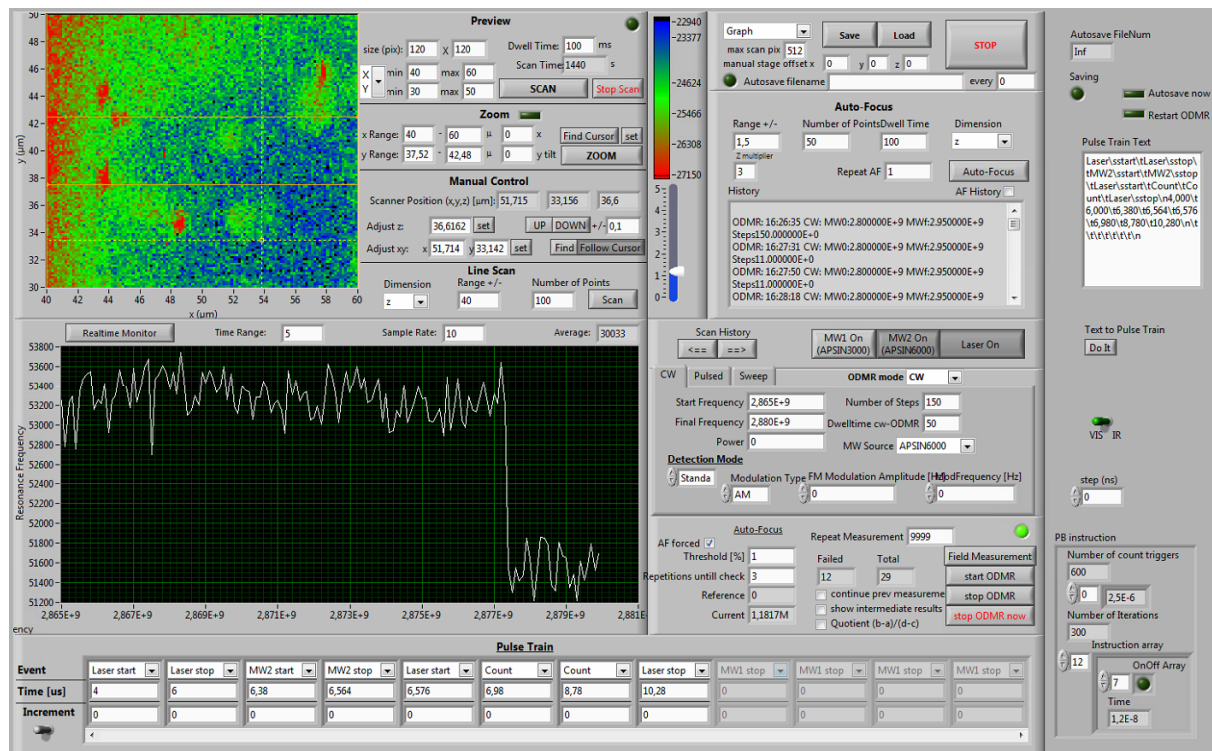
**Abb. 11.6** PSF des *LUCPLFLN 40X* bei der Messung von oberflächennah implantierten  $\text{NV}^-$ -Zentren des Volumendiamanten im Vakuum durch das Fenster des optischen Kryostats.



**Abb. 11.7** PSF des *LUCPLFLN 40X* bei der Messung von ca. 8.3  $\mu\text{m}$  tief unter der Oberfläche des Volumendiamanten liegenden  $\text{NV}^-$ -Zentren im Vakuum durch das Fenster des optischen Kryostats.

## 11.5 Software-Steuerung

Die Software-Steuerung des ODMR-Setups ist in *LabVIEW* geschrieben und wird als *Main.vi* bezeichnet. Mit *Main.vi* ist es technisch möglich alle an den PC angeschlossenen Steuerkarten und externe Geräte zu kontrollieren. Es wurden allerdings nicht alle Geräte u.a. aus Stabilitätsgründen in das *Main.vi* integriert. Der Laser-Treiber *MPC6000* und die Stromquelle des Elektromagneten *HMP2020* werden vorerst durch autonome Programme *mpc6000\_standalone.vi* und *HMP2020\_standalone.vi* angesteuert. Dadurch sollte die Notabschaltung beider Geräte auch beim Einfrieren des Messprogramms möglich sein.



**Abb. 11.8** Das Interface von *Main.vi*. Jeweils ein Ausgabefenster ist für die Flächenscans und für Graph-Messungen, z.B. CW ODMR, vorgesehen. Im (bunten) XY-Fenster lässt sich mit dem Cursor ein NV-Zentrum auswählen. Im Graph-Fenster kann man die Iterationen des gewählten Pulsexperiments verfolgen.

Des Weiteren wird die Korrelatorkarte *TimeHarp 200* noch durch ihr eigenes *GUI* angesteuert. Da die Freischaltung der Karte für die *LabVIEW* Schnittstelle relativ spät erfolgt ist, wurde hier aus terminlichen Gründen auf die Implementierung verzichtet. Der Spektrograph verfügt zwar über eine *LabVIEW* Schnittstelle und entsprechende Treiber, hat aber bereits eine Software, die alle notwendigen Funktionen anbietet.

Da das *Main.vi* von mehreren Generationen von Doktoranten programmiert und weiterentwickelt wurde, sollten in diesem Abschnitt nur die Funktionen erwähnt werden, die die Funktionsweise der ODMR-Anlage maßgeblich verbesserten haben oder für die durchgeführten Messungen von besonderer Bedeutung sind. Es werden alle neuen Funktionen inklusive ihres Einflusses auf die Qualität und Art der Messungen aufgelistet. Die hinzugefügten Bedienelemente werden durch eine gestrichelte rote Linie hervorgehoben.

### 11.5.1 XZ- und YZ-Scanmodi

Es wurde eine neue Einstellung eingebaut, um die Messebene des Fluoreszenz-Flächenscans entlang aller Kombinationen von zwei Hauptachsen festzulegen, sei es XY, XZ oder YZ (siehe Abb. 11.9). Bisher wurde der Flächenscan nur in der XY-Ebene durchgeführt. Entlang der Z-Achse war nur das Fokussieren durch einen Punkt möglich. Durch diese Funktion wurde erst die Aufnahme von Tiefenprofilen ermöglicht: Die Oberfläche der implantierten hochreinen Proben konnte gefunden werden und es konnte gezeigt werden, dass nicht alle *electronic grade* Diamanten für die Oberflächenimplantation geeignet sind.

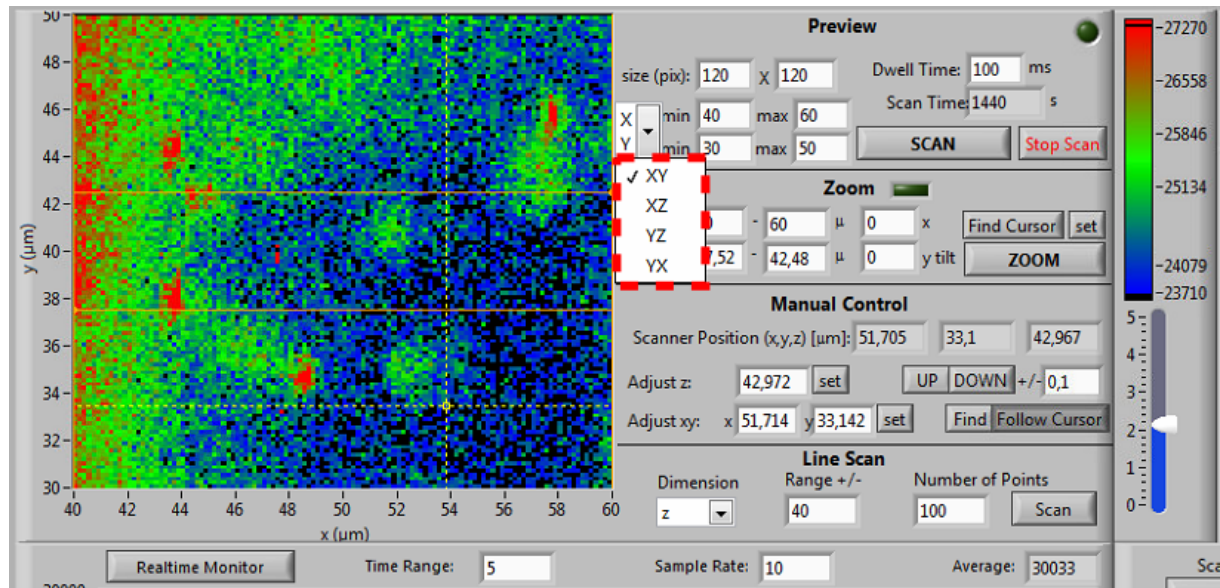


Abb. 11.9 Bedienelement: Wahl der Scanfläche für Fluoreszenzscans.

### 11.5.2 Frequenzabhängige Pulssequenzen

Es wurde der *sweep*-Modus programmiert (sinngemäß “Frequenzen durchlaufend“), bei dem im gepulsten Betrieb ein Generator mit konstanter Frequenz pulst, während der andere einen Frequenzbereich scannt oder aus ist (siehe Abb. 11.10).

### 11.5.3 Stetige Verfolgung des NV<sup>-</sup>-Zentrums

Es wurde eine erzwingbare *autofocus* Funktion eingebaut, die jetzt in beliebigen Abständen unabhängig von der detektierten Fluoreszenzintensität die Nachfokussierung durchführt und so den Fokus des Mikroskops auf dem driftenden NV<sup>-</sup>-Zentrum festhält (siehe Abb. 11.10).

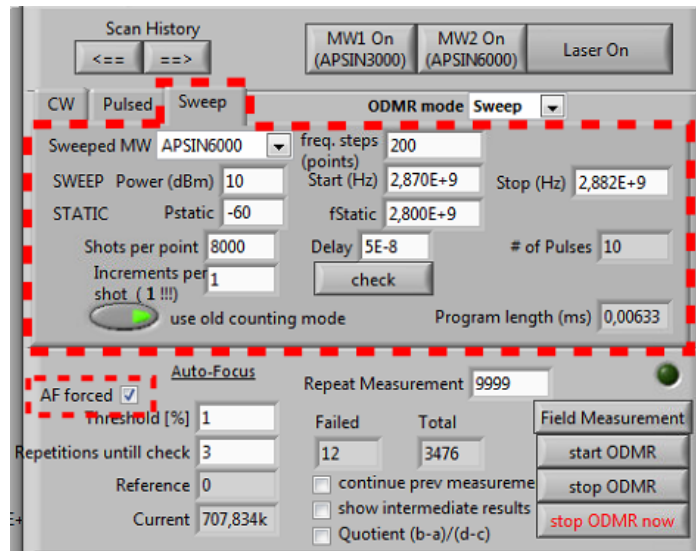


Abb. 11.10 Bedienelemente: *sweep* Modus für Kopplungsexperimente und *autofocus forced*.

#### 11.5.4 Automatische Speicherfunktion

Es wurde eine automatische Speicherfunktion integriert, die bei besonders langen Messungen die Zwischenergebnisse in vorgeschriebenen Intervallen sichert (siehe Abb. 11.11).

#### 11.5.5 Schnittstelle für Pulssequenzen

Eine Schnittstelle für Excel wurde integriert, um die mit einer speziellen Excel-Tabelle vorberechneten Pulssequenzen direkt in das *Main.vi* einzufügen (siehe Abb. 11.11). Dadurch wurde ein Kompromiss erreicht: Es mussten weder alle möglichen Pulssequenzen direkt in das *Main.vi* fest einprogrammiert werden, was einen sehr hohen Aufwand bedeutet hätte, noch blieb die Möglichkeit übrig, durch einen Tippfehler bei der Eingabe einer längeren Sequenz ein Langzeitexperiment “nicht auswertbar“ zu machen.

#### 11.5.6 Berücksichtigung der PSF in Diamantplatten

In der *autofocus*-Funktion wurde die größere PSF der Z-Achse bei Diamantplatten berücksichtigt: Es lässt sich je nach beobachteter FWHM ein Z-Achsen Multiplikator einstellen, da die Z-Auflösung durch den hohen Brechungsindex des Diamanten viel schlechter ist als die der X- und Y-Achsen (siehe Abb. 11.11).

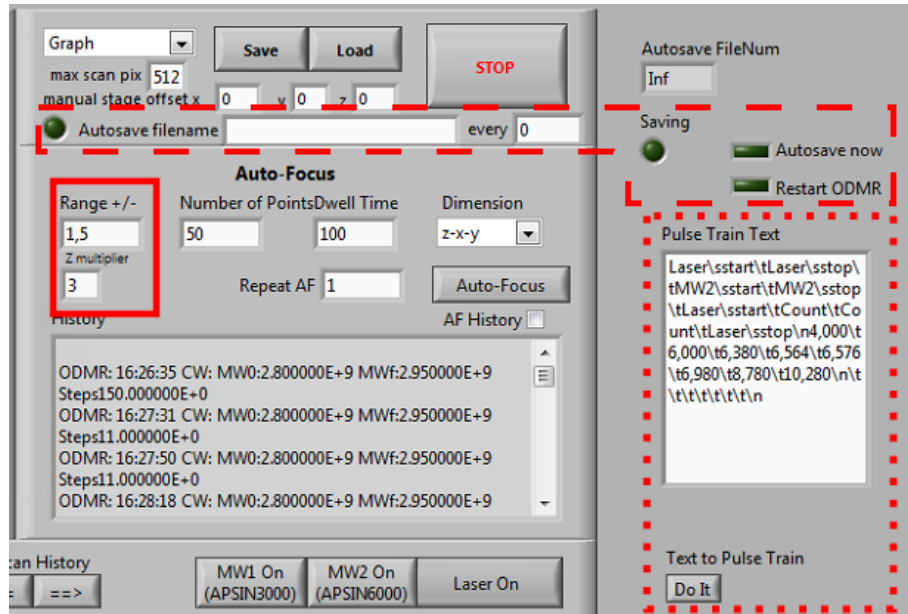


Abb. 11.11 Bedienelemente: automatische Speicherfunktion (gestrichelte Linie), Excel-Schnittstelle (gepunktete Linie) und optisch korrekter 3D-autofocus Bereich (durchgezogene Linie).

### 11.5.7 Lasersteuerung

Es wurde eine autonome Softwaresteuerung des Lasers über eine serielle Schnittstelle programmiert (siehe Abb. 11.12).

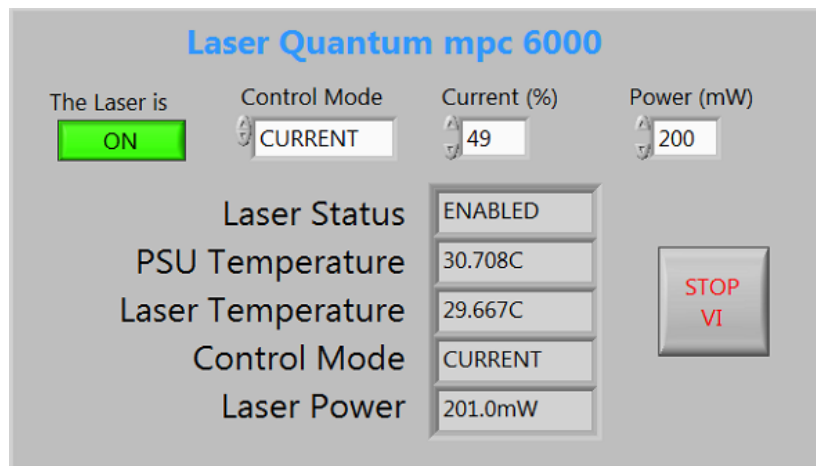


Abb. 11.12 Softwaresteuerung des 532 nm Lasers.

### 11.5.8 Steuerung der Stromversorgung des Elektromagnets

Es wurde eine autonome Softwaresteuerung der Stromversorgung des Elektromagneten über eine serielle Schnittstelle programmiert (siehe Abb. 11.13).

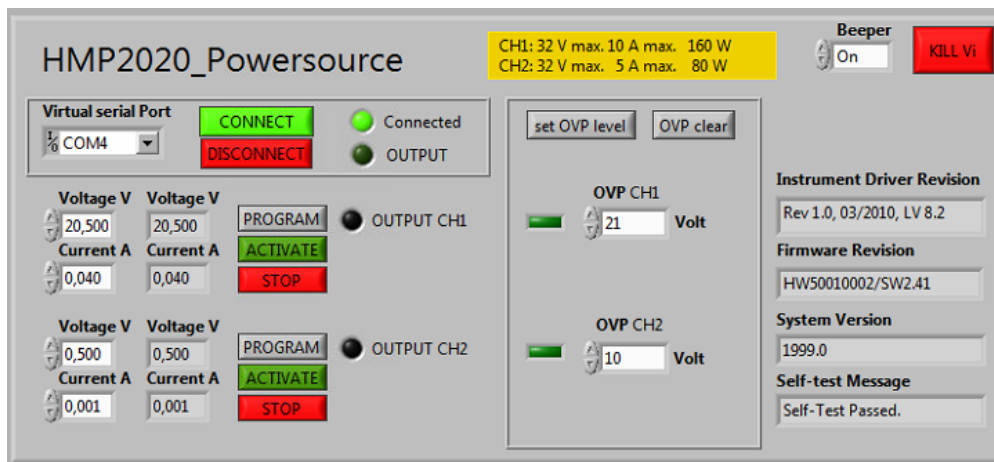


Abb. 11.13 Softwaresteuerung des Elektromagnet-Netzteils.

### 11.5.9 Anpassung der Piezoaktor-Ansteuerung

Die Scanner-Routine in der XY-Ebene (und anderen) wurde für den Betrieb gegen die Gravitation optimiert: Die bisher im Zickzack-Muster stattfindenden Sprünge von einer Linie zur nächsten wurden durch eine Schlangenlinie ohne Sprünge ersetzt (siehe Abb. 11.14).

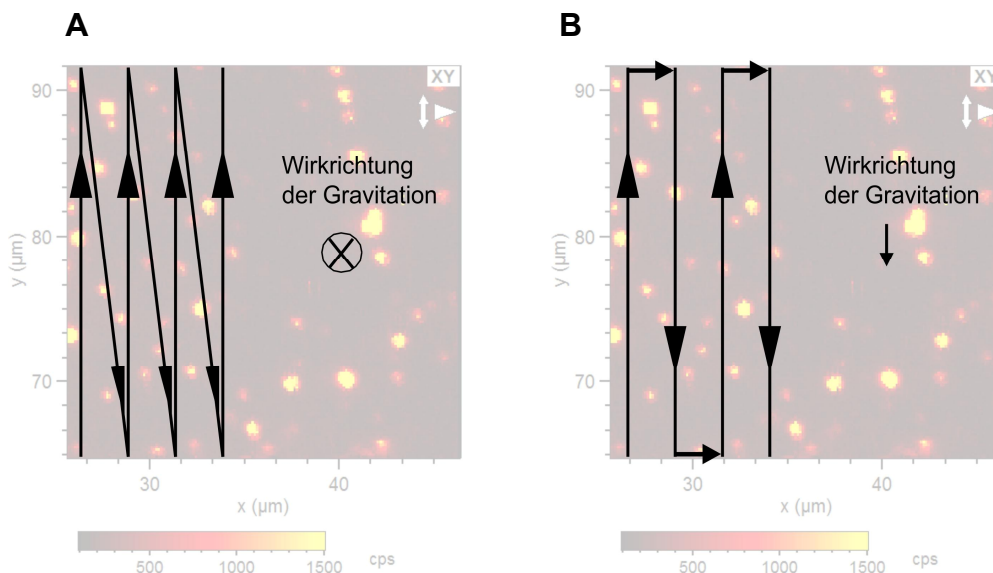


Abb. 11.14 Bewegung des XY-Piezoaktors während eines Flächenscans. Vertikale Pfeile: Scanrichtung entlang einer Zeile. Diagonale bzw. horizontale Pfeile: Sprung von einer Zeile zur nächsten. (A) Bisher, als die Gravitation auf die Z-Achse wirkte. (B) Korrigiert, nach dem Umbau für den Kryostat.

### 11.5.10 Zusätzliche Meta-Information in den Messdaten

Es werden nun folgende zusätzliche Angaben im den Notizbereich der Messdaten mitgespeichert: Anzahl der Iterationen, aktive Generatoren, Leistung der Generatoren, komplette Pulsfrequenz, Anzahl der Wiederholungen pro Iteration, Verzögerung zwischen den Iterationen, optionale manuelle Angabe der Cursor-Position und die aktuellen  $NV^-$ -Koordinaten.

### 11.5.11 Verbesserungen vorhandener Funktionen des *Main.vi*

Es wurde ein Logik-Fehler berichtigt, durch den es technisch möglich war, ein Flächenscan mit ausgeschaltetem Laser durchzuführen, was am Ende der Messung zu keinem Ergebnis außer Rauschen führte.

Es wurde das automatische Einschalten der APSINs nach einem *autofocus* im gepulsten Betrieb sichergestellt: Durch eine *racing-condition* (*Anm.*: zwei gleichberechtigte widersprechende Befehle, die jedes mal in zufälliger Reihenfolge ausgeführt werden) im *Main.vi* war es möglich, dass sich die Generatoren nach dem ersten *autofocus* im gepulsten Betrieb abschalteten und im Laufe der Messung nicht wieder angingen.

Die gesamte Programmierung, insbesondere die Pulssequenzen, wurde an die Taktfrequenz des neuen Signalgenerators angepasst: Die *PulsBlaster-ESR*-Ansteuerung wurde von 400 MHz auf 500 MHz (Pro Version) umgestellt. Die Mindestpulslänge wurde von 15 ns auf 12 ns und der Schrittlänge von 2.5 ns auf 2 ns umgestellt.

---

## 11.6 Quellenverzeichnis

- [1] D. Cattin, *Unheimliche Zukunft: Wie die nächsten 40 Jahre unsere Welt verändern*, Books on Demand GmbH, Nordenstedt, **2010**.
- [2] Wikipedia.de, *Liste der Mikroprozessoren von Intel*, unter: [http://de.wikipedia.org/wiki/Liste\\_der\\_Mikroprozessoren\\_von\\_Intel](http://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_Mikroprozessoren_von_Intel) (abgerufen am 08.09.2014).
- [3] PC-Erfahrung.de, *Prozessorliste Desktop*, unter: <http://www.pc-erfahrung.de/prozessor/cpu-prozessortabelle/cpu-tabelle-mobile.html> (abgerufen am 08.09.2014).
- [4] F. Riemenschneider, *Intels lebende Legende Mark Bohr stellt 14-nm-Chipfertigung vor*, unter: <http://www.elektroniknet.de/halbleiter/prozessoren/artikel/112783/> (abgerufen am 19.09.2014).
- [5] C. Disco, B. van der Meulen, *Getting the new technologies together*, Walter der Gruyter, New York, **1998**, 206-207.
- [6] J. Albrecht, *Die Grenzen de PC-Technik (2011)*, unter: <http://www.storyal.de/story-2011/pc-technik.html> (abgerufen am: 08.09.2014).
- [7] M. Kanellos, *Intel scientists find wall for Moore's Law (2003)*, unter: [http://news.cnet.com/Intel-scientists-find-wall-for-Moores-Law/2100-1008\\_3-5112061.html](http://news.cnet.com/Intel-scientists-find-wall-for-Moores-Law/2100-1008_3-5112061.html) (abgerufen am: 08.09.2014 )
- [8] V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, J. A. Hutchby, G.I. Bourianoff, Limits to binary logic switch scaling - a gedanken model, *Proceedings of the IEEE* **2003**, 91(11), 1934-1939.
- [9] M. Bohr, Advancing Moore's Law on 2014, *Intel Developer Forum* **2014**, unter: [http://download.intel.com/newsroom/kits/14nm/pdfs/Intel\\_14nm\\_New\\_uArch.pdf](http://download.intel.com/newsroom/kits/14nm/pdfs/Intel_14nm_New_uArch.pdf)
- [10] L. Hyunjin, et al., Sub-5nm All-Around Gate FinFET for Ultimate Scaling, *Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers* **2006**, 58-59.
- [11] M. Fuechsle, et al., A single-atom transistor, *Nat. Nano.* **2012**, 7(4), 242-246.
- [12] D. Chattopadhyay, P.C. Rakshit, *Electronics (fundamentals and application)*, New Age International (Wiley Eastern Limited), New Delhi, 7<sup>th</sup> edition, **2006**, 120 -121.
- [13] D. P. DiVincenzo, The Physical Implementation of Quantum Computation, *Fortschritte der Physik* **2000**, 48 (9-11), 771-783.
- [14] P. Shor, Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer, *SIAM Journal on Computing* **1997**, 26(5), 1484-1509.

- [15] R. Cleve, A. Ekert, C. Macchiavello, M. Mosca, Quantum algorithms revisited, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1998**, *454*, 339-354.
- [16] M. K. Lieven, C.S.Y. Vandersypen, L. C. Isaac, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Volume 9: Advances in NMR*, John Wiley & Sons, Chichester, **2002**, 687-697.
- [17] L. M. K. Vandersypen, et al., Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance, *Nature* **2001**, *414*(6866), 883-887.
- [18] N. Menicucci, C. Caves, Local Realistic Model for the Dynamics of Bulk-Ensemble NMR Information Processing, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*(16), 167901.
- [19] W. Harneit, Fullerene-based electron-spin quantum computer, *Phys. Rev. A* **2002**, *65*(3), 032322.
- [20] M. Eckardt, Untersuchung und Optimierung der Stabilität von N@C<sub>60</sub> für die Verwendung als Quantenbit, Diplomarbeit, JGU-Mainz, **2013**.
- [21] J. Harrison, M.J. Sellars, N.B. Manson, Optical spin polarisation of the N-V centre in diamond., *J. of Lumin.* **2004**, *107*(1-4), 245-248.
- [22] R. Schirhagl, et al., Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*(1), 83-105.
- [23] M. Steiner, et al., Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*(3), 035205.
- [24] G. Balasubramanian, et al., Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond, *Nat. Mater.* **2009**, *8*(5), 383-387.
- [25] F. Jelezko, J. Wrachtrup, Single defect centres in diamond: A review, *phys. stat. sol. (a)* **2006**, *203*(13), 3207-3225.
- [26] J. Meijer, et al., Generation of single color centers by focused nitrogen implantation, *Appl. Rev. Lett.* **2005**, *87*(26), 3207-3225.
- [27] D. M. Toyli, et al., Chip-Scale Nanofabrication of Single Spins and Spin Arrays in Diamond, *Nano Lett.* **2010**, *10*(8), 3168-3172
- [28] Waldherr, G., et al., Quantum error correction in a solid-state hybrid spin register, *Nature* **2014**, *506*(7487), 204-207.
- [29] M. S. Grinolds, et al., Subnanometre resolution in three-dimensional magnetic resonance imaging of individual dark spins, *Nat. Nano.* **2014**, *9*(4), 279-284.
- [30] H. J. Mamin, M.H. Sherwood, D. Rugar, Detecting external electron spins using nitrogen-vacancy centers, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*(19), 195422.

- 
- [31] G. Bernhard, et al., Sensing external spins with nitrogen-vacancy diamond, *New J. Phys.* **2011**, *13*(5), 055004.
- [32] S. Schoenfeld, Optical readout of single spins for quantum computing and magnetic sensing, Dissertation, Universität Berlin, **2001**.
- [33] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1994**.
- [34] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. korrigierte Auflage. **2001**.
- [35] F. P. Bundy, The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, *J. Geophys. Res. B: Solid Earth* **1980**, *85*(B12), 6930-6936.
- [36] F. P. Bundy, et al., The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon, *Carbon* **1996**, *34*(2), 141-153.
- [37] M. B. Christopher, J.E. Shigley, The “Type” classification system of diamonds and its importance in gemology, *Gems & Gemology* **2009**, *45*(2), 96-111.
- [38] P. Rudolph, *Bulk crystal growth: basic techniques, and growth mechanisms and dynamics. Handbook of crystal growth*, Elsevier Science & Technology, Oxford, 2nd edition, **2014**.
- [39] A. Mainwood, Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*(12), 7934-7940.
- [40] G. Davies, et al., Vacancy-related centers in diamond, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*(20), 13157-13170.
- [41] N. Manson, et al., Assignment of the NV0 575-nm zero-phonon line in diamond to a  ${}^2E - {}^2A_2$  transition, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*(15), 155209.
- [42] J. H. N. Loubser, J. A. van Wyk, Electron spin resonance in the study of diamond., *Rep. Prog. Phys.* **1978**, *41*(8), 1201.
- [43] V. Acosta, Optical Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond, Dissertation, University of California: Berkeley, **2011**.
- [44] N. B. Manson, R. L. McMurtrie, Issues concerning the nitrogen-vacancy center in diamond, *J. Lumin.* **2007**, *127*(1), 98-103.
- [45] X.-F. He, P. T.H. Fisk, N. B. Manson, Zeeman quantum beat in nuclear quadrupole resonance probed by Raman heterodyne spectroscopy, *J. Lumin.* **1992**, *53*(1-6), 68-71.
- [46] P. Neumann, et al., Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance, *New J. Phys.* **2009**, *11*(1), 013017.
- [47] R.A. Pinkowitz, P. Aisen, Zero-Field Splittings of Iron Complexes of Transferrins, *J. Biol. Chem.* **1972**, *247*(23), 7830-7834.

- [48] EASYSPN.org, unter: <http://www.easyspin.org/documentation/hamiltonian.html> (abgerufen am: 10.20.2014)
- [49] N. D. Lai, et al., Influence of a static magnetic field on the photoluminescence of an ensemble of nitrogen-vacancy color centers in a diamond single-crystal, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95(13), 133101.
- [50] J. P. Tetienne, et al., Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: an application to qualitative all-optical magnetic imaging, *New J. Phys.* **2012**, 14(10), 103033.
- [51] R. J. Epstein, et al., Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond, *Nat. Phys.* **2005**, 1(2), 94-98.
- [52] G. Jeschke, A. Schweiger, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [53] C. P. Schlichter, *Principles of magnetic resonance, with examples from solid physics*, Harper & Row, New York, **1963**.
- [54] Olympus.de, [lucplfn40x\\_\\_datasheet\\_001\\_v1\\_20120503.pdf](#).
- [55] Olympus.de, [plapon60xo\\_\\_datasheet\\_001\\_v1\\_20120503.pdf](#).
- [56] Olympus.de, [uplfn60x\\_\\_datasheet\\_001\\_v1\\_20120503.pdf](#).
- [57] QIoptiq-shop.com, UV-grade fused silica Plane Plates, high flatness; G390-405-515, <http://www.qioptiq-shop.com/en/Precision-Optics/Plano-Optics/Plane-Plates/UV-grade-fused-silica-Plane-Plates-high-flatness.html>. (abgerufen am. 22.11.2014)
- [58] M. Abbas, A.F. Koenderink, Suitability of nanodiamond nitrogen–vacancy centers for spontaneous emission control experiments, *N. J. Phys.* **2013**, 15(4), 043017.
- [59] Quandt, D. , Aufbau eines Magnetsystems zur Magnetresonanzmessung an Einzelzentren, Bachelorarbeit, Universität Berlin, **2009**.
- [60] S. Wilhelm, B. Gröbler, M. Gluch, H. Heinz, *Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie*, Carl Zeiss Mikroskopsysteme, Jena, 09/03 Auflage, **2003**.
- [61] M. J. Nasse, J.C. Woehl, Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy, *J. Opt. Soc. Am.* **2010**, 27(2), 295-302.
- [62] T.P. Crowley, E.A. Donley, T.P. Heavner, Quantum-based microwave power measurements: Proof-of-concept experiment, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75(8), 2575-2580.
- [63] C. Kurtsiefer, et al., Stable Solid-State Source of Single Photons, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85(2), 290-293.
- [64] L. Rondin, et al., Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds, *Phys. Rev. B*, **2010**, 82(11), 115449.

- 
- [65] R. Chapman, T. Plakhotnik, Anomalous saturation effects due to optical spin depolarization in nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals, *Phys. Rev. B*, **2012**, 86(4), 045204.
- [66] T. Plakhotnik, D. Gruber, Luminescence of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds at temperatures between 300 and 700 K: perspectives on nanothermometry, *PCCP*, **2010**, 12(33), 9751-9756.
- [67] T. Plakhotnik, R. Chapman, Nitrogen-vacancy centers in nano-diamond reversibly decrease the luminescence quantum yield under strong pulsed-laser irradiation, *New J. Phys.*, **2011**, 13(4), 045001.
- [68] C. Kurtsiefer, P. Zarda, S. Mayer, S., H. Weinfurter, The breakdown flash of silicon avalanche photodiodes—back door for eavesdropper attacks? *J. Mod. Opt.* **2001**, 48, 2039-2047.
- [69] A. Cuche et al., Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip, *Opt. Express*, **2009**, 17(22), 19969-19980.
- [70] A. Beveratos et al., Nonclassical radiation from diamond nanocrystals, *Phys. Rev. A*, **2001**, 64(6), 061802.
- [71] M. W. Doherty et al., The nitrogen-vacancy colour centre in diamond, *Phys. Rep.* **2013**, 528(1), 1-45.
- [72] J. Harrison, M.J. Sellars, N.B. Manson, Measurement of the optically induced spin polarisation of N-V centres in diamond, *Diam. Relat. Mater.* **2006**, 15(4–8), 586-588.
- [73] S. Felton et al., Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond, *Phys. Rev. B*, **2009**, 79(7), 075203.
- [74] G. Jeschke et al., Sensitivity enhancement in pulse EPR distance measurements, *J. Magn. Reson.*, **2004**, 169(1), 1-12.
- [75] S. Cui, E.L. Hu, Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103(5), 051603.
- [76] C. I. Pakes, et al., Scanning Kelvin-probe study of the hydrogen-terminated diamond surface in ultrahigh vacuum, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95(12), 123108.
- [77] C. W. Hollars, S. M. Lane, T. Huser, Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370(3-4), 393-398.
- [78] N. D. Lai et al., Optical determination and magnetic manipulation of a single nitrogen-vacancy color center in diamond nanocrystal, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, 1(1), 015014.
- [79] G. Balasubramanian, et al., Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions, *Nature* **2008**, 455(7213), 648-651.

- [80] C. Bradac, et al., Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds, *Nat. Nano.* **2010**, 5(5), 345-349.
- [81] K. Ohno, et al., Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101(8), 082413.
- [82] V. Acosta, et al., Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry application, *Phys. Rev. B* **2009**, 80(11), 115202.
- [83] I. Novak, B. Kovač, Electronic structure of galvinoxyl radical, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 413(4-6), 351-355.
- [84] Y. Zhang, et al., Spin-enhanced organic bulk heterojunction photovoltaic solar cells, *Nat. Commun.* 2012, 3, 1043.
- [85] J. Grilj, et al., Photophysics of the galvinoxyl free radical revisited, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14(18), 6352-6358.
- [86] N. Niermann et al., Galvinoxyl monolayers on Au(111) studied by STM, EPR, and cyclic voltammetry, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74(23), 235424.
- [87] G. M. Coppinger, A stable phenoxy radical inert to oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79(2), 501-502.
- [88] X. S. Xie, J.K. Trautman, Optical studies of single molecules at room temperature, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49(1), 441-480.
- [89] D. Rudolph, *Die Fourier-Transformation und ihre Anwendung in der Nachrichtentechnik (Vorlesungsscript)*, **2008**, Berlin, unter: [http://www.diru-beze.de/signale/skripte/2008/Fourier\\_Transformation\\_in\\_der\\_Nachrichtentechnik.pdf](http://www.diru-beze.de/signale/skripte/2008/Fourier_Transformation_in_der_Nachrichtentechnik.pdf) (abgerufen am 19.12.2014)
- [90] S. M. Bachilo, et al., Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* 2002, 298(5602), 2361-2366.
- [91] K. Iakoubovskii, et al., IR-Extended Photoluminescence Mapping of Single-Wall and Double-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110(35), 17420-17424.
- [92] A. Hartschuh, et al., Simultaneous Fluorescence and Raman Scattering from Single Carbon Nanotubes, *Science* **2003**, 301(5638), 1354-1356.
- [93] D. A. Tsyboulski, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, Versatile Visualization of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes with Near-Infrared Fluorescence Microscopy, *Nano Lett.* **2005**, 5(5), 975-979.
- [94] S.-K. Joung, et al., Interaction between single-wall carbon nanotubes and encapsulated C60 probed by resonance Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12(28), 8119-8123.

## 11.7 Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1.1</b>	Das Moorsche Gesetz für Größe und Anzahl der Transistoren.	14
<b>Abb. 1.2</b>	Vergleich eines klassischen Bits mit einem Qubit.	16
<b>Abb. 1.3</b>	Aufbau des auf N@C <sub>60</sub> basierten skalierbaren Quantencomputers.	18
<b>Abb. 2.1</b>	Phasendiagramm der Diamantsynthese.	21
<b>Abb. 2.2</b>	Lage des NV-Zentrums im Diamant-Gitter.	23
<b>Abb. 2.3</b>	Vereinfachtes Termschema des NV <sup>-</sup> -Zentrums.	23
<b>Abb. 2.4</b>	Optische Eigenschaften des NV <sup>-</sup> -Zentrums.	24
<b>Abb. 2.5</b>	Grundzustand von NV <sup>0</sup> (S = ½).	25
<b>Abb. 2.6</b>	Vektormodell für den Grundzustand (S = 1) und metastabilen (S = 0) Zustand von NV <sup>-</sup> für relevante Spins.	26
<b>Abb. 2.7</b>	Energetisches Modell des Grundzustandes von NV <sup>-</sup> (S = 1).	26
<b>Abb. 2.8</b>	Jablonski Diagramm für das NV <sup>-</sup> -Zentrum.	28
<b>Abb. 2.9</b>	Spinmanipulation durch MW in einem rotierenden Koordinatensystem (pseudo Spin 1/2).	32
<b>Abb. 3.1</b>	Das Prinzip des Konfokalmikroskops.	36
<b>Abb. 3.2</b>	Absorptionsspektren der verwendeten Mikroskopobjektive und Reflektion des halbdurchlässigen Spiegels.	36
<b>Abb. 3.3</b>	Die in dieser Arbeit verwendeten ODMR-Setups.	37
<b>Abb. 3.4</b>	Fotos der ODMR-Setups, Teil I.	40
<b>Abb. 3.5</b>	Fotos der ODMR-Setups, Teil II.	41
<b>Abb. 3.6</b>	Fotos der ODMR-Setups, Teil III.	42
<b>Abb. 3.7</b>	Beleuchtungspfad des Konfokalmikroskops in der Simulation mit <i>PSF Lab</i> .	45
<b>Abb. 3.8</b>	PSF-Simulation für <i>UPLFLN 60X</i> bei der Messung von oberflächennah implantierten NV <sup>-</sup> -Zentren der Diamantplatte.	45

---

<b>Abb. 3.9</b>	Echte Messung von oberflächennah implantierten $NV^-$ -Zentren der Diamantplatte mit <i>UPLFLN 60X</i> .	45
<b>Abb. 3.10</b>	Probenhalter für die Messung der Nanodiamanten.	49
<b>Abb. 3.11</b>	Probenhalter für die Messung der Diamantplatten.	49
<b>Abb. 3.12</b>	Aufbau der "Saitenantenne" für die Messung von Diamantplatten.	50
<b>Abb. 3.13</b>	Kryostat-Probenhalter aus Kupfer mit beweglichem Antennenhalter.	51
<b>Abb. 3.14</b>	Querschnitt des Kryostats mit der Sicht von oben.	52
<b>Abb. 3.15</b>	Aufbau des Kühlkopfes.	53
<b>Abb. 3.16</b>	Detektion durch das Kryostatfenster.	53
<b>Abb. 3.17</b>	Zeitliches Kühlverhalten bei Betrieb mit Flüssigstickstoff.	54
<b>Abb. 3.18</b>	Abhängigkeit der effektiven Feldstärke des Elektromagnets von der Stromstärke.	55
<b>Abb. 3.19</b>	Positionierung des Elektromagnets vor dem Fenster des optischen Kryostats.	56
<b>Abb. 3.20</b>	Anordnung der Detektoren für die Messung der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung.	57
<b>Abb. 3.21</b>	Sättigungsverhalten des $NV^-$ -Zentrums.	58
<b>Abb. 3.22</b>	Abhängigkeit der $NV^-$ -Fluoreszenz von der mittleren Flächenleistungsdichte.	59
<b>Abb. 3.23</b>	Bestimmung der Einzelzentren mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion.	61
<b>Abb. 3.24</b>	Drei-Niveau-Modell für $NV^-$ .	62
<b>Abb. 3.25</b>	CW ODMR.	64
<b>Abb. 3.26</b>	Ausführliche Betrachtung einer ODMR Pulssequenz am Beispiel des resonanten $\pi$ -Pulses.	64
<b>Abb. 3.27</b>	Prinzipieller Aufbau eines gepulsten ODMR Experiments.	65
<b>Abb. 3.28</b>	Bestimmung der Laser-Schaltzeiten.	66
<b>Abb. 3.29</b>	Laserrepolarisierung.	67
<b>Abb. 3.30</b>	Simulation der Laserrepolarisierung mit ausgewerteter relativer Populationsinversion.	67

---

<b>Abb. 3.31</b>	Rabi-Nutation.	68
<b>Abb. 3.32</b>	Rabi-Nutation des Elektronenspins in einer Bloch-Kugel.	69
<b>Abb. 3.33</b>	Gepulste ODMR.	70
<b>Abb. 3.34</b>	$T_1$ Sequenz.	71
<b>Abb. 3.35</b>	Hahn-Echo.	72
<b>Abb. 3.36</b>	Hahn-Echo Sequenz in einer Bloch-Kugel.	72
<b>Abb. 3.37</b>	Hahn-Echo (Punktscan).	73
<b>Abb. 3.38</b>	Experiment für die Detektion eines gekoppelten Dunkelspins durch seinen Einfluss auf ODMR.	73
<b>Abb. 3.39</b>	Rabi-Nutation des gekoppelten Spins.	75
<b>Abb. 3.40</b>	ODMR-Spektrum des gekoppelten Spins.	75
<b>Abb. 3.41</b>	DEER.	76
<b>Abb. 4.1</b>	Fluoreszenz kommerzieller Nanodiamanten auf gereinigtem Glassubstrat.	78
<b>Abb. 4.2</b>	Auflösung des Ölimmersionsobjektivs an einem Nanodiamant (Cluster).	79
<b>Abb. 4.3</b>	Die Bestimmung der beleuchteten Fläche.	79
<b>Abb. 4.4</b>	Zu intensive Ausprägung der Airy-Beugungsscheibchen.	80
<b>Abb. 4.5</b>	Schaltverhalten eines einzelnen AOM.	80
<b>Abb. 4.6</b>	Positionierung des Mikrowellendrahtes auf der Substratoberfläche.	81
<b>Abb. 4.7</b>	Bestimmung der einzelnen $NV^-$ -Zentren.	82
<b>Abb. 4.8</b>	Betrachtung der ODMR Roh-Signale.	83
<b>Abb. 4.9</b>	Abhängigkeit des ODMR-Effekts von der Mikrowellenleistung.	84
<b>Abb. 4.10</b>	Vergleich der Leistung der MW-Generatoren (APSINs) bei identischen Einstellungen durch eine Aufnahme der Rabi-Oszillation eines Vielfachzentrums und Bestimmung der Rabi-Frequenz $f_R$ .	85
<b>Abb. 4.11</b>	Anregung der Rabi-Oszillation eines Spin-Ensembles durch die Messung eines Nanodiamanten mit multiplen $NV^-$ -Zentren.	87

<b>Abb. 4.12</b>	Bestimmung der für die Pulssequenzen relevanten von der Laserleistung abhängigen Zähldauer durch die Messung der Laserinduzierten Repolarisation.	88
<b>Abb. 4.13</b>	Spin-Gitter-Relaxation am Nanodiamanten aus Abb. 4.10.	89
<b>Abb. 4.14</b>	Hahn-Echo am Nanodiamanten aus Abb. 4.10.	89
<b>Abb. 4.15</b>	Fluoreszenz-Flächenscans am EL6.	91
<b>Abb. 4.16</b>	CW ODMR an einem Cluster ca. 20 $\mu\text{m}$ unter der Oberfläche von EL6.	92
<b>Abb. 4.17</b>	Leistungsabhängige Rabi-Nutationsfrequenz $f_R$ am Einzelzentrum ca. 20 $\mu\text{m}$ unter der Oberfläche von EL6 aus Abb. 4.16.	92
<b>Abb. 4.18</b>	Abhängigkeit der Rabi-Frequenz $f_R$ von der Mikrowellenleistung.	93
<b>Abb. 4.19</b>	Autokorrelationsfunktion an demselben $\text{NV}^-$ -Einzelzentrum bei unterschiedlicher Laserleistung.	93
<b>Abb. 4.20</b>	Messung der Rabi-Nutation an einem Einzelzentrum von EL6 in Tiefe von mehreren $\mu\text{m}$ .	94
<b>Abb. 4.21</b>	Abhängigkeit der Stärke und Lage des ODMR-Effekts von der Stromstärke des Elektromagnets.	95
<b>Abb. 4.22</b>	Bestimmung des Winkels zwischen der NV-Achse und dem Vektor des Magnetfeldes.	97
<b>Abb. 5.1</b>	Problematik der Oberflächenbestimmung am DS1.	99
<b>Abb. 5.2</b>	Auflösung im Diamantvolumen gemessen mit Luftobjektiv.	100
<b>Abb. 5.3</b>	Bestimmung der wahren Oberflächenlage durch ein ausbleichendes Staubkorn.	100
<b>Abb. 5.4</b>	Betrachtung des Tiefenprofils von implantiertem DS1	101
<b>Abb. 5.5</b>	Implantationsreihe von DS1.	102
<b>Abb. 5.6</b>	Betrachtung der implantierten $\text{NV}^-$ -Zentren im DS1.	103
<b>Abb. 5.7</b>	Blinken von oberflächennah implantierten $\text{NV}^-$ -Zentren in DS4.	103
<b>Abb. 5.8</b>	Zeitspur eines blinkenden Vielfachzentrums.	104
<b>Abb. 5.9</b>	Oberfläche von OS24 im optischen Mikroskop.	105
<b>Abb. 5.10</b>	Fluoreszenz eines polykristallinen HPHT-Diamanten OS24.	106

---

<b>Abb. 5.11</b>	Probe OS24: Vergrößerung des XY-Flächenscans @ $Z = 37 \mu\text{m}$ .	106
<b>Abb. 5.12</b>	Tiefen- und Flächenprofile von MZ7 (Fläche 1, Ecke 4).	107
<b>Abb. 5.13</b>	Tiefen- und Flächenprofile von MZ7 (Fläche 2, Ecke 1).	108
<b>Abb. 5.14</b>	Tiefen- und Flächenprofile von MZ7 (Fläche 2, Ecke 3).	108
<b>Abb. 5.15</b>	Fluoreszenz von MZ7 nach dem Ausheizen im Vakuum und XPS-Messung in der zur Implantation geplanten Ecke (Fläche 2, Ecke 3).	109
<b>Abb. 5.16</b>	Vergleich der Oberflächenfluoreszenz von MZ7.	110
<b>Abb. 5.17</b>	Beispiel für Messung des Tiefenprofils und direkt danach erfolgte Oberflächenaktivierung entlang der Messlinie (MZ7, Fläche 2, Ecke 3).	110
<b>Abb. 5.18</b>	Echtzeit-Photoaktivierung von MZ7 (Fläche 2, Ecke 3).	111
<b>Abb. 5.19</b>	Fluoreszenz von MZ7 nach dem Ausheizen im Vakuum und XPS-Messung an der für die Implantation nicht geeigneten Probenseite (Fläche 1, Ecke 4).	111
<b>Abb. 5.20</b>	Probe OS18 gemessen mit 10 mW (4% Konfig.).	112
<b>Abb. 5.21</b>	Probe OS31 gemessen mit 0.1 mW (4% Konfig.).	113
<b>Abb. 5.22</b>	Typische Fluoreszenz der zu implantierenden Probenseite von MZ15.	115
<b>Abb. 5.23</b>	Fluoreszenz der implantierten Seite von MZ15.	116
<b>Abb. 5.24</b>	Implantation von MZ15 zeigt ein für $\text{NV}^-$ -Zentren typisches Blinkverhalten.	116
<b>Abb. 5.25</b>	Leistungsabhängige Fluoreszenz von MZ15.	117
<b>Abb. 5.26</b>	Vergleich der Spin-Gitter-Relaxation Zeitkonstanten $T_1$ für MZ15.	118
<b>Abb. 5.27</b>	Spinexperimente an den implantierten $\text{NV}^-$ -Zentren im MZ15.	119
<b>Abb. 6.1</b>	Strukturformel und UV/Vis-Absorptionsspektrum von Galvinoxyl (Graph digitalisiert aus [84]).	120
<b>Abb. 6.2</b>	ESR-Messung des Galvinoxyls auf der Au {111} Oberfläche	121
<b>Abb. 6.3</b>	Verhalten von Galvinoxyl bei Bestrahlung mit 532 nm Laser unterschiedlicher Leistung bei RT.	122

---

<b>Abb. 6.4</b>	Galvinoxyl auf EL6 im Kryostat bei -190 °C.	123
<b>Abb. 6.5</b>	Messung im Kryostat während der stabilen Phase bei -190 °C (Flüssigstickstoffkühlung).	123
<b>Abb. 6.6</b>	Messungen mit unterschiedlicher Kühlleistung.	124
<b>Abb. 6.7</b>	Aufbau des Goniometers.	127
<b>Abb. 6.8</b>	Kalibrierung der Probenachsen für die Ausrichtung der Proben im Kryostat (am Bsp. DS1).	127
<b>Abb. 6.9</b>	DS1 im evakuierten Kryostat bei Raumtemperatur betrachtet mit dem Objektiv <i>LUCPLFLN 40X</i> durch das optische Fenster GPD-2507 mit einer Dicke von 0.7 mm.	128
<b>Abb. 6.10</b>	Vakuum-Messungen an einem oberflächennahen $NV^-$ -Zentrum ohne Kühlung mit Galvinoxyl beschichtet.	129
<b>Abb. 6.11</b>	Gepulste ODMR am $NV^-$ -Zentrum aus Abb. 4.58.	129
<b>Abb. 6.12</b>	Vakuum-Messungen an einem oberflächennahen $NV^-$ -Zentrum bei RT mit Galvinoxyl beschichtet.	130
<b>Abb. 6.13</b>	Messung gepulster ODMR am DS1 am Tag nach dem Erreichen des Basisdrucks im Kryostat.	131
<b>Abb. 6.14</b>	Abklingen der Photoaktivierung im Vakuum nach dem Ausschalten des Lasers.	131
<b>Abb. 6.15</b>	Konfiguration der Verstärker für gekoppelte Experimente.	133
<b>Abb. 6.16</b>	Fluoreszenz von DS4 nach der Beschichtung mit verdünnter Galvinoxyl-Stammlösung.	134
<b>Abb. 6.17</b>	Spektrum des gekoppelten Dunkelspins.	136
<b>Abb. 6.18</b>	Aufspaltung der ESR-Übergänge im äußeren Magnetfeld $B_0$ in Abhängigkeit von dem Winkel $\theta$ zwischen $B_0$ und dem magnetischen Moment $\mu$ des $NV^-$ -Zentrums.	137
<b>Abb. 6.19</b>	Rabi-Oszillation des gekoppelten Dunkelspins .	138
<b>Abb. 6.20</b>	Oszilloskop-Aufnahme der vom <i>PulsBlaster-ESRPro</i> für die Aufnahme des Dunkelspin-Spektrums generierten Pulssequenz.	139
<b>Abb. 7.1</b>	Prinzipielle Testumgebung der Komponenten des Quantencomputers.	141
<b>Abb. 7.2</b>	Fluoreszenz der SWCNTs in Abhängigkeit von der Chiralität bzw. als $f(n, m)$ .	142

---

<b>Abb. 7.3</b>	Fluoreszenz von C60 auf DS4, aufgenommen mit 30 mW (4% Kofig.).	143
<b>Abb. 7.4</b>	AFM von <i>Carbon Solutions</i> CNTs auf Diamantsubstrat.	144
<b>Abb. 7.5</b>	Fluoreszenz von <i>Carbon Solutions</i> CNTs auf DS4, aufgenommen mit 4% Kofig..	144
<b>Abb. 7.6</b>	TEM-Aufnahme der Peapods.	145
<b>Abb. 7.7</b>	AFM von SWCNTs auf Diamantsubstrat, zuvor gelöst in Methanol.	146
<b>Abb. 7.8</b>	Indirekte Abbildung der SWCNTs im Fluoreszenzbild durch Einschluss in der Verunreinigung auf DS.	147
<b>Abb. 7.9</b>	Peapods mit SDS-Inseln auf DS4.	148
<b>Abb. 7.10</b>	Betrachtung des typischen Bereichs der gezackten KAT-Kante (Amplitudenkanal des AFM).	149
<b>Abb. 7.11</b>	Kohlenstoffnanorohre auf der KAT-Fläche in der Mitte der Beschichtung.	150
<b>Abb. 7.12</b>	Lange Nanotubes im KAT-freien Bereich.	150
<b>Abb. 7.13</b>	Fluoreszenzmessung des KAT-Fläche und des KAT-Randes.	151
<b>Abb. 7.14</b>	Hochaufgelöste Fluoreszenz der KAT-freien Fläche.	151
<b>Abb. 11.1</b>	Visualisierung des Airy-Beugungsscheibchens.	162
<b>Abb. 11.2</b>	Implantationsreihe von DS4.	162
<b>Abb. 11.3</b>	Beleuchtungspfad des Konfokalmikroskops in der Simulation mit <i>PSF Lab</i> .	163
<b>Abb. 11.4</b>	PSF des <i>PLAPON 60XO</i> bei der Messung von Nanodiamanten durch ein Deckgläschen mit Immersionsöl.	164
<b>Abb. 11.5</b>	PSF des <i>UPLFLN 60X</i> bei der Messung von ca. 8.3 µm tief unter der Oberfläche des Volumendiamanten liegenden NV-Zentren.	165
<b>Abb. 11.6</b>	PSF des <i>LUCPLFLN 40X</i> bei der Messung von oberflächennah implantierten NV-Zentren des Volumendiamanten im Vakuum durch das Fenster des optischen Kryostats.	165
<b>Abb. 11.7</b>	PSF des <i>LUCPLFLN 40X</i> bei der Messung von ca. 8.3 µm tief unter der Oberfläche des Volumendiamanten liegenden NV-Zentren im Vakuum durch das Fenster des optischen Kryostats.	165

<b>Abb. 11.8</b>	Das Interface von <i>Main.vi</i> .	166
<b>Abb. 11.9</b>	Bedienelement: Wahl der Scanfläche für Fluoreszenzscans.	167
<b>Abb. 11.10</b>	Bedienelemente: <i>sweep</i> -Modus für Kopplungsexperimente und <i>autofocus forced</i> .	168
<b>Abb. 11.11</b>	Bedienelemente: automatische Speicherfunktion (gestrichelte Linie), Excel-Schnittstelle (gepunktete Linie) und optisch korrekter 3D-autofocus Bereich (durchgezogene Linie).	169
<b>Abb. 11.12</b>	Softwaresteuerung des 532 nm Lasers.	169
<b>Abb. 11.13</b>	Softwaresteuerung des Elektromagnet-Netzteils.	170
<b>Abb. 11.14</b>	Bewegung des XY-Piezoaktors während eines Flächenscans.	170