

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der  
Technischen Fakultät der  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

**Dynamische Manipulation von  
NV-Zentren im Diamant  
für Quantenoptik**

Christoph Schreyvogel

9. Dezember 2016

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau  
Technische Fakultät  
Institut für Mikrosystemtechnik

**Dekan**

Prof. Dr. Georg Lausen

**Referenten**

Prof. Dr. Oliver Ambacher

Prof. Dr. Wolfram Pernice

**Datum der Promotion**

09.12.2016





# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>1. Diamant und NV-Zentren: Quantenoptische Anwendungen</b>	<b>11</b>
1.1. Eigenschaften von Diamant . . . . .	11
1.2. Eigenschaften des NV-Zentrums . . . . .	12
<b>2. Manipulation von NV-Zentren: Stand der Technik</b>	<b>19</b>
2.1. Motivation . . . . .	19
2.2. Stand der Technik . . . . .	21
2.2.1. Passive Kontrolle . . . . .	21
2.2.2. Aktive Kontrolle . . . . .	22
2.2.3. Ziel der Arbeit . . . . .	23
<b>3. Charakterisierungsmethoden</b>	<b>25</b>
3.1. Konfokalmikroskop . . . . .	25
3.2. Hanbury-Brown und Twiss Interferometer . . . . .	27
<b>4. Diamantwachstum und Erzeugung von NV-Zentren</b>	<b>33</b>
4.1. Methoden der Diamantherstellung . . . . .	33
4.2. CVD-Synthese von Diamant . . . . .	35
4.3. N-Ionenimplantation: Bildung von NV-Zentren . . . . .	39
4.4. Zusammenfassung . . . . .	45
<b>5. Erzeugung eines 2D-Löcherkanals</b>	<b>47</b>
5.1. Theorie . . . . .	49
5.2. H-Terminierung der Diamantoberfläche . . . . .	56
5.3. Charakterisierung . . . . .	57
5.4. Zusammenfassung . . . . .	61
<b>6. 2D-Schottky-Diode aus Diamant</b>	<b>63</b>
6.1. Die Schottky-Diode und ihre Eigenschaften . . . . .	63
6.2. Charakterisierung . . . . .	69
6.3. Zusammenfassung . . . . .	71

---

<b>7. Manipulation von NV-Zentren</b>	<b>73</b>
7.1. Aktive Manipulation von NV-Ensembles . . . . .	73
7.2. Aktive Manipulation von NV-Einzelzentren . . . . .	75
7.3. Hochfrequentes Schalten von NV-Einzelzentren . . . . .	79
7.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	85
<b>8. Simulation der NV-Manipulation</b>	<b>87</b>
8.1. Einführung in ATLAS und Simulationsmodelle . . . . .	87
8.2. H-terminierter Diamant mit NV-Zentren . . . . .	95
8.3. Zweidimensionale Al-Schottky-Diode . . . . .	98
8.4. Simulation der aktiven NV-Manipulation . . . . .	100
8.5. Simulation der hochfrequenten NV-Manipulation . . . . .	102
8.6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	108
<b>9. Zusammenfassung und Vergleich mit dem Stand der Technik</b>	<b>111</b>
9.1. Ausblick . . . . .	114
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>
<b>A. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>B. Publikationen</b>	<b>131</b>
<b>Danksagung</b>	<b>133</b>

# Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberaterinnen oder Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich erkläre hiermit, dass ich mich noch nie an einer in- oder ausländischen wissenschaftlichen Hochschule um die Promotion beworben habe oder gleichzeitig bewerbe.

**Datum:**

**Unterschrift:**



# Zusammenfassung

Die Aufgabe für die vorliegende Dissertation bestand darin, eine Technik zu entwickeln, die sowohl eine aktive Kontrolle als auch ein schnelles Schalten des Ladungszustandes eines einzelnen Stickstoff-Vakanz-Zentrums (NV-Zentrum) im Diamant ermöglicht. Insbesondere soll erstmals zwischen allen drei möglichen Ladungszuständen geschaltet werden können. Dies wäre ein entscheidender Schritt für eine Vielzahl quantenoptischer Anwendungen.

Seit der Entdeckung des NV-Zentrums im Diamant in den 1970er Jahren erweckte dies wegen seiner hervorragenden spin-optischen Eigenschaften sehr großes Interesse in der quantenphysikalischen Forschung. Es ist inzwischen das bestuntersuchte Defektzentrum im Diamant.

Dieses Defektzentrum kann einen positiven ( $NV^+$ ), einen neutralen ( $NV^0$ ) oder einen negativen ( $NV^-$ ) Ladungszustand annehmen. Im neutralen und negativen Zustand ist das Zentrum optisch aktiv und zeigt Eigenschaften eines Einzelphotonenemitters mit hoher Photostabilität. Der negative Zustand zeigt zusätzlich spin-optische Eigenschaften, die ihn für viele quantenphysikalische Anwendungen bei Raumtemperatur äußerst attraktiv machen. Der positive Zustand hingegen ist optisch nicht aktiv.

Für viele quantenphysikalische Anwendungen sind oberflächennahe NV-Zentren eine Grundvoraussetzung, um beispielsweise in der Metrologie die Sensitivität zu erhöhen oder die emittierten Photonen effizient zu extrahieren. Allerdings beeinflussen Oberflächeneffekte den Ladungszustand des NV-Zentrums auf unkontrollierbare Weise. Dies macht eine aktive Stabilisierung seines Ladungszustands erforderlich.

Neben einer aktiven Stabilisierung ist ein dynamisches Schalten zwischen den verschiedenen Ladungszuständen von großer Bedeutung. Wenn dies gelingt, könnten die spektralen Emissionseigenschaften eines Einzelphotonenemitters gesteuert und Quantencomputer sowie Quantenspeicher von hoher Güte realisiert werden. Außerdem würden hierdurch Anwendungen mit dem neutralen oder positiv geladenen NV-Zentrum ermöglicht.

Anhand der besonderen quantenoptischen Eigenschaften des NV-Zentrums und der experimentellen Anforderungen für technologische Anwendungen ergaben sich folgende Ziele für die vorliegende Arbeit:

- Einfacher Herstellungsprozess
- Möglichkeit einer Integration in hybride Architekturen
- Zweidimensionale Struktur für eine leichtere Miniaturisierung
- Möglichkeit der individuellen Adressierbarkeit einzelner NV-Zentren
- Aktive Stabilisierung der Ladungszustände  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$
- Aktives Schalten zwischen allen drei Ladungszuständen  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$
- Schaltfrequenzen höher als die bisher erreichten 1 MHz

Um diese Ziele zu erreichen wurde eine zweidimensionale Al-Schottky-Diode aus Diamant entwickelt. Durch eine am Al-Gate anliegende Spannung konnte innerhalb der Löcherverarmungszone des Schottky-Übergangs die Ladungszustandsverteilung von NV-Ensembles bzw. der Ladungszustand eines einzelnen NV-Zentrums und somit ihre spektralen Emissionseigenschaften manipuliert werden. Insbesondere konnte ein einzelnes NV-Zentrum aktiv zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$  (optisch aktive Zustände) sowie  $NV^+$  (optisch nicht aktiver Zustand) geschaltet werden. Die Schaltfrequenzen betragen für den Übergang von  $NV^-/NV^0$  nach  $NV^+$  bzw. von  $NV^+$  nach  $NV^0/NV^-$  ca. 100 MHz bzw. 2 – 10 MHz. Ein Vergleich mit bisher bekannten Technologien zeigt, dass die erreichten Frequenzen mehrere Größenordnungen höher sind und erstmals ein aktives Schalten zwischen allen drei Ladungszuständen ermöglicht wird.

Mit Hilfe einer Simulation des zeitaufgelösten aktiven Schaltens von NV-Zentren konnte ein theoretisches Modell für den Mechanismus basierend auf dem Shockley-Read-Hall Effekt aufgestellt werden. Das NV-Zentrum wird durch eine Wechselwirkung mit dem zweidimensionalen Löcherkanal umgeladen. Der hierbei bestimmte Einfangquerschnitt für Löcher durch das NV-Zentrum beträgt zwischen  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup> und  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>.

Diese zweidimensionale Al-Schottky-Diode aus Diamant kann für viele quantenoptische Anwendungen eingesetzt werden, die ein aktives und hochfrequentes Schalten des Ladungszustandes bzw. der spektralen Emissionseigenschaften von einzelnen NV-Zentren als Einzelphotonenemitter erfordern. Sie kann in elektronische Schaltkreise bzw. in hybride Architekturen integriert werden. Für die Realisierung eines Quantenregisters mit NV-Zentren können die Al-Gates derart strukturiert werden, dass einzelne Zentren separat adressiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten alle oben formulierten experimentellen und technologischen Ziele für die aktive und hochfrequente Manipulation von einzelnen NV-Zentren umgesetzt werden.

In den ersten beiden Kapiteln dieser Arbeit werden zunächst die wesentlichen Eigenschaften des Diamanten und des NV-Zentrums für quantenoptische Anwendungen sowie der Stand der Technik bezüglich einer aktiven Manipulation von NV-Zentren dargelegt. Daraus ergeben sich entsprechend die oben formulierten Ziele.

Dann werden die gängigen Charakterisierungsmethoden wie das Konfokalmikroskop und das Hanbury-Brown und Twiss Interferometer vorgestellt. Im Anschluss daran geht es um die Abscheidung ultrareiner Diamantschichten, die Erzeugung von NV-Zentren (NV-Einzelzentren und NV-Ensembles) und die Herstellung der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant.

Schließlich werden die experimentellen Ergebnisse der aktiven Kontrolle und des dynamischen Schaltens von NV-Zentren präsentiert. Nach dem experimentellen Teil werden die Ergebnisse der Simulationen mit der Software ATLAS diskutiert und interpretiert, was zu einem vertieften Verständnis der Funktionsweise und der Mechanismen der planaren Diode und der NV-Manipulation führt.

Am Ende dieser Arbeit werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst, die erreichten Ziele bewertet und die Anwendungsmöglichkeiten der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant aufgezeigt.



# Abstract

The goal for this thesis was to develop a technique which enables both an active control as well as a fast switching of the charge state of a single nitrogen-vacancy center (NV center) in diamond. Particularly it should enable a switching between all three charge states for the first time. This would be an important step for a number of quantum optical applications.

Due to extraordinary spin and optical properties, the NV center in diamond gained considerable interest in the field of quantum technology since its discovery in the 1970s. Meanwhile, it is the best-known defect center in diamond.

The NV center in diamond is known to exist in at least three different charge states ( $NV^-$ ,  $NV^0$  and  $NV^+$ ). Both the neutral and negative charge state show good optical properties such as single photon emission and a perfect photostability upon optical (photoluminescence) and electrical (electroluminescence) excitation. In contrast, the positive charge state itself is not optically active. Compared to the positive and the neutral charge state, the negative state shows superior properties for electron-spin related applications in quantum physics at room temperature.

For many quantum applications, near-surface NV centers are required for efficient optical access and for outcoupling the emitted photoluminescence or to increase its sensitivity in metrology for example. However, near-surface NV centers are strongly affected by surface effects which causes a charge state switching in an uncontrolled way between  $NV^-$ ,  $NV^0$  and  $NV^+$ . Therefore, an active stabilization of the NV charge state is highly required.

In addition to an active stabilization, an active and fast (i.e. high frequency) switching between different charge states is of high importance, too. In this way, the spectral properties of the single photon emitter can be tuned, enabling the realization of a quantum computer and a quantum memory with high fidelity as well as the performance of experiments with the neutral and positive state.

From the extraordinary quantum optical properties of the NV center and the experimental requirements for technological applications, the goals for this thesis could be deduced:

- Simple production process
- Possibility of integration into hybride architectures
- Two-dimensional structure for easier miniaturization
- Possibility to address single NV centers individually
- Active stabilization of the charge states  $NV^+$ ,  $NV^0$  and  $NV^-$
- Active switching between the charge states  $NV^+$ ,  $NV^0$  and  $NV^-$
- Switching frequencies higher than 1 MHz that have been achieved up to now

To achieve these goals, a two-dimensional Al-Schottky diode from diamond was fabricated. By applying a potential to the Al-gate, both the charge state distribution of an NV ensemble as well as the charge state of a single NV center and thus their spectral emission properties can be manipulated in the depletion region of the Schottky-junction. Particularly, a single center can be switched actively between the states  $NV^-$  and  $NV^0$  (optically active states) as well as  $NV^+$  (optically inactive state). The achieved switching frequencies for a transition from  $NV^-/NV^0$  to  $NV^+$  and from  $NV^+$  to  $NV^0/NV^-$  are approximately 100 MHz and 2 – 10 MHz respectively. A comparison with state-of-the-art shows that the achieved switching rate is several orders of magnitude larger and that for the first time it is possible to switch between all three charge states.

By simulating the high frequency charge state switching of a single NV center we could establish a theoretical model for the underlying mechanism by considering the Shockley-Read-Hall effect. An NV-switching is caused by the interaction with the two-dimensional hole channel and the estimated hole capture cross section for an NV center is in the range of  $10^{-14} \text{ cm}^2$  to  $10^{-15} \text{ cm}^2$ . This two-dimensional Al-Schottky diode from diamond can thus be used for many quantum optical applications which require an active and high frequency switching of the charge state and spectral emission properties of NV centers as single photon emitters. Furthermore, this technology can be integrated into electrical circuits and hybride architectures. For realizing a quantum register, the Al-gates could be structured in such a way that each single NV center can be addressed individually. Consequently, in the framework of this thesis, all the above mentioned experimental and technological goals for an active and fast manipulation of single NV centers could be achieved and fulfilled.

In the first two chapters of this thesis, the most important properties of diamond and NV center for quantum applications as well as state-of-the-art of active manipulation of NV centers will be pointed out. From this, the above mentioned goals for this thesis can be deduced.

Then, standard characterization methods such as the confocal microscopy as well as the Hanbury-Brown and Twiss interferometer will be introduced. Thereafter, the growth of ultra pure diamond epi-layers, the generation of NV centers (single and ensembles of NV centers) and the fabrication of a two-dimensional Al-Schottky diode from diamond will be explained.

Finally the experimental results of active and high frequency manipulation of NV centers will be presented. After the experimental part of this thesis the results of simulations with the software ATLAS will be discussed which will give a deeper insight into the working principle and mechanisms of the planar diode as well as the NV manipulation.

At the end of this thesis the most important results and achieved goals will be summarized and evaluated as well as possible applications of the two-dimensional Al-Schottky diode from diamond will be proposed.



# 1. Diamant und NV-Zentren: Quantenoptische Anwendungen

## Überblick

Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist eine aktive Kontrolle und ein dynamisches Schalten von Stickstoff-Vakanz-Zentren (NV-Zentren) im Diamant zwischen allen drei Ladungszuständen ( $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$ ).

Um eine klare Vorstellung der Ziele zu erhalten, werden in diesem Kapitel zunächst die besonderen Eigenschaften von Diamant und des NV-Zentrums für quantenoptische Anwendungen bei Raumtemperatur hervorgehoben. Im darauffolgenden Kapitel wird der bisherige Stand der Technologie für die Kontrolle des Ladungszustandes von NV-Zentren dargelegt, woraus sich die entsprechenden experimentellen und technologischen Ziele ableiten lassen.

## 1.1. Eigenschaften von Diamant

Ein im Folgenden aufgeführter Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Halbleitermaterialien zeigt die herausragende Stellung von Diamant für quantenoptische Anwendungen bei Raumtemperatur.

Die Kohärenzzeit des Elektronenspins eines Defektzentrums liegt - selbst bei kryogenen Temperaturen - in Halbleitermaterialien wie GaAs nur in der Größenordnung von  $10 \mu s$  [1–3]. Dies ist bedingt durch die hohe Konzentration der Kernspins (alle Isotope von Ga und As haben einen Kernspin) und die nicht vernachlässigbare Elektron-Phonon-Kopplung. Diamant hingegen besteht aus reinem Kohlenstoff, der in der Natur als zwei stabile Isotope  $^{12}C$  und  $^{13}C$  mit einem Verhältnis von 98,9 % zu 1,1 % vorkommt [1]. Bei der Herstellung von Diamant nach dem CVD-Verfahren (CVD, für engl. Chemical Vapour Deposition) kann durch Verwendung eines mit  $^{12}C$ -Isotop angereicherten Methangases der  $^{13}C$ -Anteil zusätzlich auf rund 0,001 % reduziert werden. Weil nur das Isotop  $^{13}C$  einen Kernspin hat, ist die Konzentration der Kernspins im Diamant entsprechend geringer.

Wegen der starken Bindung der Kohlenstoffatome im Diamantgitter ist die Elektron-Phonon-Kopplung im Diamant so schwach, dass die durch die Wechselwirkung mit den Phononen limitierte Spin-Kohärenzzeit eines  $NV^-$ -Zentrums bei Raumtemperatur bereits  $T_1 = 10^2 - 10^4$  s beträgt [4].

Die Kohärenzzeit eines Defektspins im Diamant wird, im Gegensatz zu anderen Halbleitermaterialien, nur durch die Konzentration paramagnetischer Defekte bestimmt. Mit dem CVD-Verfahren kann die Konzentration paramagnetischer Defekte wie Stickstoff auf  $< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  reduziert werden. Bei diesen Konzentrationen beträgt der mittlere Abstand eines einzelnen NV-Zentrums zu einem Stickstoffatom mehrere Mikrometer, so dass ein Einfluss auf die Spin-Kohärenzzeit vernachlässigt werden kann. Bei Raumtemperatur liegt die Kohärenzzeit in der Größenordnung von  $100 \mu\text{s}$  [5,6]. In einem  $^{12}\text{C}$ -Isotop angereicherten Diamant kann diese auf  $T_2 = 1,8 \text{ ms}$  [4] erhöht werden. Dies ist die längste Spin-Kohärenzzeit, die je in einem Festkörper und bei Raumtemperatur gemessen wurde [4]. Ein weiterer Grund für die lange Spin-Kohärenzzeit ist die geringe Konzentration freier Ladungsträger im intrinsischen Material. Während diese bei Silizium und Germanium  $n_i(\text{Si}) \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [7] bzw.  $n_i(\text{Ge}) \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [8] beträgt, liegt sie im Diamant bei  $n_i(\text{Dia}) \approx 10^{-27} \text{ cm}^{-3}$  [9]. Für die große Bandlücke von  $5,47 \text{ eV}$  sind die starken  $\text{sp}^3$ -Bindungen der Kohlenstoffatome im Kristallgitter verantwortlich. Dadurch sind die Quantenzustände vieler intrinsischer und extrinsischer Defektzentren auch im angeregten Zustand lokalisiert und Diamant ist für einen breiten Spektralbereich optisch transparent (von IR bis UV). Diese Transparenz über einen großen Spektralbereich erleichtert quantenoptische Anwendungen mit Defektzentren. Ab einer Lichtwellenlänge kleiner als  $226 \text{ nm}$  wird Licht absorbiert und es entstehen durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband Elektron-Loch-Paare (Exzitonen).

Wegen der schwachen Elektron-Phonon-Kopplung weisen optisch aktive Defektzentren als Einzelphotonenemitter eine große Photostabilität mit einer schmalbandigen Emissionslinie auf, die nur durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt wird. Diese schmalbandige Lumineszenz mit hoher Photostabilität ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz als Einzelphotonenquelle in der Quantenkryptographie.

Dank der großen Bandlücke und dem hohen Brechungsindex ( $n = 2,4$ ) können durch Nanostrukturierung von Diamant (z.B. durch einen Ätzprozess) photonische Strukturen wie Wellenleiter und optische Resonatoren realisiert werden, in welche optisch aktive Defektzentren integriert werden können [10].

## 1.2. Eigenschaften des NV-Zentrums

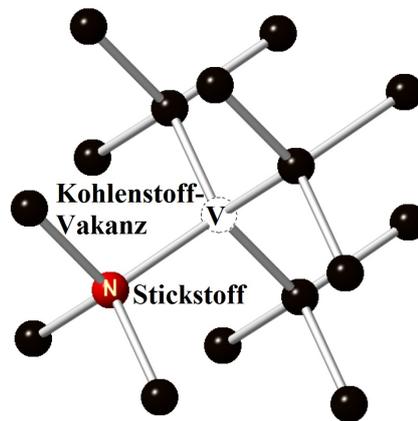
Es gibt eine Vielzahl optisch aktiver Defektzentren im Diamant [11], wie z.B. das SiV-Zentrum [12], der Nickel-Stickstoff-Komplex (NE8-Zentrum) [13], der Wolfram-Komplex ( $W_5$ -Zentrum) [14] sowie das NV-Zentrum [15].

Wegen der besonderen optischen und elektronischen Eigenschaften erweckte das NV-Zentrum seit seiner Entdeckung in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts sehr großes Interesse in der quantenphysikalischen Forschung [16,17]. Jörg Wrachtrup et al. untersuchten in den 90er Jahren zum ersten mal die Spin-Eigenschaften eines einzelnen, negativ geladenen NV-Zentrums [15]. Sie demonstrierten das optische

Auslesen [18], die kohärente Manipulation des Spinzustands mittels der magnetischen Resonanz [19] und die Erzeugung eines Quantenbit-Paars mit einem Kernspin [20]. Durch intensive und langjährige Forschungsarbeiten vieler Gruppen weltweit, ist dieses Zentrum inzwischen das bestuntersuchte Defektzentrum im Diamant. Im Folgenden wird das NV-Zentrum, seine Eigenschaften und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten für quantenphysikalische Anwendungen bei Raumtemperatur vorgestellt.

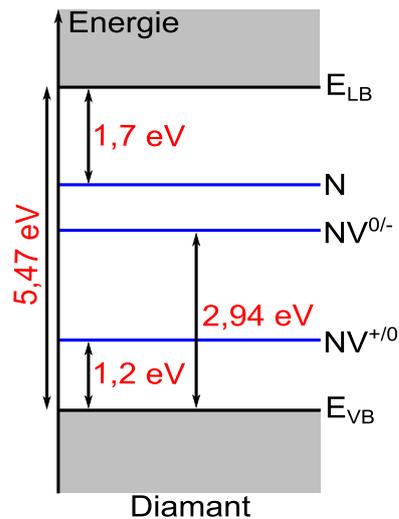
### Struktur des NV-Zentrums und Ladungszustände

Das NV-Zentrum besteht aus einem Stickstoffatom und einer Kohlenstoff-Vakanz auf benachbarten Gitterplätzen im Diamant (Abb. 1.1).

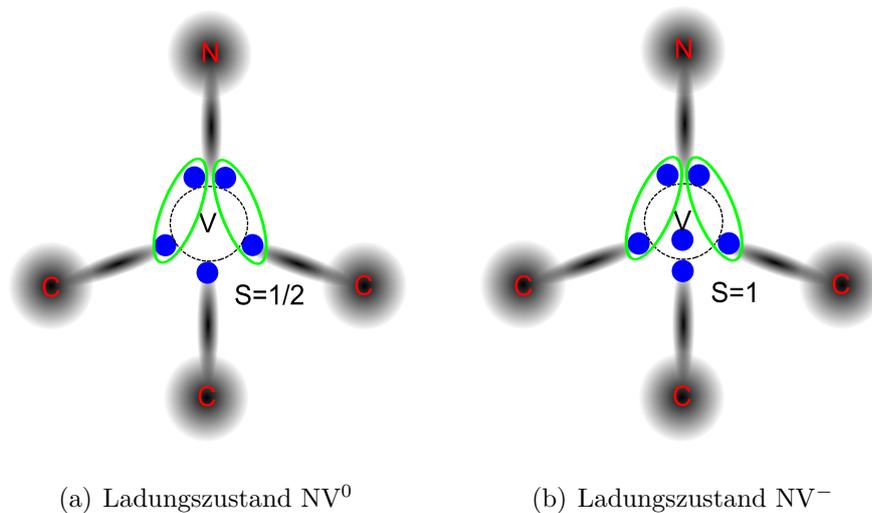


**Abbildung 1.1.:** Das NV-Zentrum im Diamantgitter besteht aus einem Stickstoffatom und einer Kohlenstoff-Vakanz auf benachbarten Gitterplätzen [21].

Dieses Zentrum kann einen positiven ( $NV^+$ ), neutralen ( $NV^0$ ) oder negativen ( $NV^-$ ) Ladungszustand annehmen. Die Besetzung hängt von der Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den Ladungsübergangsniveaus  $NV^{+/0}$  und  $NV^{0/-}$  ab. Ein Ladungsübergangsniveau ist als die energetische Lage in der Bandlücke definiert, bei der das Defektzentrum ein Elektron aufnimmt oder abgibt, wenn sich das Fermi-Niveau in entsprechender Richtung über dieses Ladungsübergangsniveau schiebt. Da das NV-Zentrum drei verschiedene Ladungszustände annehmen kann, ergeben sich daraus zwei Ladungsübergangsniveaus. Das Niveau  $NV^{+/0}$  liegt 1,2 eV über der Valenzbandkante [22] und stellt einen Übergang zwischen dem positiven und dem neutralen Zustand dar. Das Niveau  $NV^{0/-}$  liegt 2,94 eV über der Valenzbandkante [23] und stellt einen Übergang zwischen dem neutralen und dem negativen Zustand dar. Das P1-Zentrum (substitutioneller Stickstoff) ist ein tiefer Donator und liegt 1,7 eV unterhalb der Leitungsbandkante [24, 25]. In Abb. 1.2 ist die Bandstruktur von Diamant mit den Ladungsübergangsniveaus eines NV-Zentrums und der energetischen Lage des P1-Zentrums schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.2.:** Schematisches Banddiagramm von Diamant mit den Ladungsübergangsniveaus  $NV^{+/0}$  ( $1,2 \text{ eV}$  über der Valenzbandkante [22]) und  $NV^{0/-}$  ( $2,94 \text{ eV}$  über der Valenzbandkante [23]) sowie das Niveau des P1-Zentrums ( $1,7 \text{ eV}$  unter der Leitungsbandkante [25]).  $E_{VB}$  und  $E_{LB}$  stehen für die Valenzband- bzw. Leitungsbandkante.



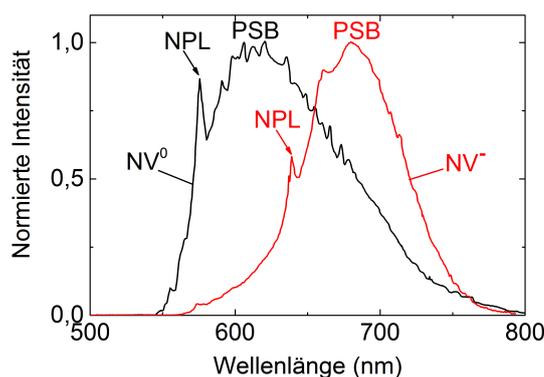
**Abbildung 1.3.:** Anhand der Elektronenkonfiguration des NV-Zentrums ergibt sich, dass der Grundzustand von  $NV^0$  ein Spin-Singulett und von  $NV^-$  ein Spin-Triplett bildet. Die Abkürzung V steht für die Kohlenstoff-Vakanz und die blauen Punkte sind die Elektronen, deren Quasi-Bindungen durch die grüne Umrandung angedeutet sind.

Das elektronische Modell für die beiden optisch aktiven Zustände  $NV^0$  und  $NV^-$  ist in Abb. 1.3 schematisch dargestellt. Im neutralen bzw. negativen Zustand befinden sich 5 bzw. 6 Elektronen am Ort der Vakanz. Beim  $NV^0$  gehen die beiden Elektronen des Stickstoffatoms mit zwei anderen der Vakanz zugeordneten Elektronen eine Quasi-Paarbindung ein, so dass der Grundzustand wegen eines ungepaarten Elektrons ein Spin-Singulett ( $S = 1/2$ ) bildet. Beim  $NV^-$  bildet das zusätzliche Elektron mit dem freien Elektron ein ungebundenes Elektronenpaar, so dass der Grundzustand ein Spin-Triplett ( $S = 1$ ) darstellt.

### Optische und elektronische Eigenschaften

In Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Konfokalmikroskop die NV-Zentren mittels Mikro-Photolumineszenz-Messungen ( $\mu$ PL-Messungen) charakterisiert. Der Aufbau und die Messmethode werden in Kapitel 3 genauer beschrieben.

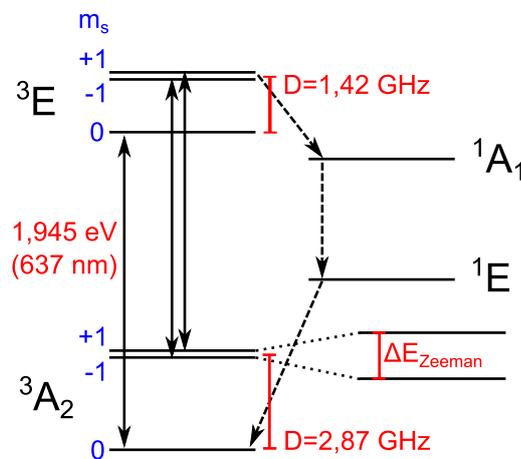
Aus der Analyse des Spektrums der NV-Lumineszenz ist eine eindeutige Identifikation des Ladungszustandes möglich [26]. In Abb. 1.4 sind die Spektren der reinen  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emission eines einzelnen NV-Zentrums dargestellt. Die Null-Phononen-Linie liegt für  $NV^0$  bei 575 nm bzw. 2,156 eV [27] und für  $NV^-$  bei 637 nm bzw. 1,945 eV [16]. Die dazugehörige breite Phononen-Seitenbande ist nicht auf die Kopplung mit den Diamant-Phononen zurückzuführen, sondern auf die Kopplung mit den Phononen der lokalen Schwingungsmoden des Zentrums. Durch eine Kopplung des NV-Zentrums an einen optischen Resonator kann die Phononen-Seitenbande unterdrückt und die Emission bei der Null-Phononen-Linie um mindestens eine Größenordnung verstärkt werden [10]. Das  $NV^+$ -Zentrum hingegen ist optisch nicht aktiv, d.h. unter optischer oder elektrischer Anregung zeigt es keine Fluoreszenz.



**Abbildung 1.4.:** PL-Spektren der reinen  $NV^0$  und  $NV^-$ -Emission eines einzelnen NV-Zentrums [26]. Die Abkürzungen NPL bzw. PSB stehen für Null-Phononen-Linie bzw. Phononen-Seitenbande. Das  $NV^+$ -Zentrum hingegen ist optisch nicht aktiv, d.h. unter optischer oder elektrischer Anregung zeigt es keine Fluoreszenz.

Sowohl  $NV^0$ - als auch  $NV^-$ -Zentren sind Einzelphotonenemitter mit hoher Photostabilität, d.h. sie emittieren unter optischer oder elektrischer Anregung einzelne Photonen [28]. Eine genauere Beschreibung der Eigenschaften eines Einzelphotonenemitters und insbesondere der Emissionscharakteristik von  $NV^0$  und  $NV^-$  wird in Kap. 3.2 gegeben.

Beide Zentren bestehen effektiv aus drei Niveaus: dem Grundzustand, dem angeregten Zustand sowie einem metastabilen Zustand. Die Relaxation in den Grundzustand kann entweder direkt (strahlend) oder indirekt über den metastabilen Zustand (nicht-strahlend) erfolgen. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt beim  $NV^0$  9,7 ns [29] und beim  $NV^-$  11,6 ns [30, 31]. In Abb. 1.5 ist das Termschema von  $NV^-$  mit den entsprechenden strahlenden und nicht-strahlenden Übergängen schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.5.:** Das Termschema des negativ geladenen Zentrums mit den strahlenden (durchgezogene Pfeile) und nicht-strahlenden (gestrichelte Pfeile) Übergängen [32, 33]. Die Nullfeld-Aufspaltung des Grundzustands beträgt 2,87 GHz, und die Unterniveaus  $m_s = \pm 1$  spalten sich in einem externen Magnetfeld auf. Die Aufspaltung  $\Delta E_{\text{Zeeman}}$  ist hierbei proportional zum externen Magnetfeld. Die Bezeichnungen wie  $^3A$  und  $^1E$  für die Elektronenterme geben die Spin-Multiplizität  $m_s$  und die Symmetrie der Orbitale an.

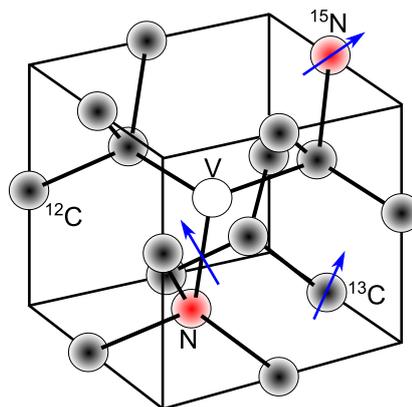
Die Null-Phononen-Linie der Absorption bzw. Emission entspricht dem Übergang  $^3A$  (Grundzustand)  $\rightarrow$   $^3E$  (angeregter Zustand). Wird das Zentrum optisch vom Unterniveau  $m_s = \pm 1$  angeregt, so ist die Intensität der Photonenemission - wegen der höheren Wahrscheinlichkeit einer nicht-strahlenden Relaxation über den Singlett-Zustand  $^1A$  in den Grundzustand - um ca. 30% gegenüber der optischen Anregung vom Unterniveau  $m_s = 0$  reduziert. Im Gegensatz zum  $NV^0$  beobachtet man beim  $NV^-$  mit zunehmender Anregungsleistung eine nicht-strahlende Relaxation über den metastabilen Zustand [1].

Legt man ein externes Magnetfeld an, so spalten sich mit zunehmender Feldstärke die Zeeman-Unterniveaus  $m_s = \pm 1$  im Grundzustand auf, was ebenfalls schematisch in Abb. 1.2 dargestellt ist. Bei Einstrahlung einer Mikrowelle mit geeigneten

Frequenzen werden Elektronenspinresonanzen induziert, die zu einem Intensitätskontrast der Fluoreszenz führen. Wegen diesen besonderen spin-optischen Eigenschaften kann der Spinzustand von  $NV^-$  durch den Fluoreszenzkontrast ausgelesen oder durch Einstrahlung geeigneter Mikrowellenfrequenzen initialisiert und manipuliert werden [34]. Diese optisch detektierbare magnetische Resonanz, kurz ODMR (von engl. Optical Detection of Magnetic Resonance) wird für die Magnetometrie, d.h. für Messungen externer Magnetfelder mit hoher räumlicher Auflösung und sehr hoher Sensitivität genutzt [1, 35–37]. Die Sensitivität ist derart hoch, dass magnetische Felder einzelner Elektronen [37] oder Kernspins [1] detektiert werden können. Eine detaillierte Beschreibung und Erklärung des Prinzips der Magnetometrie ist in [38] zu finden.

Des Weiteren können auf Nanometer-Ebene die lokale Temperatur mit einer Sensitivität im mK-Bereich [39] und - in einem Abstand von 150 nm - das elektrische Feld einer Elementarladung gemessen werden [40].

Wie eingangs bereits erwähnt, ist die Spin-Bahn-Kopplung und die Elektron-Phonon-Kopplung des Elektronenspins von  $NV^-$  so klein, dass die Spin-Kohärenzzeit bei Raumtemperatur im ultrareinen und isotonenangereicherten Diamant mehrere Millisekunden beträgt [4]. Ein einfaches optisches Pumpen ist ausreichend, um eine 100-prozentige Polarisation des Spinzustands zu erhalten. Es besteht somit die Möglichkeit, den Elektronenspin kohärent zu manipulieren [20], die NV-Spins zu Quantenregistern zu koppeln [41, 42] oder einen einzelnen Kernspin und optisch inaktive Elektronenspins zu polarisieren und auszulesen [43–46]. Dadurch kann das  $NV^-$ -Zentrum für den Bereich des Quantencomputers, der Quantenkryptographie und des Quantenspeichers mit Kernspins verwendet werden [4, 42, 43, 47]. In Abb. 1.6 ist schematisch das Spin-System im Diamantkristall für die oben genannten Anwendungen dargestellt.



**Abbildung 1.6.:** Schematische Darstellung des Spin-Systems im Diamantgitter, bestehend aus einem  $NV^-$ -Zentrum, einem  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Atom, das für die Verarbeitung sowie das Abspeichern von Quanteninformationen genutzt werden kann.

Insbesondere erfüllt das  $NV^-$  Zentrum alle so genannten DiVincenzo-Kriterien für die Realisierung eines skalierbaren Quantencomputers (wohldefinierte Qubits, Initialisierung eines reinen Zustands, Ausführung eines universellen Quantengatters, Messungen von Qubits und eine lange Spin-Kohärenzzeit) [47, 48]. Das  $NV^-$ -Zentrum ist auch für Anwendungen in der Plasmonik [49, 50] und der Bildgebung in den Lebenswissenschaften [51, 52] interessant.

Die Ladungszustände  $NV^0$  und  $NV^+$  zeigen nicht diese besonderen spin-optischen Eigenschaften, so dass die meisten quantenphysikalischen Anwendungen sich auf den negativ geladenen Zustand des NV-Zentrums konzentrieren.

Im nächsten Kapitel wird der bisherige Stand der Technologie für die Kontrolle des Ladungszustandes von NV-Zentren für quantenoptische Anwendungen dargelegt, woraus sich die entsprechenden experimentellen und technologischen Ziele ableiten lassen.

# 2. Manipulation von NV-Zentren: Stand der Technik

## Überblick

Aus dem Vergleich experimenteller Anforderungen für quantenphysikalische Anwendungen eines einzelnen NV-Zentrums im Diamant mit dem bisherigen Stand der Technik ergeben sich Ziele, die für die vorliegende Arbeit formuliert wurden. Diese technologischen Ziele können auch auf andere Defektzentren im Diamant übertragen werden, deren optische und elektronische Eigenschaften vom Ladungszustand abhängen.

### 2.1. Motivation

Im Folgenden werden ein paar Beispiele für die Notwendigkeit oberflächennaher NV-Zentren im Diamant aufgezeigt:

- Für die Metrologie, um die Sensitivität für externe magnetische und elektrische Felder sowie für die lokale Temperatur zu erhöhen
- Um eine direkte Kopplung mit einem externen Spin zu realisieren
- Für eine effiziente Extraktion emittierter Photonen zur Detektion oder für eine Einkopplung in photonische Strukturen wie Wellenleiter oder Resonatoren
- Für eine optische Initialisierung und das Auslesen des Spinzustands

Oberflächennah bedeutet, dass das Zentrum sich in einem Bereich von 10 nm unterhalb der Oberfläche befindet. Allerdings beeinflussen in diesem Bereich Defekte, Oberflächenterminierungen und Adsorbate auf der Oberfläche die lokale Bandstruktur im Diamant. Dies führt zu einer lokalen Variation der Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den Ladungsübergangsniveaus eines NV-Zentrums. Es kommt zu einer stochastischen und damit unkontrollierbaren Änderung bzw. Besetzung des Ladungszustandes  $NV^+$ ,  $NV^0$  oder  $NV^-$  [26, 53–57]. Dies macht eine aktive Stabilisierung des Ladungszustands erforderlich.

Neben einer aktiven Stabilisierung ist ein aktives und schnelles Schalten zwischen den verschiedenen Ladungszuständen des NV-Zentrums von großer Bedeutung. Dies ermöglicht beispielsweise eine Steuerung der spektralen Emissionseigenschaften eines Einzelphotonenemitters, die Realisierung eines Quantencomputers mit einem Quantenspeicher hoher Güte sowie die Durchführung von Experimenten / Anwendungen mit dem neutralen oder positiv geladenen NV-Zentrum.

Die Bedeutung des schnellen Schaltens wird am Beispiel Quantencomputer und Quantenspeicher erklärt:

Der Elektronenspin von  $NV^-$  kann für die Initialisierung, Manipulation und Verarbeitung von Quanteninformationen sowie für die Verschränkung seines Spinzustands mit anderen Quantenbits genutzt werden.

Für die Realisierung eines Quantenspeichers mit langer Speicherdauer ist ein Übertrag der Quanteninformationen vom Elektronenspin auf ein Kernspin erforderlich, da dieser eine deutlich längere Spin-Kohärenzzeit aufweist. Der Transfer einer Quanteninformation vom Elektronenspin auf den Kernspin von einem  $^{13}C$ -Atom führt zu Speicherzeiten von Sekunden bis Stunden bei Raumtemperatur [58]. Für das Abspeichern von Quanteninformationen mit hoher Güte und großer Lebensdauer ist es allerdings notwendig, den Elektronenspin nach dem Transfer des Spinzustands vom Kernspin zu entkoppeln. Hierzu muss der Elektronenspin entfernt werden, d.h. das NV-Zentrum muss von  $NV^-$  nach  $NV^+$  geschaltet werden. Die Schaltrate muss größer als die Rate der Hyperfein-Wechselwirkung von  $A_{//} = 2,66$  kHz sein [59]. Durch diese schnelle Entkopplung kann sichergestellt werden, dass die im Kernspin abgespeicherte Quanteninformation nicht negativ beeinflusst wird.

Die abgespeicherten Quanteninformationen können optisch ausgelesen werden, indem der Spinzustand vom Kernspin auf den Elektronenspin übertragen wird. Hierzu muss der Elektronenspin hinzugefügt werden, d.h. das NV-Zentrum muss von  $NV^+$  nach  $NV^-$  geschaltet werden.

Für die Verarbeitung, das Abspeichern und das Auslesen von Quanteninformationen muss das Zentrum aktiv zwischen den Zuständen  $NV^-$  (optisch aktiv, mit Elektronenspin) und  $NV^+$  (optisch inaktiv, ohne Elektronenspin) geschaltet werden.

## 2.2. Stand der Technik

Eine Grundvoraussetzung für eine Stabilisierung und ein Schalten des Ladungszustands eines Defektzentrums ist die Kontrolle der Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den Ladungsübergangsniveaus. Im Folgenden werden die verschiedenen Möglichkeiten zur Beeinflussung der Lage des Fermi-Niveaus sowie ihre technologischen Vor- und Nachteile beleuchtet.

### 2.2.1. Passive Kontrolle

Die Kontrolle des Fermi-Niveaus kann auf passive Art mittels einer Oberflächenterminierung oder einer Dotierung des Diamanten erfolgen. Beide Methoden haben den Nachteil, dass bei defektreichen Oberflächen - wegen der Fixierung des Fermi-Niveaus in der Bandlücke - keine reproduzierbare Kontrolle des Defektzentrums gewährleistet werden kann. Des Weiteren ist diese Methode statischer Art und erlaubt somit kein aktives Schalten des Ladungszustandes eines Defektzentrums. Ein individuelles Ansteuern einzelner Zentren ist technologisch sehr schwer zu realisieren. Dies würde beispielsweise eine räumliche Variation der Oberflächenterminierung bzw. der Dotierkonzentration voraussetzen. Darüber hinaus werden durch die Dotierung paramagnetische Defekte eingebaut.

#### Kontrolle durch Oberflächenterminierung

Durch eine Terminierung mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Fluor kann die Elektronenaffinität der Diamantoberfläche gezielt eingestellt werden, so dass damit die Bandverbiegung und letztendlich die Lage des Fermi-Niveaus in der oberflächennahen Schicht beeinflusst werden kann. Oberflächennahe NV-Zentren sind bei einer H-terminierten Oberfläche im optisch inaktiven  $NV^+$ -Zustand, bei einer O-terminierten bzw. F-terminierten Oberfläche im neutralen bzw. negativen Ladungszustand [26, 56, 57, 60].

#### Kontrolle durch Dotierung

Durch p- oder n-Dotierung des Diamanten mit Bor oder Phosphor kann die Lage des Fermi-Niveaus ebenfalls beeinflusst werden. Bei einer O-terminierten Diamantoberfläche kann über die Konzentration des substitutionellen Stickstoffs als Donator für die NV-Zentren die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des neutralen oder negativen Ladungszustands beeinflusst werden. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen  $NV^-$ -Zustand zu [25].

## 2.2.2. Aktive Kontrolle

Eine aktive Kontrolle kann entweder rein optisch, rein elektrisch oder auf kombinierte Weise, d.h. optoelektronisch erfolgen.

### Optische Kontrolle

Ein rein optisches Schalten zwischen den optisch aktiven Zuständen  $NV^0$  und  $NV^-$  kann durch Einstrahlung von Laserlicht hoher Lichtleistung und definierter Wellenlängen realisiert werden [23,53,55,61]. Das Schalten basiert auf einem Zwei-Photonen-Absorptionsprozess, bei dem ein Elektron in das Leitungsband (Übergang von  $NV^-$  nach  $NV^0$ ) bzw. ein Loch in das Valenzband (Übergang von  $NV^0$  nach  $NV^-$ ) angeregt wird. Die erreichbare Schaltrate beträgt hierdurch typischerweise 1 MHz [23,55]. Durch Einstrahlung hoher Lichtleistungen wird Diamant lokal aufgeheizt. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Änderung der Nullfeld-Aufspaltung des Grundzustands von  $NV^-$ . Hierdurch verschieben sich die Frequenzen der Elektronenspinresonanzen und die Spin-Kohärenzzeit wird reduziert. Dies würde zum Beispiel die Sensitivität für Messungen externer Felder beeinträchtigen.

### Elektrische Kontrolle

Ein einzelnes NV-Zentrum kann auf rein elektrischem Wege in der intrinsischen Schicht einer pin-Diode aus Diamant mit einer Rate von bis zu 0,7 MHz zwischen dem Zustand  $NV^-$  und  $NV^0$  geschaltet werden [59]. Der Umladeprozess basiert auf dem Einfang oder der Emission eines Lochs.

### Optoelektronische Kontrolle

In der intrinsischen Schicht einer pin-Diode aus Diamant kann ein einzelnes NV-Zentrum auch optoelektronisch zwischen den Zuständen  $NV^-$  und  $NV^0$  geschaltet werden [59, 62, 63].

Grotz et al. [64] konnten mit einem Ionischen-Feldeffekt-Transistor (ISFET, für engl. Ionic Solution Field Effect Transistor) aus Diamant oberflächennahe NV-Zentren zwischen  $NV^+$  und  $NV^0$  schalten. Die Manipulation wird durch die Gatespannung zwischen einem Elektrolyten und der H-terminierten Diamantoberfläche bei gleichzeitiger Einstrahlung eines 532 nm-Lasers induziert. Ein Schalten zu  $NV^-$  ist wegen einer Überschreitung der Gatespannung über die Schwelle der Oxidation einer H-terminierten Oberfläche nicht möglich. Die Oxidation geschieht durch chemische Reaktionen mit dem Elektrolyten, die zur Inaktivität des Transistors führt.

Beim ISFET ist die Aufbringung eines Elektrolyten auf die Diamantoberfläche und bei der pin-Diode induzierte Elektrolumineszenz von NV-Zentren in Durchlassrichtung von Nachteil. Es ist auch technologisch schwierig, einzelne NV-Zentren individuell anzusteuern.

In Bezug auf den Stand der Technologie für eine aktive und schnelle Manipulation von einzelnen NV-Zentren kann folgendes Fazit gezogen werden:

- Mit keiner der oben vorgestellten Technologien ist es möglich, zwischen allen drei Ladungszuständen  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$  zu schalten, weil das Fermi-Niveau nicht über alle Ladungsübergangsniveaus geschoben werden kann.
- Aus physikalischen Gründen (z.B. Zwei-Photonen-Absorptionsprozess) liegen die Schaltfrequenzen bei nur 1 MHz.
- Die technologische Umsetzung für individuelles Adressieren einzelner NV-Zentren ist wegen einer erforderlichen Miniaturisierung dreidimensionaler Bauelemente bzw. Strukturen wie pin-Dioden schwierig.

### 2.2.3. Ziel der Arbeit

Aufgrund dieser Tatsachen und der experimentellen Anforderungen für quantenphysikalische Anwendungen ergibt sich die Notwendigkeit, eine neue Technologie zu entwickeln, die folgende Kriterien erfüllen soll:

- Einfacher Herstellungsprozess
- Möglichkeit einer Integration in hybride Architekturen
- Zweidimensionale Struktur der Technologie für eine einfache Miniaturisierung
- Möglichkeit der individuellen Adressierbarkeit einzelner NV-Zentren
- Aktive Stabilisierung einzelner Ladungszustände  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$
- Aktives Schalten zwischen allen drei Ladungszuständen  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$
- Schaltfrequenzen höher als die bisher erreichten 1 MHz

Zum Erreichen dieser Ziele wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine zweidimensionale Al-Schottky-Diode aus Diamant entwickelt, um eine optoelektronische Manipulation der NV-Zentren zu ermöglichen.

**Struktur der Arbeit**

Auf Grund der Zielvorgaben für eine dynamische Manipulation von NV-Zentren werden in den folgenden Kapiteln die experimentelle Umsetzung dieser Ziele und ihre Ergebnisse vorgestellt.

Zunächst werden die gängigen Charakterisierungsmethoden wie das Konfokalmikroskop und das Hanbury-Brown und Twiss Interferometer vorgestellt. Im Anschluss daran geht es um die Abscheidung ultrareiner Diamantschichten, die Erzeugung von NV-Zentren (NV-Einzelzentren und NV-Ensembles) und die Herstellung der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant.

Schließlich werden die experimentellen Ergebnisse der aktiven und schnellen Manipulation von NV-Zentren dargelegt. Nach dem experimentellen Teil werden die Ergebnisse der Simulationen mit der Software ATLAS diskutiert und interpretiert, was zu einem vertieften Verständnis der Funktionsweise und der Mechanismen der planaren Diode und der NV-Manipulation führt.

Am Ende dieser Arbeit werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst, die erreichten Ziele bewertet und die Anwendungsmöglichkeiten der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant aufgezeigt.

# 3. Charakterisierungsmethoden

## Überblick

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden für die optische Charakterisierung von NV-Zentren im Diamant vorgestellt. Die Mikro-Photolumineszenzspektroskopie ( $\mu$ PL-Spektroskopie) ist eine geeignete Methode für die Identifizierung des Ladungszustandes, der anhand der spektralen Position der Null-Phononen-Linie (575 nm für  $NV^0$  bzw. 637 nm für  $NV^-$ ) bzw. durch Abwesenheit der Photolumineszenz bei  $NV^+$  bestimmt werden kann (siehe Abb. 1.4 in Kap. 1.2). Für solche Messungen muss die verwendete Messapparatur eine hohe räumliche und spektrale Auflösung sowie eine ausreichende Dektektionsempfindlichkeit haben.

Mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops [21] in Kombination mit einem Hanbury-Brown und Twiss Interferometer [21, 28, 31, 65] können die Anforderungen an die optische Charakterisierung erfüllt werden. Das konfokale Mikroskop ermöglicht eine lokale Anregung der Probe mit einem Laser (Anregungsvolumen ca.  $1 \mu\text{m}^3$ ) und für die Detektion eine Unterdrückung der Fluoreszenz außerhalb des Anregungsvolumens. Mit dem Hanbury-Brown und Twiss Interferometer können einzelne Photonen detektiert werden. Der Messaufbau ist so konstruiert, dass eine Messung der Photonenkorrelation zweiter Ordnung für den Nachweis eines Defektzentrums als Einzelphotonenemitter sowie eine zeitaufgelöste Messung der NV-Emission beim Schalten des Ladungszustandes ermöglicht wird.

## 3.1. Konfokalmikroskop

Das kommerzielle Konfokalmikroskop (LabRam BX41, Horiba Jobin Yvon) wird mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm oder 520 nm betrieben. Die Anregungsleistung beträgt in beiden Fällen ca. 1 mW. Dadurch liegt die Fluoreszenzintensität eines NV-Zentrums nahe der Sättigung [21, 35]. Die verwendeten Anregungswellenlängen liegen innerhalb der vibronischen Absorptionsbanden von  $NV^0$  und  $NV^-$  [16, 54]. Der 520 nm-Laser wird für die Anregung bzw. Detektion von NV-Einzelzentren genutzt, weil hier eine klarere Trennung der Raman-Linie erster Ordnung von der Null-Phononen-Linie der  $NV^0$ -Emission erreicht werden kann.

Zur Analyse des Fluoreszenzsignals steht ein Monochromator (iHR320, Horiba Jobin Yvon) zur Verfügung. Dieser ist mit einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera (Synapse, Horiba Jobin Yvon) und einem GaAs:Cs Photomultiplier (R943-02, Hamamatsu) ausgestattet. Mit der CCD-Kamera werden Fluoreszenzspektren aufgenommen, wobei der Messbereich im sichtbaren und im nah-infraroten Spektralbereich liegt. Der Photomultiplier wird im Photonenzählmodus betrieben, um die lokale Lumineszenzintensität auf der Diamantprobe zu messen. Für Aufnahmen von Intensitätskarten der Mikro-Photolumineszenz wird der gesamte spektrale Bereich von 570 – 900 nm detektiert.

Für  $\mu$ PL-Messungen wird ein 100-fach Objektiv mit einer numerischen Apertur von  $NA = 0,9$  bzw.  $NA = 0,6$  (Objektiv mit kleinem bzw. großem Arbeitsabstand) verwendet. Das Objektiv mit dem großen Arbeitsabstand wird bei Messungen an der Al-Schottky-Diode (Kapitel 7) eingesetzt, um einen Kurzschluss mit der Diode zu vermeiden.

Die Auflösung eines konfokalen Mikroskops in radialer und axialer Richtung der optischen Achse hängt nach dem Rayleighkriterium von der numerischen Apertur  $NA$  des Objektivs und von der Laserwellenlänge  $\lambda$  ab [21, 66]. In radialer Richtung beträgt die Auflösung rund 500 nm (durch Beugung von Licht begrenzt) und in axialer Richtung rund  $2 \mu\text{m}$ . Aufgrund dieses Messprinzips eines konfokalen Mikroskops ist es nicht möglich, einen größeren Bereich der Probe gleichzeitig zu vermessen bzw. zu charakterisieren. Aus diesem Grunde muss jede zu untersuchende Probe punktwise abgerastert werden. Für das automatische, punktwise Abrastern der Probe ist das Mikroskop mit einem Piezotisch (x-y-z-Verstelltisch) ausgestattet. Die maximale Positioniergenauigkeit dieses Piezotisches beträgt in allen drei Raumrichtungen 100 nm.

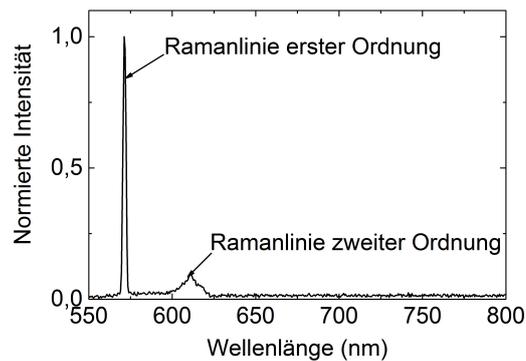
Der Aufbau des Konfokalmikroskops, das Grundprinzip der Konfokalität sowie der Abbildungseigenschaften sind detailliert in der Dissertation von M. Wolfer beschrieben und schematisch dargestellt [21].

### Ramanstreuung an Diamant

Wird die zu untersuchende Diamantschicht mit einem Laser beleuchtet, so tritt neben einer Anregung optisch aktiver Zentren auch eine elastische und inelastische Streuung der Laserphotonen an optischen Phononen im Diamantgitter auf.

Eine Streuung erster, zweiter oder höherer Ordnung entspricht der Erzeugung oder Vernichtung von *einem, zwei oder mehreren* Phononen. Hat das Photon nach der Streuung eine geringere bzw. größere Energie, so handelt es sich um die „Stokes-Streuung“ bzw. „Anti-Stokes-Streuung“. Die Energieverschiebung des gestreuten Photons relativ zum einfallenden Photon wird durch die Energie der Phononen im Kristallgitter bestimmt. Sie ist materialspezifisch. Wegen der Boltzmann-Verteilung tritt - im Vergleich zur Anti-Stokes-Streuung - die Stokes-Streuung mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auf.

Im Ramanspektrum von Diamant ist die Stokes-Linie der Streuung erster Ordnung um  $1332\text{ cm}^{-1}$  und die der (schwächeren) zweiten Ordnung um  $2500\text{ cm}^{-1}$  relativ zur Wellenlänge des Anregungslasers verschoben [67]. Die Raman-Linie zweiter Ordnung ist nur bei hochwertigen Materialien beobachtbar. Die Form der beiden Raman-Linien ist auf die phononische Zustandsdichte von Diamant zurückzuführen [68]. In Abb. 3.1 ist ein Raman-Spektrum von Diamant bei einer Anregungswellenlänge von  $532\text{ nm}$  dargestellt.



**Abbildung 3.1.:** Ramanspektrum einer ultrareinen einkristallinen Diamantschicht. Zu sehen sind die Raman-Linien erster (bei  $571\text{ nm}$ ) und zweiter (bei  $618\text{ nm}$ ) Ordnung (entspricht der Wellenzahl  $1332\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2500\text{ cm}^{-1}$ ), die durch inelastische Streuung von Photonen an optischen Phononen im Diamant entstehen.

Die Raman-Spektroskopie kann für eine nicht-destruktive Charakterisierung der Phasenreinheit von Diamant genutzt werden. Insbesondere können mit einer Anregungswellenlänge im Infrarot-Bereich wegen des größeren Streuquerschnittes graphitische Phasen ( $\text{sp}^2$ -Bindungen) im Diamant detektiert werden [21, 69]. Poly- oder nanokristalliner Diamant weist an den Korngrenzen  $\text{sp}^2$ -Bindungen auf. Dies kann als Unterscheidungsmerkmal zum einkristallinen Diamant herangezogen werden.

## 3.2. Hanbury-Brown und Twiss Interferometer

Mit einem Hanbury-Brown und Twiss Interferometer kann der Nachweis der Eigenschaft einer Photonenquelle als Einzelphotonenemitter erbracht werden. Um die angewandte Messmethode und die sich daraus ergebenden möglichen Ergebnisse einer Messung der Photonenkorrelation zu verstehen, müssen zunächst die Emissionseigenschaften verschiedener Lichtquellen theoretisch beschrieben werden. Im Anschluss daran wird der Messaufbau erläutert.

Lichtquellen werden in drei verschiedene Kategorien eingeteilt:

- nicht-klassische Lichtquelle
- klassische Lichtquelle
- kohärente Lichtquelle

Eine **nicht-klassische Lichtquelle** ist ein Einzelphotonenemitter. Er emittiert bei jedem Zyklus der Anregung und Relaxation ein einziges Photon, wobei die Anregung optischer oder elektrischer Art (Photolumineszenz oder Elektrolumineszenz) erfolgen kann. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand bestimmt die Energie des Photons bis auf die Energieunschärfe, die sich aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes ergibt. Die Rate der Photonenemission hängt von der Intensität des Anregungslasers, vom Einfangquerschnitt für Photonen sowie der Lebensdauer des angeregten Zustands des Emitters ab. Ein Beispiel für ein Einzelphotonenemitter ist ein einzelnes Defektzentrum wie das NV-Zentrum im Diamant.

Eine **klassische Lichtquelle** besteht aus vielen Einzelphotonenemittern, die unabhängig voneinander Photonen emittieren. Somit kann diese Lichtquelle mehrere Photonen gleichzeitig emittieren und die Intensität kann zeitlich mehr oder weniger stark fluktuieren. Ein Beispiel hierfür ist eine thermische Lichtquelle wie die Glühlampe.

Eine **kohärente Lichtquelle** zeichnet sich (im Idealfall) durch eine hohe Stabilität der emittierten Intensität aus. Ein Beispiel hierfür ist das Laserlicht. Solche Lichtquellen werden als kohärent bezeichnet, weil sie - im Vergleich zu klassischen Lichtquellen - eine sehr große Kohärenzlänge aufweisen, die bis zu mehrere Kilometer betragen kann. Die Kohärenz gibt die Interferenzfähigkeit einer Lichtwelle an, d.h. den maximalen Gangunterschied zweier Lichtwellen, bei dem eine Interferenz auftreten kann.

### Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

Weil diese Messungen lediglich einen kleinen Teil der vorliegenden Arbeit darstellen, wird nur in sehr groben Zügen auf die theoretische Herleitung eingegangen. Für eine vertiefte Auseinandersetzung mit der Theorie und ihrer mathematischen Herleitung verweise ich auf die Literatur [21, 31, 65, 70].

Nicht-klassische, klassische und kohärente Lichtquellen unterscheiden sich in der zeitlichen Verteilung emittierter Photonen, die für eine Charakterisierung herangezogen werden können. Diese zeitliche Verteilung der Intensität wird durch die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  beschrieben [70]. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, zu einem Zeitpunkt  $t + \tau$  ein weiteres Photon zu detektieren, wenn zum Zeitpunkt  $t$  bereits ein Photon detektiert wurde:

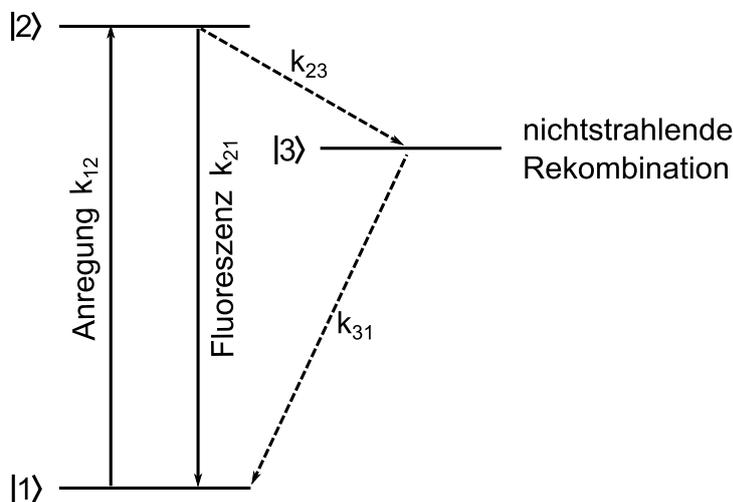
$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P_2(t + \tau)}{P_1(t)}.$$

Abhängig von der Art der Lichtquelle zeigt die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung folgende Eigenschaften:

Eine **kohärente Lichtquelle** unterliegt im Idealfall keinen Intensitätsschwankungen, so gilt für alle Zeiten  $0 \leq \tau \leq \infty$  die Relation  $g^{(2)}(\tau) = 1$ .

Für eine **klassische Lichtquelle**, die Intensitätsschwankungen unterworfen ist, gilt  $g^{(2)}(\tau) \geq 1$ . Insbesondere zeigt die Korrelationsfunktion bei  $\tau = 0$  ein Maximum mit  $g^{(2)}(0) = 2$ . Das bedeutet eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr Photonen gleichzeitig emittiert werden. Das Zeitintervall  $\tau$ , für das  $1 < g^{(2)}(\tau) \leq 2$  gilt, tritt nur innerhalb der Kohärenzzeit  $\tau < \tau_c$  einer klassischen Lichtquelle auf. Innerhalb dieses Zeitintervalls treten die emittierten Photonen gebündelt auf, was im englischen als „bunching“ bezeichnet wird.

Bei einer **nicht-klassischen Lichtquelle** ist nach Emission eines einzelnen Photons zum Zeitpunkt  $t$  erst nach einer gewissen Zeit  $t + \tau$  bei erneuter Anregung die Emission eines weiteren Photons möglich. Zwischen den beiden Emissionsprozessen ist die Lichtquelle dunkel. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines weiteren Photons ist für Zeiten  $\tau < \tau_0$  reduziert und für  $\tau = 0$  sogar Null, d.h.  $g^{(2)}(0) = 0$ . Hierbei ist  $\tau_0$  die charakteristische Zeitkonstante (die Lebensdauer des angeregten Zustandes) eines Einzelphotonenemitters. Innerhalb des Zeitintervalls  $\tau < \tau_0$  treten die emittierten Photonen mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auf, d.h. sie kommen nicht-gebündelt vor, was im englischen als „anti-bunching“ bezeichnet wird. Für ein Einzelphotonenemitter kann die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung quantenmechanisch hergeleitet werden, wie im Folgenden kurz beschrieben.



**Abbildung 3.2.:** Schema eines Drei-Niveau-Systems mit dem Grundzustand  $|1\rangle$ , dem angeregten Zustand  $|2\rangle$  sowie dem metastabilen Zustand  $|3\rangle$ . Der Übergang des angeregten Zustands in den Grundzustand kann entweder direkt (strahlend) oder über den metastabilen Zustand (nicht-strahlend) erfolgen.

Betrachten wir ein Drei-Niveau-System eines optisch aktiven Zentrums, bestehend aus dem Grundzustand  $|1\rangle$ , dem angeregten Zustand  $|2\rangle$ , sowie dem metastabilen Zustand  $|3\rangle$  (Abb. 3.2). Die Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zustand und umgekehrt werden mit den Ratenkonstanten  $k_{12}$  und  $k_{21}$  beschrieben. Der nichtstrahlende Übergang in den Grundzustand  $|1\rangle$  (über den metastabilen Zustand  $|3\rangle$ ) wird mit den Ratenkonstanten  $k_{23}$  und  $k_{31}$  beschrieben.

Die Rate  $k_{12}$  ist proportional zur Leistung des Anregungslasers. Die Rate  $k_{21}$  entspricht der spontanen Emission von Photonen, die unabhängig von der Übergangsrate  $k_{12}$  ist. Mit diesen Raten können, unter Berücksichtigung der Bedingung  $\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$ , die Besetzungswahrscheinlichkeiten  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  und  $\rho_3$  berechnet werden [70]:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -k_{12}\rho_1 + k_{21}\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= -k_{21}\rho_2 + k_{12}\rho_1, \\ \dot{\rho}_3 &= -k_{31}\rho_3 + k_{23}\rho_2,\end{aligned}\tag{3.1}$$

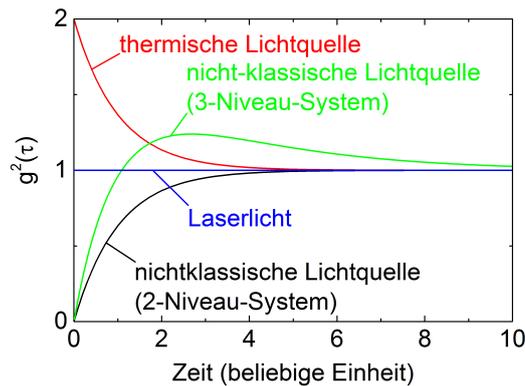
wobei  $\dot{\rho}$  die zeitliche Ableitung darstellt und  $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_2 = \dot{\rho}_3 = 0$  für den Gleichgewichtszustand gilt. Löst man das System der Differentialgleichungen 3.1, so erhält man (bei Vernachlässigung nicht-strahlender Übergänge in den Grundzustand über das Niveau  $|3\rangle$ ) die Lösung für ein reines Zwei-Niveau-System [70]. Diese Korrelationsfunktion zweiter Ordnung (Glg. 3.2) beschreibt die Emissionseigenschaften eines  $\text{NV}^0$ -Zentrums:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-\tau/\tau_0} \quad \text{mit} \quad \tau_0 = \frac{1}{k_{12} + k_{21}}.\tag{3.2}$$

Löst man das System der Differentialgleichungen 3.1, so erhält man unter Berücksichtigung nicht-strahlender Übergänge in den Grundzustand über das Niveau  $|3\rangle$  die Lösung für ein reines Drei-Niveau-System. Diese Korrelationsfunktion zweiter Ordnung (Glg. 3.3) beschreibt die Emissionseigenschaften eines  $\text{NV}^-$ -Zentrums, wobei  $\tau_1$  die Lebensdauer des metastabilen Zustandes und  $a$  eine Konstante ist [70]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a) \cdot e^{-\tau/\tau_0} + a^{-\tau/\tau_1}.\tag{3.3}$$

In Abb. 3.3 ist der Verlauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  für eine nicht-klassische, klassische und kohärente Lichtquelle schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.3.:** Schematische Darstellung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^2(\tau)$  für eine nicht-klassische, klassische und kohärente Lichtquelle. Bei der nicht-klassischen Lichtquelle unterscheidet sich die Korrelationsfunktion eines Zwei-Niveau- und eines Drei-Niveau-Systems.

### Das Messprinzip

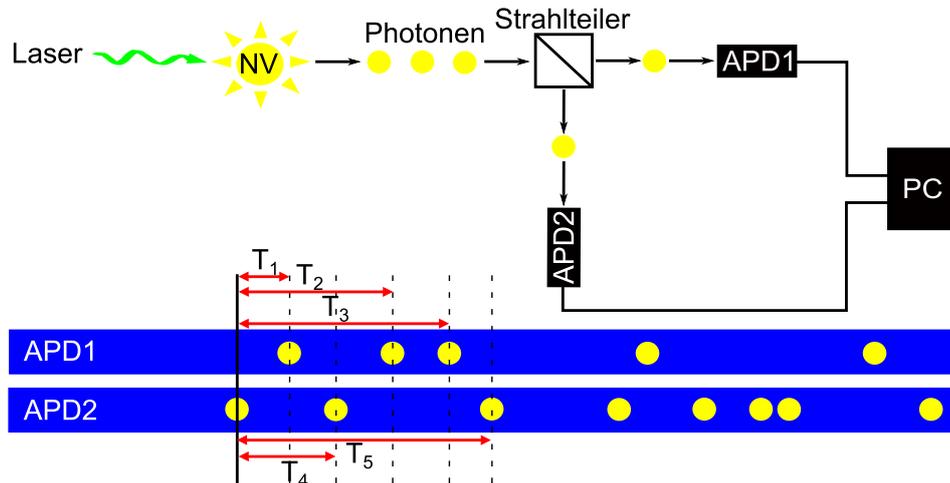
Die Korrelation zwischen den von einer Lichtquelle emittierten Photonen kann mit Hilfe zweier Photodetektoren in der Konfiguration eines Hanbury-Brown und Twiss Interferometers (HBT-Interferometer) gemessen werden [21, 71, 72]. Der Aufbau und das Funktionsprinzip des HBT-Interferometers ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt und wird im Folgenden am Beispiel einer Messung an einem Einzelphotonenemitter erklärt.

Ein optisch aktives Defektzentrum (im Diamant) wird mit einem Laser angeregt und die emittierten Photonen werden über einen nicht-polarisierenden Strahlteiler zu den beiden Avalanche-Photodioden (APD, für engl. Avalanche Photo Diode) weitergeleitet. Diese Photodioden ( $\tau$ SPAD 50, Pico Quant) haben eine sehr geringe Dunkelzählrate ( $< 50$  Ereignisse/s) und zeigen eine maximale Detektionseffizienz von 75 % auf einzelne Photonen bei 670 nm [21].

Wird ein Photon von einer Avalanche-Photodiode detektiert, so wird ein elektrisches Signal generiert, das über Koaxialkabel dem Korrelator (PicoHarp 300, Pico Quant) als Start- bzw. Stoppsignal einer Zeitmessung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Photonen dient. Aus dieser Messung wird eine Photonenstatistik, d.h. ein Histogramm mit der entsprechenden Anzahl detektierter Photonen in einem bestimmten Zeitintervall generiert. Bei einer Messung mit einer definierten Integrationszeit akkumuliert der Korrelator die Anzahl detektierter Photonen mit einer Zeitdifferenz  $\Delta\tau$ , die der Unterteilung der Zeitachse in Intervalle entspricht. Die minimal mögliche Intervallbreite entspricht dabei der Auflösung des Korrelators von 4 ps. Im Experiment wird eine geringere Zeitaufösung (Intervallbreite von 512 ps) eingesetzt, um die Gesamtmesszeit für ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verringern. Die hohe zeitliche Auflösung des Korrelators ist der Grund, weshalb bei einem HBT-Interferometer zwei Detektoren eingesetzt werden. Eine APD hat eine Totzeit von ca. 60 ns. Deshalb könnte man mit einer einzigen APD keine Zeitabstände zwischen

zwei Photonen im Nanosekundenbereich detektieren bzw. auflösen. Da der angeregte Zustand von optisch aktiven Defektzentren wie das NV-Zentrum oder SiV-Zentrum eine Lebensdauer von typischerweise 1 – 10 ns hat, ist eine Zeitauflösung kleiner als 1 ns erforderlich.

Ein Beispiel für eine gemessene und normierte zeitliche Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, die an einem einzelnen NV<sup>-</sup>-Zentrum (Drei-Niveau-System) gemessen wurde, ist in Abb. 4.10(c) im Kap. 4.3 gezeigt.



**Abbildung 3.4.:** Schematische Darstellung des Messprinzips eines Hanbury-Brown und Twiss Interferometers für die Photonenkorrelation zweiter Ordnung. Wird ein Photon von einer Avalanche-Photodiode (APD) detektiert, so wird ein elektrisches Signal generiert, das dem Korrelator als Start- bzw. Stoppsignal einer Zeitmessung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Photonen dient. Aus dieser Messung wird eine Photonenstatistik, d.h. ein Histogramm mit der entsprechenden Anzahl detektierter Photonen in einem bestimmten Zeitintervall generiert.

Im folgenden Kapitel wird die Abscheidung ultrareiner Diamantschichten sowie die Erzeugung von NV-Zentren (NV-Einzelzentren und NV-Ensembles) behandelt. Dies sind die ersten Schritte zur Herstellung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant, die für die Manipulation von NV-Zentren genutzt werden soll.

# 4. Diamantwachstum und Erzeugung von NV-Zentren

## Überblick

Dieses Kapitel behandelt die Herstellung von Diamantschichten mittels der chemischen Gasphasenabscheidung sowie die Erzeugung von oberflächennahen NV-Zentren durch eine Stickstoff-Ionenimplantation mit einer nachfolgenden thermischen Behandlung. Dies sind vorbereitende Schritte für die Realisierung einer zweidimensionalen Al-Schottky Diode aus Diamant, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für eine aktive und hochfrequente Manipulation von NV-Zentren genutzt werden soll.

### 4.1. Methoden der Diamantherstellung

Anhand des Phasendiagramms von Kohlenstoff (Abb.4.1) ergeben sich zwei verschiedene Methoden der Diamantherstellung [67]:

- Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (HPHT, für engl. High Pressure High Temperature)
- Chemische Gasphasenabscheidung (CVD, für engl. Chemical Vapor Deposition)

Diamant als eine thermodynamisch stabile Form von Kohlenstoff kann mittels der **Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese** realisiert werden, wie sie bei der Genesis von natürlichem Diamant stattfindet oder bei der Herstellung von künstlichem Diamant angewandt wird. Bei diesem Verfahren wird kohlenstoffreiches Material unter dem Einfluss von hohem Druck und hoher Temperatur in Diamant umgewandelt. Im Jahre 1955 wurde auf diese Art erstmals künstlicher Diamant hergestellt [73]. Mit dieser Methode werden hauptsächlich Diamanten vom Typ Ib, und unter Beimischung von Gettermaterialien (für Stickstoff) Diamant vom Typ IIa hergestellt. Für quantenoptische Anwendungen mit Einzeldefektzentren sind HPHT-Diamanten ungeeignet, weil trotz Verwendung eines Gettermaterials bei der Herstellung der Verunreinigungsgrad zu hoch ist (im ppm-Bereich).

Unter Standardbedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) ist Graphit die thermodynamisch stabilste und Diamant die metastabile Form von Kohlenstoff. Diese metastabile Form kann mit der **chemischen Gasphasenabscheidung** hergestellt werden, die im Jahre 1952 erstmalig angewandt wurde [67]. Bei typischen Abscheidebedingungen (Plasmatemperatur  $T \approx 1000 - 2000$  K und Druck  $p \approx 100 - 200$  mbar) wird die Synthese durch Kinetik statt durch Thermodynamik bestimmt. Für detaillierte Beschreibungen des Abscheidemechanismus verweise ich auf Literatur [74–76].

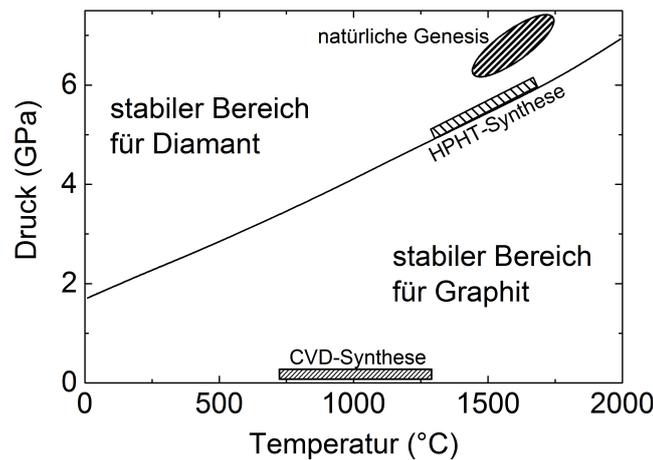


Abbildung 4.1.: Phasendiagramm vom Element Kohlenstoff [67].

Diamant kann in die beiden Hauptklassen **I** und **II** und zusätzlich in ihre Unterklassen **a** und **b** unterteilt werden (Abb. Abb. 4.2) [67]:

Zur Hauptklasse **I** gehören Kristalle mit hohen Stickstoffkonzentrationen, wobei der Unterklasse **a** die mit Stickstoff-Agglomerationen und der Unterklasse **b** die mit substitutionellem Stickstoff zugeordnet werden.

Zur Hauptklasse **II** gehören Kristalle mit sehr geringer Stickstoffkonzentration, wobei der Unterklasse **a** Kristalle mit Stickstoff als Hauptverunreinigung und der Unterklasse **b** Kristalle mit Bor als Hauptverunreinigung zugeordnet werden.

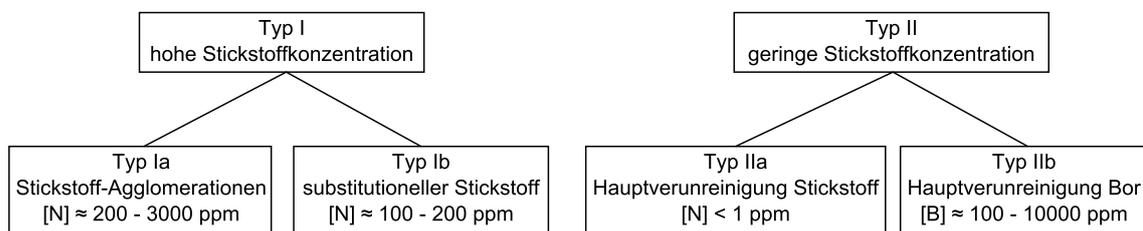


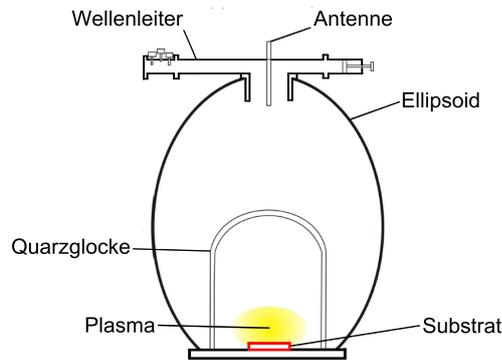
Abbildung 4.2.: Klassifikation von Diamant in Hauptklassen **I** und **II** und Unterklassen **a** und **b**. Das Kriterium für die Einteilung ist die Art und Stärke der Hauptverunreinigung im Kristall [67].

## 4.2. CVD-Synthese von Diamant

In einem ellipsoidförmigen Reaktor (Abb. 4.3) für eine Mikrowellen-Plasma unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (MWPECVD-Reaktor, für engl. Micro-Wave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [77] werden ultrareine und isotonenangereicherte einkristalline Diamantschichten homoepitaktisch auf einem einkristallinen Substrat (z.B. Ib HPHT) abgeschieden.



(a) Bild des CVD-Reaktors



(b) Schema des Ellipsoidreaktors

**Abbildung 4.3.:** (a) Foto und (b) Schema des rotationssymmetrischen Ellipsoidreaktors [21]. Die Frequenz bzw. die Leistung der eingespeisten Mikrowelle beträgt 2,45 GHz bzw. maximal 6 kW. Die Mikrowellenleistung wird über den Wellenleiter und die Antenne in die Reaktorkammer eingekoppelt. Die ellipsoide Form des Reaktorgehäuses sorgt dafür, dass die Mikrowellenstrahlung auf einen Punkt direkt über dem Substrat fokussiert und ein langzeitstabiles Plasma des Gasgemisches  $H_2$  und  $CH_4$  erzeugt wird.

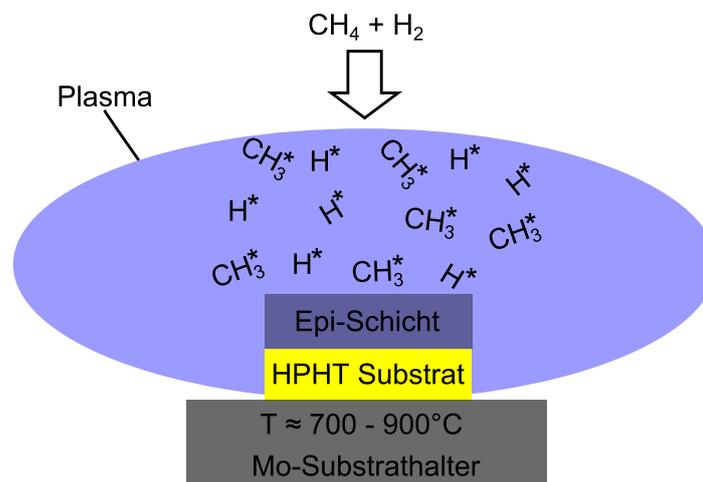
Eine Abscheidung ultrareiner Epischichten aus Diamant wird durch Verwendung hochreiner Gase (6N Methan und Wasserstoff) realisiert, die nach einem Reinigungsprozess durch ein Purifier (eine Palladiumzelle) auf eine Reinheitsstufe 9N (Reinheitsgrad von 99,999 999 9 %) gebracht werden [21].

Der durch den Reinheitsgrad der Gase abgeschätzte Stickstoffgehalt im Plasma beträgt 1 ppb. Berücksichtigt man die Effizienz von  $10^{-4}$  für den Einbau von Stickstoff aus der Gasphase in die epitaktische Diamantschicht, so beträgt die abgeschätzte Stickstoffkonzentration im Diamant  $[N] < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Eine Verifizierung des Stickstoffgehalts im Plasma mittels einer OES-Messung (Optische Emissions Spektroskopie) kann wegen der unteren Nachweisgrenze von 0,2 ppm nicht erbracht werden [21].

Für eine Abscheidung ultrasauberer epitaktischer Diamantschichten werden (100)-orientierte, Ib HPHT Substrate der Größe  $3 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}$  verwendet. Die Abscheidungsparameter für die Herstellung von Epi-Schichten der Dicke  $300 \mu\text{m}$  sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Die schematische Darstellung der Diamanthomoepitaxie ist in Abb. 4.4 gezeigt.

**Tabelle 4.1.:** Abscheidparameter für Herstellung epitaktischer Diamantschichten.

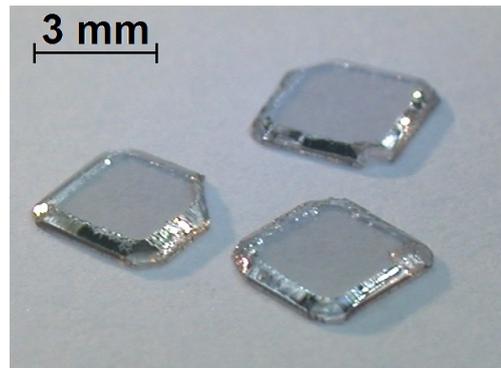
Abscheidparameter	Wert
Leistung	3 kW
Druck	200 mbar
Temperatur	800 °C
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	3 %
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0,1 %
Wachstumsrate	1 μm

**Abbildung 4.4.:** Schema der Diamantherzeugung auf einem HPHT Substrat. Das  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Plasma brennt direkt über dem Substrat, und die Substrattemperatur beträgt typischerweise  $T = 700 - 900^\circ\text{C}$ .

Bei der Homoepitaxie setzen sich Defekte von der Substratoberfläche in die epitaktische Schicht fort. Deshalb ist eine defektfreie Oberfläche des Substrats eine Grundvoraussetzung für eine Abscheidung qualitativ hochwertiger Diamantschichten [75]. Dies wird durch eine entsprechende Vorbehandlung der Substrate erreicht. Der erste Schritt der Vorbehandlung ist eine mechanische Politur der Substratoberfläche, wodurch die Rauheit auf einen RMS-Wert von  $< 1 \text{ nm}$  reduziert wird. Durch die darauffolgende nass-chemische Reinigung in Nitriersäure ( $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Verhältnis 1:3 bei ca.  $220^\circ\text{C}$  und 1 h) werden graphitische Anteile, anorganische Verbindungen sowie andere Rückstände auf der Diamantoberfläche entfernt.

Messungen der Röntgenbeugung zeigen, dass eine polierte Oberfläche in den ersten 10 nm noch defektreich ist. Diese Schicht wird durch eine  $H_2/O_2$  Plasmavorbehandlung unmittelbar vor der Diamanthomoepitaxie weggeätzt und passiviert [75, 78]. Nach dem Ätzschritt kann die Epitaxie unmittelbar durch Zugabe von Methan zum Wasserstoff-Plasma begonnen werden.

Nach der Abscheidung werden die Substrate mit einem Laserschneideverfahren entfernt. Die freistehenden ultrareinen Diamantplatten (Abb. 4.5) werden darauffolgend poliert und nass-chemisch in Nitriersäure gereinigt.



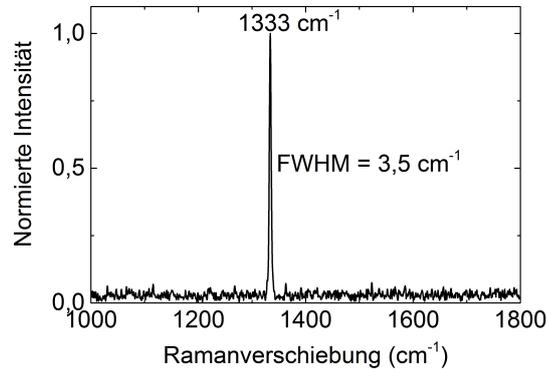
**Abbildung 4.5.:** Foto von ultrareinen, freistehenden sowie polierten Diamantplatten, die mittels eines CVD-Verfahrens auf einem Substrat epitaktisch abgeschieden wurden. Das Substrat wurde durch das Laserschneideverfahren entfernt.

### Charakterisierung

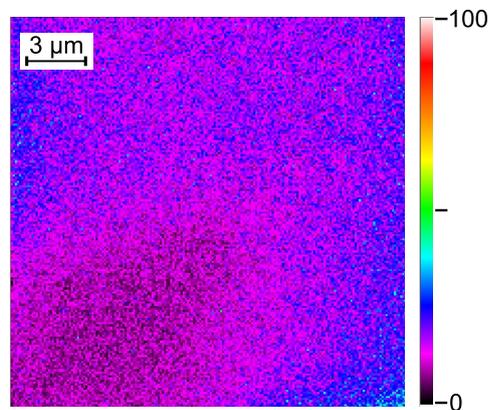
Für eine Evaluierung epitaktischer Diamantschichten können Qualitätsmerkmale wie die Phasenreinheit und die Konzentration an Restverunreinigungen (Stickstoff und Bor) herangezogen werden. Für viele quantenphysikalische Anwendungen werden hohe Anforderungen an die Reinheit des Materials gestellt. Die Konzentration paramagnetischer Verunreinigungen sollte unter  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  liegen [4].

Eine Untersuchung der Phasenreinheit der am IAF gewachsenen Diamantschichten wurde im Rahmen der Arbeit von M. Wolfer [21] mit einer Infrarot-Ramanmessung bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm durchgeführt (Abb. Abb. 4.6). Die Raman-Linie erster Ordnung bei  $1332,5 \text{ cm}^{-1}$  hat eine Halbwertsbreite von  $3,5 \text{ cm}^{-1}$ , die im Bereich der maximalen Auflösung der Messapparatur liegt [21]. Es sind keine graphitischen Anteile sichtbar.

Bei einer  $\mu\text{PL}$ -Messung mit einem 532 nm-Anregungslaser sind ebenfalls nur Raman-Linien erster und zweiter Ordnung von Diamant zu sehen (Abb. 3.1 in Kapitel 3). Die Sichtbarkeit der Raman-Linie zweiter Ordnung ist eine zusätzliche Signatur für die hohe Kristallqualität. In den gemessenen Spektren sind keine optisch aktiven Zentren sichtbar.



**Abbildung 4.6.:** IR-Raman-Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm. Die Messungen wurden an ultrarein gewachsenen und O-terminierten Diamantschichten durchgeführt. Die kleine Halbwertsbreite der Raman-Linie erster Ordnung ist eine klare Signatur für die hohe Kristallqualität. Die Messung wurde von M. Wolfer durchgeführt [21].



**Abbildung 4.7.:** Intensitätskarte der  $\mu$ PL an der Diamantoberfläche in einem Bereich von 20 x 20  $\mu$ m. Außer einem PL-Untergrund der Diamantoberfläche ist keine Lumineszenz optisch aktiver Zentren zu beobachten.

Eine Aufnahme einer Intensitätskarte der  $\mu$ PL an der Diamantoberfläche - in einem Bereich von  $20 \times 20 \mu\text{m}$  - bestätigt die Abwesenheit optisch aktiver Defektzentren (Abb. 4.7).

Wird eine Tiefenaufösung des Konfokalmikroskops von ca.  $1 \mu\text{m}$  angenommen, kann die Obergrenze der NV-Dichte zu  $10^{10} \text{cm}^{-3}$  abgeschätzt werden. Bei geringen Konzentrationen beträgt das Verhältnis der NV-Dichte zur P1-Dichte rund 1 % [79]. Die hieraus abgeschätzte Obergrenze für das optisch inaktive P1-Zentrum (substitutionell eingebauter Stickstoff) liegt im Bereich  $10^{12} - 10^{13} \text{cm}^{-3}$ .

Eine Bestimmung der Stickstoffkonzentration mittels SIMS-Messungen ist nicht möglich, weil nur Konzentrationen größer als  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  gemessen werden können. Die Ergebnisse der CL-Spektroskopie (Kathodolumineszenz-Spektroskopie) wurde ebenfalls in der Arbeit von M. Wolfer [21] vorgestellt. Bei Raumtemperatur konnten Emissionslinien der Rekombination freier Exzitonen detektiert werden, die eine klare Signatur für eine hohe Kristallqualität sind. Bei kryogenen Temperaturen ( $T = 6 \text{K}$ ) konnte die Emissionslinie der Rekombination der an Störstellen gebundenen Exzitonen beobachtet werden. Aus dem Verhältnis der Emissionsintensität freier und der an Bor gebundener Exzitonen konnte die Borkonzentration zu  $[B] = 2 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$  bestimmt werden [21, 80].

Anhand der Ergebnisse verschiedener Messungen bzgl. der Konzentration an Restverunreinigung kann festgehalten werden, dass sie  $[N, B] < 10^{14} \text{cm}^{-3} \ll 1 \text{ppb}$  beträgt.

### 4.3. N-Ionenimplantation: Bildung von NV-Zentren

Es gibt zwei verschiedene Methoden, NV-Zentren im Diamant herzustellen. Welche Methode angewandt wird, hängt u.a. von der zu realisierenden Dichteverteilung dieser Zentren ab.

Eine Methode ist die **in-situ Erzeugung von NV-Zentren** durch Zugabe von Stickstoff während der Gasphasenabscheidung von Diamant. Berücksichtigt man die Einbaueffizienz von Stickstoff aus der Gasphase in den Diamantkristall (ca.  $10^{-4}$  [81]) und die Bildungseffizienz von NV-Zentren aus substitutionellem Stickstoff (ca. 1 % [79]), so können mit gezielter Zugabe definierter Mengen an Stickstoff in die Gasphase entsprechende NV-Dichten im Diamant erzeugt werden. Auf diese Weise können NV-Dichten theoretisch in einem Bereich zwischen ppb und mehreren 1000 ppm realisiert werden, die entweder homogen über den gesamten Diamant verteilt sind oder in einer Deltaschicht (Schichtdicke von wenigen Nanometern) lokalisiert sind [79, 81–83]. Allerdings ist eine Dotierung aus der Gasphase nicht geeignet, exakte und homogene Dichten zu erzielen.

Für die Realisierung eines skalierbaren Quantenregisters ist eine exakte Platzierung sowie eine Kontrolle über die Anzahl und Dichte der NV-Zentren im Diamant eine Grundvoraussetzung. Dies kann mit der oben beschriebenen Methode der in-situ Dotierung aus der Gasphase nicht erfüllt werden.

Um den Anforderungen der Skalierbarkeit, der Reproduzierbarkeit sowie der räumlichen Auflösung der Platzierung von Defektzentren im Diamant für quantenoptische Anwendungen gerecht zu werden, muss die Methode der **Ionenimplantation** eingesetzt werden [84–86]. Ionisierte Dotieratome werden mit Hilfe eines Teilchenbeschleunigers in einen Festkörper geschossen. Diese Methode ist sehr vielseitig, da die Art des Dotierstoffs (Element, Isotop sowie Moleküle) ausgewählt, die Ionenenergie (d.h. die Implantationstiefe) und der Ionenfluss (d.h. die Implantationsdichte) gezielt eingestellt werden können. Diese Methode ist allerdings auf oberflächennahe Dotierung begrenzt. Der Bereich erstreckt sich von wenigen  $nm$  bis  $\mu m$ .

Das Eindringverhalten von Ionen bei der Implantation wird hauptsächlich durch deren Energie und Masse sowie durch die Masse des Targetmaterials bestimmt. Aufgrund von Streuung und Kanalisierung im Kristallgitter weichen die Ionen von ihrer ursprünglichen Trajektorie ab, was zu einer statistischen Verteilung der Platzierung führt [87, 88]. Eine Streuung von Ionen an Atomen im Kristallgitter führt zu einer Verbreiterung der Verteilung der Dotierkonzentration senkrecht zur Strahlachse. Die Breite der Verteilung nimmt mit der Ionenenergie zu. Bei Implantationsenergien im keV-Bereich beträgt diese wenige Nanometer und im MeV-Bereich mehrere hundert Nanometer [85]. Durch die Kanalisierung können Ionen tiefer in den Kristall eindringen, weil sie auf ihrem Weg weniger stark gestreut und abgebremst werden. Typischerweise dringen sie bei einer vorgegebenen Implantationsenergie (d.h. Implantationstiefe) bis in die doppelte Tiefe vor [85]. Dies führt zu einer Asymmetrie der (theoretischen) Gaußverteilung, die sich oftmals durch einen tieferen Ausläufer des Implantationsprofils auszeichnet.

Aus der Theorie von Lindhard, Scharff und Schiott [88, 89] kann die Konzentrationsverteilung implantierter Ionen in einem Kristall durch eine Gaußverteilung angenähert werden:

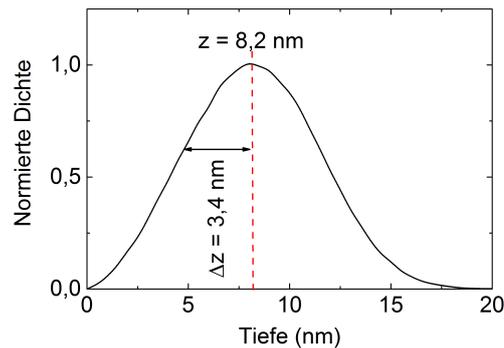
$$N(z) = \frac{N_{\square}}{\sqrt{2\pi}\Delta z} \cdot \exp\left[-\frac{(z - z_c)^2}{(2\Delta z)^2}\right],$$

wobei  $N$  die Konzentration in  $cm^{-3}$ ,  $z$  die Tiefe senkrecht zur Oberfläche,  $N_{\square}$  die implantierte Dosis pro  $cm^2$ ,  $z_c$  die mittlere Reichweite und  $\Delta z$  die Standardabweichung der Reichweite ist. Im Allgemeinen nehmen die Reichweite und die Standardabweichung mit der Implantationsenergie zu. Für die Konzentration implantierter Ionen beim Maximum der Gaußverteilung gilt näherungsweise:

$$N(z_c) = \frac{N_{\square}}{\sqrt{2\pi}\Delta z} \approx 0,4 \cdot \frac{N_{\square}}{\Delta z}.$$

### Implantation von Stickstoff in Diamant

Für eine aktive Manipulation mit einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant werden oberflächennahe NV-Zentren benötigt. Aus diesem Grunde wurde in die ultrarein gewachsenen Diamantschichten Stickstoff mit einer Energie von 5 keV in die Oberfläche implantiert. Mit der Software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [90] wurde die daraus resultierende Verteilung der Stickstoffkonzentration simuliert. Die mittlere Reichweite beträgt 8,2 nm und die Standardabweichung 3,4 nm. Die simulierte Verteilung von Stickstoff- bzw. NV-Zentren ist in Abb. 4.8 gezeigt.



**Abbildung 4.8.:** Mit der Software SRIM [90] simulierte normierte Stickstoff-Verteilung senkrecht zur Diamantoberfläche nach einer 5 keV-Ionenimplantation.

Die gesamte Oberfläche wurde homogen mit entsprechenden Flächendichten an Stickstoffionen implantiert. Bei Jan Meijer in Leipzig wurde eine Diamantschicht mit  $N_{\square} = 10^8$  Ionen/cm<sup>2</sup> und bei Matthias Schreck in Augsburg eine andere Diamantschicht mit  $N_{\square} = 10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert.

Bei der Ionenimplantation entstehen Kohlenstoff-Vakanzen im Diamantgitter. Nach der Implantation sind diese zufällig verteilt und in der Regel nicht direkt neben einem substitutionellen Stickstoff lokalisiert, so dass statistisch gesehen nur sehr wenige NV-Zentren gebildet werden. Weil Kohlenstoff-Vakanzen bis zu einer Temperatur von ca. 500 °C immobil sind, muss die Diamantschicht mit implantiertem Stickstoff auf eine Temperatur oberhalb von 500 °C, typischerweise auf 800 °C, gebracht werden [16, 25, 91, 92]. Wegen der Differenz in den Kovalenzradien von Stickstoff und Kohlenstoff (71 pm zu 76 pm) entsteht lokal, d.h. am Ort des substitutionellen Stickstoffs, eine Verspannung im Kristallgitter. Diese Verspannung reduziert sich durch Anwesenheit einer Kohlenstoff-Vakanz auf einem benachbarten Gitterplatz. Aus diesem Grunde werden die durch das Kristallgitter diffundierenden Vakanzen von den benachbarten Stickstoffatomen auf einem Gitterplatz eingefangen. Weil diese Konfiguration energetisch günstig ist, bleibt sie stabil, d.h. die Vakanz wird an das Stickstoffatom „gebunden“. Dieser hierbei entstandene Komplex ist das NV-Zentrum. Der große Vorteil bei Diamant ist die Tatsache, dass bei diesem thermischen Ausheilprozess im Gegensatz zu den Kohlenstoff-Vakanzen die Diffusion von Dotieratomen

wie Stickstoff extrem klein ist und diese somit ortsfest bleiben [85]. Dies ermöglicht eine Platzierung von Fremdatomen im Diamant mit hoher Präzision, die nur durch intrinsische Faktoren einer Implantation wie Streuung und Kanalisierung der Ionen begrenzt ist.

Die Effizienz für die Bildung von NV-Zentren, bezogen auf die Anzahl implantierter Stickstoffatome, ist abhängig von der Implantationsenergie [86]. Bei hohen Energien ist die Anzahl erzeugter Vakanzen pro implantiertem Atom sehr hoch, so dass bei einer Energie im MeV-Bereich die Bildungseffizienz bis zu 50 % betragen kann. Bei einer Implantationsenergie im keV-Bereich, die für die Erzeugung von oberflächennahen NV-Zentren angewandt wird, beträgt die Bildungseffizienz nur noch rund 1 %, weil hier entsprechend weniger Vakanzen pro implantiertem Atom erzeugt werden. In Tab. 4.2 sind die Parameter der durchgeführten Stickstoff-Ionenimplantationen sowie die abgeschätzten Dichten der nach der Temperung erzeugten NV-Zentren aufgelistet.

Nehmen wir ein Detektionsradius des Konfokalmikroskops von  $1 \mu\text{m}^2$  an, so wird aus Tab. 4.2 ersichtlich, dass bei einer Dichte von  $NV_{\square} = 10^6 \text{ cm}^{-2}$  einzelne Zentren detektiert werden können, weil der mittlere Abstand der Zentren zueinander größer ist als die räumliche Auflösung des Mikroskops. Bei einer Dichte  $NV_{\square} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  detektieren wir ca. 1000 Zentren gleichzeitig, also ein NV-Ensemble.

**Tabelle 4.2.:** Parameter der durchgeführten Stickstoff-Ionenimplantationen sowie die abgeschätzten Dichten der nach der Temperung erzeugten NV-Zentren, wobei eine Bildungseffizienz von 1 % [86] angenommen wird.

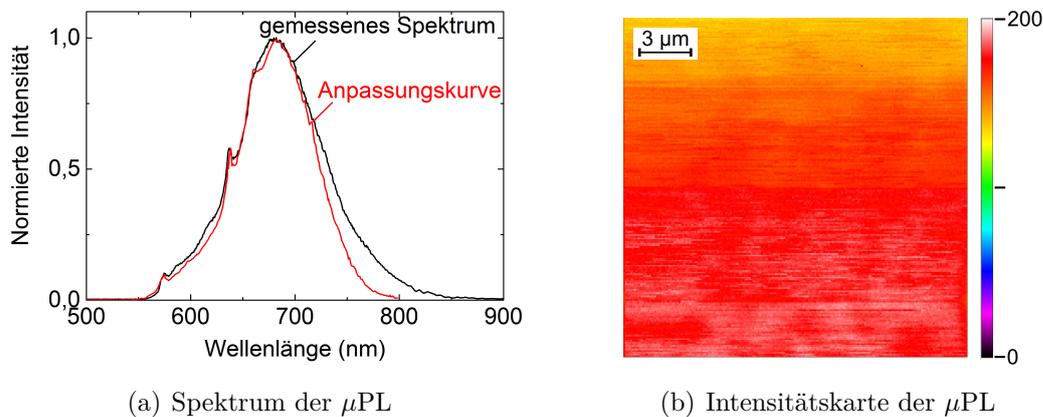
Parameter	Wert	
Ionenenergie	5 keV	
Dosis $N_{\square}$	$10^8 \text{ cm}^{-2}$	$10^{13} \text{ cm}^{-2}$
Reichweite $z_c$	8,2 nm	
Standardabweichung $\Delta z$	3,4 nm	
max. N-Konzentration	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$10^{19} \text{ cm}^{-3}$
max. NV-Konzentration	$10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$
mittlerer NV-Abstand	1 – 10 $\mu\text{m}$	10 – 30 nm
mittlere NV-Anzahl im Konfokalvolumen	1 NV/ $\mu\text{m}^2$	$10^3$ NV/ $\mu\text{m}^2$

## Charakterisierung

Nach der Stickstoff-Ionenimplantation, einer Temperung bei 800 °C sowie einer nass-chemischen Reinigung der Diamantschichten in Nitriersäure wurden Photolumineszenzmessungen vorgenommen. Aufgrund der nass-chemischen Reinigung sind die Diamantoberflächen O-terminiert.

### Lumineszenz von NV-Ensembles ( $NV_{\square} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ )

Das Photolumineszenzspektrum zeigt, dass die Gesamtemission eine Superposition aus  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emission ist (Abb. 4.9(a)). Zur Analyse wurde eine gewichtete Superposition der Spektren reiner  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emissionen (Abb. 1.4 in Kapitel 1) an das gemessene Spektrum angepasst (rote Kurve in Abb. 4.9(a)). Rund 90 % der gesamten spektralen Emissionsintensität stammen vom  $NV^-$  und 10 % vom  $NV^0$ . Eine  $\mu\text{PL}$ -Intensitätskarte der Diamantoberfläche, gemessen in einem Bereich von  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , zeigt eine homogen helle Lumineszenz (Abb. 4.9(b)).

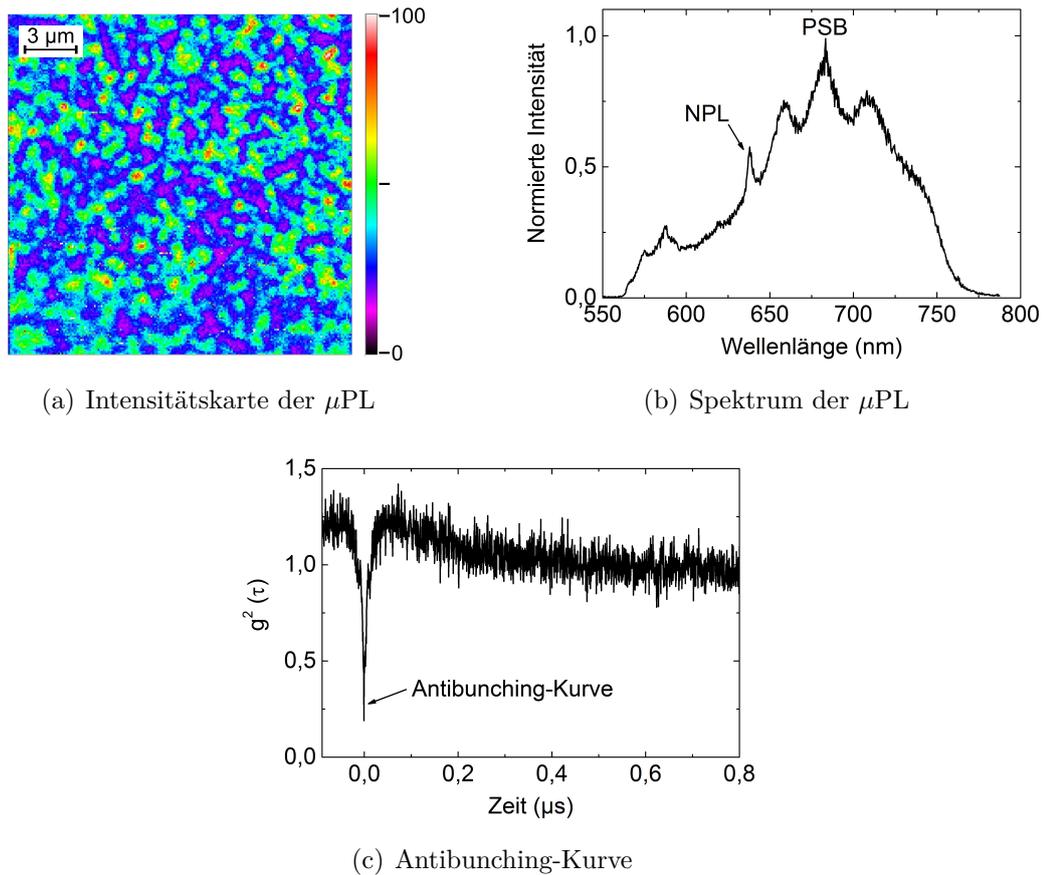


**Abbildung 4.9.:** (a) Spektrum und (b) Intensitätskarte der  $\mu\text{PL}$  von der O-terminierten Diamantoberfläche mit  $NV_{\square} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Im Spektrum sind die Null-Phononen-Linien der  $NV^0$ -Emission und der  $NV^-$ -Emission sowie die dazugehörigen Phononen-Seitenbanden zu erkennen. Die rote Kurve ist eine Anpassung einer gewichteten Superposition reiner  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Spektren an das gemessene Spektrum (schwarze Kurve). Die hohe Lumineszenzintensität ist homogen verteilt und zeigt wegen der Verkipfung der Diamantoberfläche einen Gradienten in der Intensität auf.

### Lumineszenz von NV-Einzelzentren ( $NV_{\square} = 10^6 \text{ cm}^{-2}$ )

Eine Intensitätskarte der  $\mu\text{PL}$ , gemessen im Bereich von  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , zeigt helle, beugungsbegrenzte Punkte auf der Diamantoberfläche, die von der NV-Lumineszenz stammen (Abb. 4.10(a)). Eine Analyse der Intensitätskarte ergibt eine mittlere NV-Dichte von ca.  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Unter Berücksichtigung der Stickstoff-Implantationsdosis von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  entspricht dies einer Bildungseffizienz von rund 10 %, was knapp eine

Größenordnung oberhalb typischer Literaturwerte liegt [86]. Messungen sowohl des PL-Spektrums (Abb. 4.10(b)) als auch der Photonenkorrelation zweiter Ordnung  $g^2(\tau)$  mit dem HBT-Interferometer (Abb. 4.10(c)) an einzelnen hellen Punkten zeigen eine klare  $NV^-$ -Emission und Eigenschaften eines Einzelphotonenemitters.



**Abbildung 4.10.:** (a) Intensitätskarte und (b) Spektrum sowie (c) Photonenkorrelation zweiter Ordnung  $g^2(\tau)$  der Photolumineszenz von  $NV^-$ -Zentren der Dichte  $NV^- = 10^7 \text{ cm}^{-2}$  an der O-terminierten Diamantoberfläche. Die hellen beugungsbegrenzten Punkte sind optisch aktive Zentren und das Spektrum zeigt neben einem PL-Untergrund und der Raman-Linie zweiter Ordnung eine klare  $NV^-$ -Emission. Die Antibunching-Kurve mit einem kleinen Bunching-Anteil für  $\tau \neq 0$  zeigt, dass das  $NV^-$ -Zentrum ein Einzelphotonenemitter mit einem effektiven 3-Niveau-System ist.

## 4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das CVD-Verfahren zur Herstellung ultrareiner Diamantschichten sowie die Stickstoff-Ionenimplantation zur Erzeugung oberflächennaher NV-Zentren beschrieben.

In einem ellipsoidförmigen Reaktor wurden unter Verwendung von Methan und Wasserstoff mit einem Reinheitsgrad 9N auf einem Ib HPHT Substrat der Größe  $3 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}$  ultrareine, einkristalline Diamantschichten homoepitaktisch abgeschieden. Nach der Abscheidung wurden die Substrate mit einem Laserschneidverfahren entfernt, die freistehenden Diamantplatten darauffolgend poliert und nass-chemisch gereinigt.

Für eine Evaluierung der Diamantschichten wurden Raman-, Photolumineszenz- und Kathodolumineszenz-Messungen durchgeführt. Die gewachsenen einkristallinen Schichten weisen eine sehr hohe Phasenreinheit mit einer sehr guten Kristallqualität sowie eine Konzentration an Restverunreinigung mit  $[N, B] < 10^{14} \text{ cm}^{-3} \ll 1 \text{ ppb}$  auf.

Zur Erzeugung oberflächennaher NV-Zentren wurden Stickstoffionen mit einer Energie von  $5 \text{ keV}$  in die Oberfläche implantiert. Die daraus resultierende Verteilung der Stickstoff-Konzentration ist hierbei gaußförmig mit einer mittleren Tiefe von  $8,2 \text{ nm}$  und einer Standardabweichung von  $3,4 \text{ nm}$ . Die Flächendichte des implantierten Stickstoffs beträgt  $N_{\square} = 10^8 \text{ Ionen/cm}^2$  (Implantation bei Jan Meijer in Leipzig) bzw.  $N_{\square} = 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$  (Implantation bei Matthias Schreck in Augsburg). Ziel der Implantation war es, im Fall der geringen Flächendichte mit dem Konfokalmikroskop einzelne NV-Zentren und im Fall der hohen Flächendichte NV-Ensembles, bestehend aus rund  $10^3$  Einzelzentren, detektieren zu können. Nach der Implantation wurde eine Temperung bei  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, um die Diffusion von Kohlenstoff-Vakanzen im Diamantgitter für die Bildung von NV-Zentren zu aktivieren.

Die Charakterisierung der Diamantoberfläche zeigt bei der hohen NV-Dichte eine homogen helle Lumineszenz und bei der geringen NV-Dichte eine Lumineszenz einzelner NV-Zentren, welche Eigenschaften eines Einzelphotonenemitters aufweisen.

Im nächsten Kapitel werden die Erzeugung eines zweidimensionalen Löcherkanals direkt an der Diamantoberfläche sowie dessen Eigenschaften diskutiert. Der Löcherkanal wird für die Herstellung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant benötigt. Des Weiteren wird auch der wechselseitige Einfluss des Löcherkanals und der implantierten NV-Schicht in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit der Diamantoberfläche bzw. die optischen Eigenschaften der NV-Emission beleuchtet und charakterisiert.



# 5. Erzeugung eines 2D-Löcherkanals

## Überblick

Im vorherigen Kapitel wurde die Synthese ultrareiner Diamantschichten mittels CVD-Verfahren sowie die Erzeugung von oberflächennahen NV-Zentren durch Ionenimplantation beschrieben und charakterisiert (Prozessschritte a-d in Abb. 5.1). Der nächste Schritt besteht nun in der Realisierung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant [93]. Hierzu wird zunächst die Diamantoberfläche mit Wasserstoff terminiert, um eine zweidimensionale p-leitende Schicht an der Oberfläche zu erzeugen (Prozessschritt e in Abb. 5.1). Darauffolgend werden durch eine Metallisierung definierter Bereiche der Diamantoberfläche mit Aluminium bzw. Gold die Kontakte für eine planare Schottky-Diode hergestellt (Prozessschritt f in Abb. 5.1, der in Kapitel 6 behandelt wird).

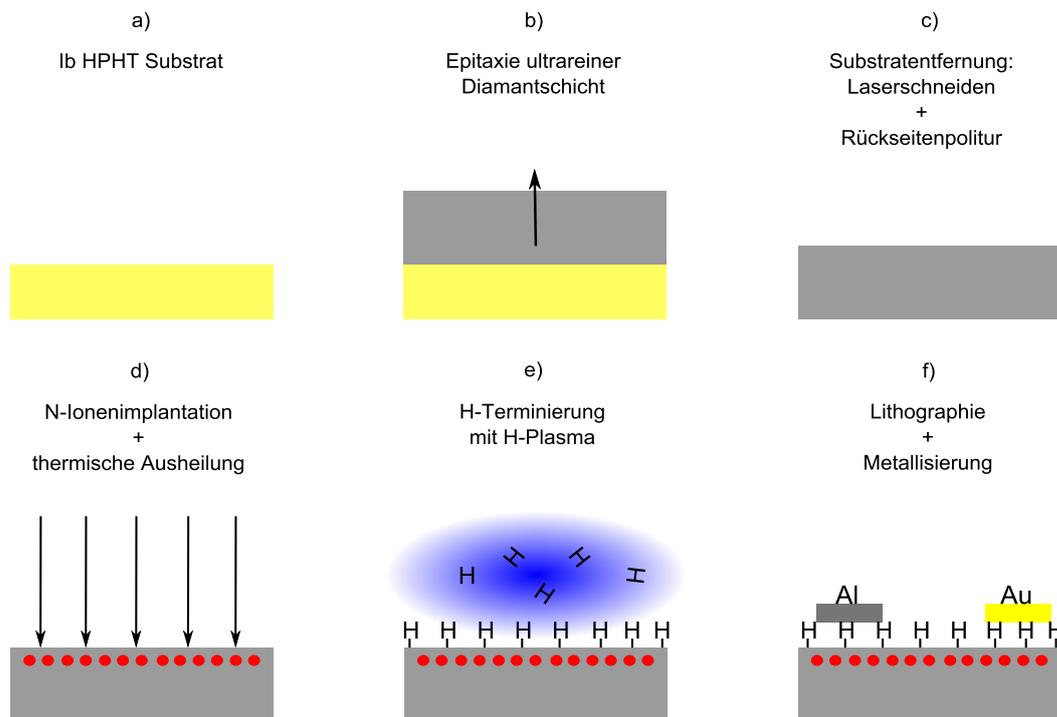


Abbildung 5.1.: Schema der Herstellungsschritte einer planaren Al-Schottky Diode aus Diamant mit oberflächennahen NV-Zentren.

Grundlage aller zweidimensionalen Halbleiterdioden sind zweidimensionale, elektrisch leitende Schichten, die mit einem Ohmschen- und einem Schottky-Kontakt verbunden sind. Dies sind entweder Metalle auf der Oberfläche des Halbleitermaterials oder dreidimensionale p- oder n-leitende Halbleiterschichten [94].

Diamantschichten, die ultrarein und Sauerstoff-terminiert (O-terminiert) sind, haben wegen ihrer großen Bandlücke von  $E_g = 5,47$  eV und der damit verbundenen sehr geringen Konzentration intrinsischer, freier Ladungsträger, Eigenschaften eines Isolators. Solche Schichten sind nicht für eine Realisierung von elektrischen Bauelementen geeignet.

Landstrass et al. [95] beobachteten 1989 erstmals, dass durch CVD-Synthese hergestellte Diamantschichten einen sehr geringen elektrischen Widerstand aufweisen. Nach einer thermischen Behandlung verschwindet die Leitfähigkeit, der Widerstand nimmt um mehr als 6 Größenordnungen zu. Man stellte damals die These auf, dass die Leitfähigkeit durch Wasserstoff induziert wird, weil bei der CVD-Synthese im Plasma das Element Wasserstoff den Hauptanteil darstellt. Es wurde angenommen, dass Wasserstoff in die oberflächennahe Schicht eingebaut wird und tiefe Störstellen - die freie Ladungsträger einfangen - passiviert, was zum Erhalt der Leitfähigkeit von Diamant beiträgt. Eine thermische Behandlung von Diamant sollte zu einer Ausdiffusion von Wasserstoff und damit zu einer elektrischen Reaktivierung der tiefen Störstellen führen. Später stellte sich jedoch durch eine Vielzahl anderer Experimente heraus, dass dieses Modell bzw. dieser Erklärungsansatz nicht richtig war. Hayashi et al. [96] wiesen im Jahre 1996 durch Hall-Messungen nach, dass Wasserstoff-terminierter (H-terminierter) Diamant p-leitende Eigenschaften hat. Sie verglichen zudem die Ergebnisse einer Hall-Messung von einem ultrareinen und H-terminierten Diamanten mit einem Bor-dotierten (p-dotierten) und O-terminierten Diamanten. Demnach ist bei einem H-terminierten Diamanten die Flächendichte der Löcher um bis zu 5 Größenordnungen größer und die Mobilität um bis zu 2 Größenordnungen kleiner als beim p-dotierten Diamanten.

Nebel et al. [97–99] konnten durch eine numerische Lösung der Schrödinger- und Poisson-Gleichung zeigen, dass die Verteilung der Zustandsdichte für unbesetzte Valenzbandzustände an der Oberfläche eines H-terminierten Diamanten zweidimensional ist und dass das Fermi-Niveau unterhalb der Valenzbandkante liegt. Garrido et al. [93] konnten die These der Zweidimensionalität des Löcherkanals durch Messungen der Kapazität eines Schottky-Kontaktes auf einer H-terminierten Diamantoberfläche bestätigen. Auf die Details dieses experimentellen Ergebnisses wird später näher eingegangen. Messungen der Differenz des Kontaktpotentials (CPD, für engl. Contact Potential Difference) ergaben, dass das Fermi-Niveau an der Diamantoberfläche rund 100 meV unterhalb der Valenzbandkante [99, 100] liegt.

## 5.1. Theorie

Im Folgenden wird das kristallographische und physikalische Modell vorgestellt, das die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche erklärt. Hierzu müssen die Bindungsverhältnisse und die damit einhergehende Elektronenaffinität an der Diamantoberfläche sowie das so genannte *Modell der Transferdotierung* betrachtet werden [101].

Die Oberflächenterminierung hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen und chemischen Eigenschaften eines undotierten Diamanten. Insbesondere können hierbei die elektrischen Eigenschaften der Oberfläche zwischen isolierend und stark leitend bzw. positiver und negativer Elektronenaffinität gezielt eingestellt werden. Der Prozess der Oberflächenterminierung (d.h. Reaktion der Oberflächenatome mit adsorbierten chemischen Elementen bzw. Molekülen) stellt folglich einen entscheidenden Schritt in der Realisierung von funktionellen Diamantoberflächen für elektronische sowie quantentechnologische Anwendungen dar. Das physikalische und kristallographische Modell wird nachfolgend für (100)-orientierte Diamantoberflächen beschrieben, die im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

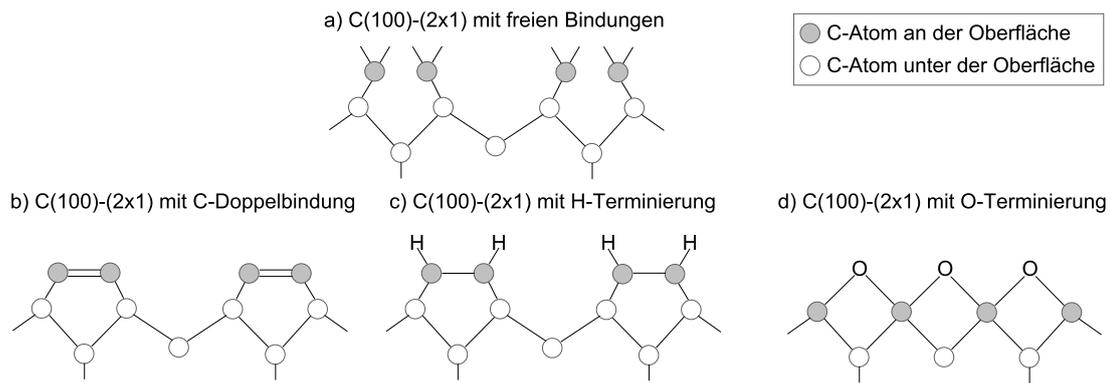
### Elektronenaffinität der Diamantoberfläche

Für die Reaktivität der Diamantoberfläche spielt die Anzahl der Kohlenstoffatome eine Rolle, die mit dem Kohlenstoffatom an der Oberfläche eine Bindung eingehen. Wegen der  $sp^3$ -Konfiguration der Valenzelektronen eines Kohlenstoffatoms gehen mit diesem im Volumenkristall vier benachbarte Kohlenstoffatome in einer tetraedrischen Anordnung eine kovalente Bindung ein. An der (100)-Oberfläche hingegen geht das Kohlenstoffatom nur mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen eine kovalente Bindung ein, so dass zwei ungebundene Valenzelektronen vorhanden sind (Teilbild (a) in Abb. 5.2). Bei einem reinen, d.h. nicht-terminierten Diamanten gehen diese ungebundenen Valenzelektronen zweier benachbarter Kohlenstoffatome an der Oberfläche eine Doppelbindung ein [102, 103]. Dies führt zu einer Reduktion der freien Oberflächenenergie. Dieses Bindungsverhältnis ist schematisch im Teilbild (b) von Abb. 5.2 dargestellt.

Die Elektronenaffinität  $\chi$  ist definiert als die Energiedifferenz zwischen Leitungsbandminimum  $E_{LB}$  und Vakuum-Niveau  $E_V$ :

$$\chi = E_V - E_{LB}.$$

Sie kann durch die Messung der Austrittsarbeit und der Lage des Fermi-Niveaus, beispielsweise mittels Photoemissionsspektroskopie (PES für engl. Photo-Emission Spectroscopy) und Detektion der Differenz des Kontaktpotentials (CPD, für engl. Contact Potential Difference), bestimmt werden [100, 103].



**Abbildung 5.2.:** Schemata der Bindungskonfiguration an der Diamantoberfläche mit (a) freien Elektronenbindungen, (b) C-C Doppelbindungen, (c) C-H Bindungen sowie auch (d) C-O Bindungen. Die Bindungskonfiguration in (c) bzw. (d) entspricht der H- bzw. O-Terminierung.

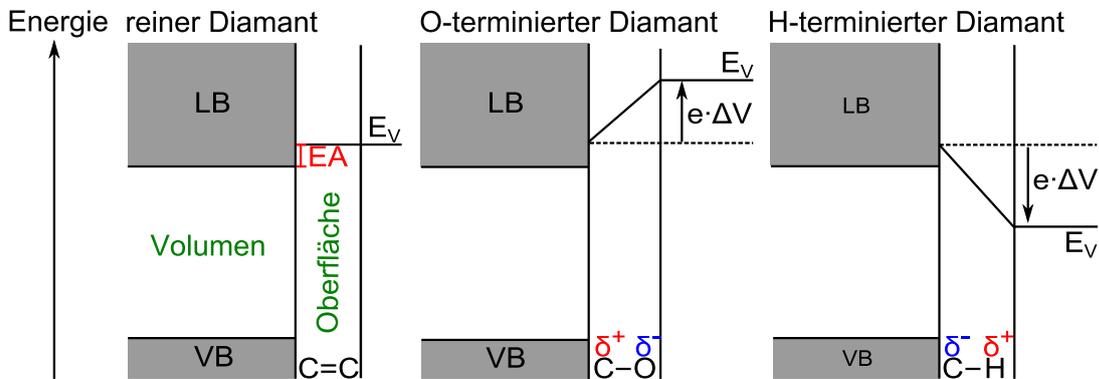
Bei einem reinen, d.h. nicht-terminierten und (100)-orientierten Diamanten beträgt die Elektronenaffinität  $\chi \approx +0,5 \text{ eV}$  [103], d.h. das Leitungsbandminimum liegt unterhalb des Vakuum-Niveaus. Dies ist schematisch im Teilbild (a) der Abb. 5.3 dargestellt.

Die freien Kohlenstoffbindungen an der Diamantoberfläche können auch passiviert werden, indem sie mit Elementen wie beispielsweise Sauerstoff oder Wasserstoff eine Bindung eingehen (Teilbilder (c) und (d) in Abb. 5.2).

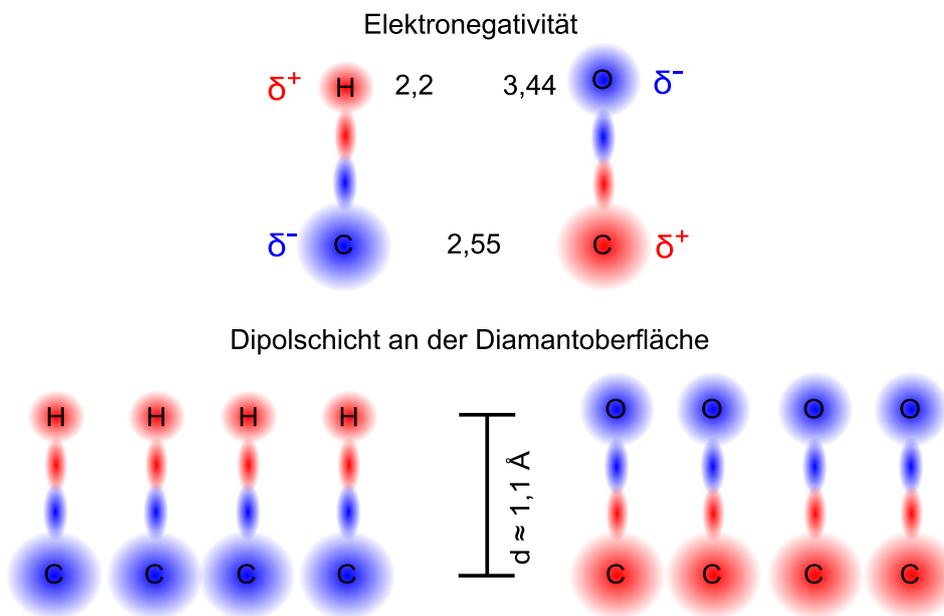
Wegen der unterschiedlichen Elektronegativität von Kohlenstoff und Sauerstoff (2,55 zu 3,44 auf der Pauling-Skala) entsteht eine polare C-O-Bindung, wobei Sauerstoff partiell negativ ( $\delta^-$ ) und Kohlenstoff partiell positiv ( $\delta^+$ ) geladen ist (Teilbild (c) in Abb. 5.4). Innerhalb der C-O-Dipolschicht der Dicke  $d \approx 0,6 \text{ \AA}$  und dem vertikalen Dipolmoment von  $p = \Delta q \cdot d = -0,1 \text{ e\AA}$  wird eine Potentialdifferenz  $\Delta V$  senkrecht zur Oberfläche induziert [103]. Dies führt zu einer energetischen Verschiebung des Vakuum-Niveaus um  $+e \cdot \Delta V$  relativ zum reinen, d.h. nicht-terminierten Diamanten (Teilbild (b) in Abb. 5.3). Die Elektronenaffinität einer O-terminierten Diamantoberfläche beträgt hierdurch  $\chi \approx +1,7 \text{ eV}$  [103]. Aus theoretischen Berechnungen folgt, dass Sauerstoffatome an der Oberfläche eine Brückenbindung mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen eingehen [101, 104], wie es schematisch im Teilbild (d) der Abb. 5.2 dargestellt ist.

Analog stellt sich die Situation bei einer H-terminierten Diamantoberfläche dar. Wegen des umgekehrten Verhältnisses der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff (2,55 zu 2,2 auf der Pauling-Skala) wird eine Dipolschicht entgegengesetzter Polarität induziert. Innerhalb der Dipolschicht der Dicke  $d \approx 1,1 \text{ \AA}$  und dem vertikalen Dipolmoment von  $p = -0,1 \text{ e\AA}$  wird das Vakuum-Niveau relativ zum reinen Diamanten energetisch um  $-e \cdot \Delta V$  verschoben (Teilbild (c) in Abb. 5.3) [103]. Die negative Elektronenaffinität von  $\chi \approx -1,3 \text{ eV}$  der H-terminierten Diamantoberfläche ist einzigartig unter allen Halbleitern [103, 105].

Durch schrittweise partielle Oxidation einer H-terminierten Diamantoberfläche kann die Elektronenaffinität über einen Bereich von rund 3 eV zwischen den Extremwerten  $\chi = -1,3 \text{ eV}$  und  $\chi = +1,7 \text{ eV}$  eingestellt werden [103, 106].



**Abbildung 5.3.:** Schemata der Bandstrukturverschiebung an der Diamantoberfläche. Relativ zu einer (a) nicht-terminierten Diamantoberfläche induzieren die polaren (b) C-H-Bindungen bzw. (c) C-O-Bindungen eine Änderung der Elektronenaffinität EA, d.h. eine Verschiebung der Leitungsbandkante relativ zum Vakuumniveau  $E_V$ .

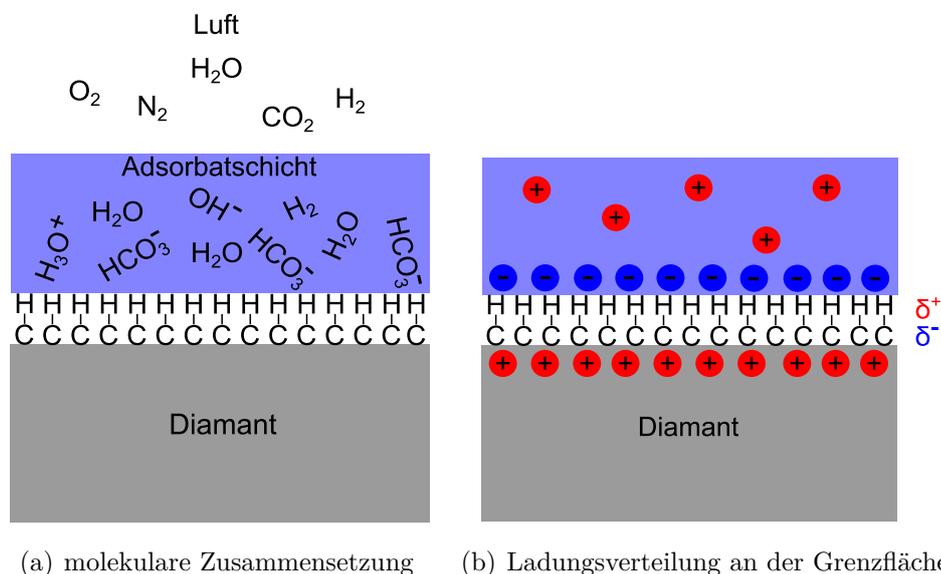


**Abbildung 5.4.:** Wegen unterschiedlicher Elektronegativitäten eines Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatoms und eines Kohlenstoffatoms entsteht eine polare Bindung (Schema oben), die eine Dipolschicht an der Diamantoberfläche bildet (Schema unten).

### Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals

Eine H-terminierte Oberfläche ist eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die Bildung eines zweidimensionalen Löcherkanals direkt unterhalb der Oberfläche.

Ri et al. [107] fanden heraus, dass die Leitfähigkeit eines zweidimensionalen Löcherkanals unterhalb einer H-terminierten Diamantoberfläche sehr stark von der Art der Atmosphäre bzw. vom pH-Wert der Adsorbatschicht beeinflusst wird. Aufgrund dieser Tatsache wurde als Interpretationsansatz festgelegt, dass die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals durch akzeptorartige Zustände an der Diamantoberfläche induziert wird. Ein mögliches Modell ist das so genannte *Modell der Transferdotierung* (engl. *transfer doping model*) [101], bei dem eine Adsorbatschicht auf der Diamantoberfläche eine entscheidende Rolle spielt. Dieses Modell wird im Folgenden erklärt.



**Abbildung 5.5.:** Vereinfachte Darstellung der (a) molekularen Zusammensetzung der Adsorbatschicht sowie der (b) Verteilung der negativen und positiven Ladung an der Grenzfläche zwischen H-terminiertem Diamant und Luft.

Wird H-terminierter Diamant der Luft ausgesetzt, so bildet sich durch Kondensation auf der Oberfläche eine atmosphärische Adsorbatschicht, bestehend aus einer Wasserschicht mit ionischen Molekülen, wie schematisch in Abb. 5.5(a) dargestellt. Bei Standardbedingungen der Atmosphäre hat die Adsorbatschicht unter anderem wegen des  $CO_2$ -Gehalts einen pH-Wert von 6 und somit ein chemisches Potential von  $\mu_a = -4,26$  eV relativ zur Standard-Wasserstoff-Elektrode [101]. Wegen der negativen Elektronenaffinität einer H-terminierten Diamantoberfläche von  $\chi = -1,3$  eV liegt folglich das chemische Potential der Adsorbatschicht energetisch unterhalb der

Valenzbandkante von Diamant (Abb. 5.6(a)). Bedingt durch die Differenz des chemischen Potentials der Elektronen in der Adsorbatschicht ( $\mu_a$ ) und im Diamant ( $E_F$ ), d.h.  $E_F > \mu_a$ , tunneln Elektronen aus dem Valenzband durch die von der polaren C-H-Bindung induzierten Potentialbarriere in unbesetzte elektronische Zustände in der Adsorbatschicht. Dies induziert eine Redox-Reaktion in der Adsorbatschicht, bei der Hydronium-Ionen zu Wasser und Wasserstoff reduziert werden [101]:



Diese atmosphärische Adsorbatschicht hat die Funktion eines Akzeptors für Valenzbandelektronen im Diamant. Durch diesen Elektronentransfer entsteht direkt unterhalb der Diamantoberfläche ein Löcherkanal, der wegen elektrostatischer Anziehung zu einer Anlagerung negativer Ionen auf der Oberfläche führt (Abb. 5.5(b)).

Zwischen dem entstehenden Löcherkanal und der Adsorbatschicht mit den negativ geladenen Ionen auf der Oberfläche baut sich ein elektrisches Feld auf, das eine aufwärts gerichtete Bandverbiegung an der Grenzfläche induziert (Abb. 5.6(a)). Dies führt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen dem chemischen Potential der Elektronen in der Adsorbatschicht und im Diamant, d.h. zu  $E_F = \mu_a$ .

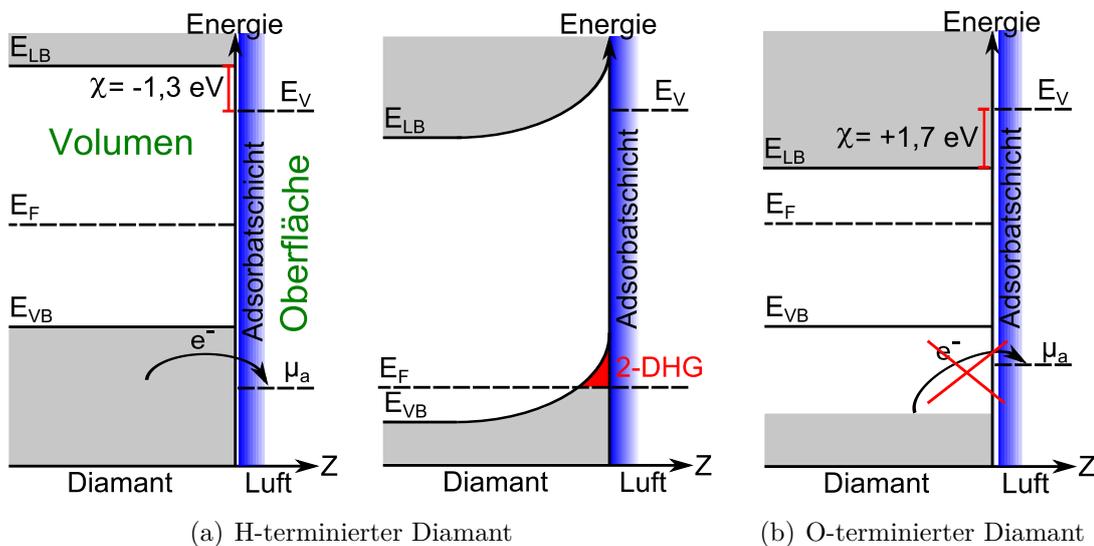
Die negativen Ionen in der Adsorbatschicht können beispielsweise Hydrogencarbonationen ( $HCO_3^-$ ) sein, die bei der oben beschriebenen Redox-Reaktion (Glg. 5.1) keine Rolle spielen und erhalten bleiben. Um die Bedingung der Ladungsneutralität zu erfüllen, sind die Flächendichten der negativen Ionen in der Adsorbatschicht und der Löcher im Kanal identisch. Durch Variation der Zusammensetzung der Adsorbatschicht - und damit ihres chemischen Potentials - kann die Bandverbiegung und damit die Breite des Löcherkanals sowie die Dichte der Löcher gezielt eingestellt werden. Unter Berücksichtigung der Elektronenaffinität einer H-terminierten Oberfläche und der Größe der Bandlücke im Diamant sowie der typischen chemischen Potentiale einer Adsorbatschicht ergibt sich, dass im Gleichgewichtszustand das Fermi-Niveau an der Oberfläche in einem Bereich von ca.  $\pm 100$  meV relativ zur Valenzbandkante fixiert wird [99, 101, 107].

Aus dem oben beschriebenen Modell der Transferdotierung wird deutlich, dass die Leitfähigkeit eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche vom chemischen Potential bzw. vom pH-Wert einer Adsorbatschicht abhängt. Die Flächendichte der Löcher im zweidimensionalen Kanal kann hierdurch zwischen  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  variiert werden [108].

Zu dem oben beschriebenen Modell der Transferdotierung kann auch ein anderer Erklärungsansatz herangezogen werden. Dieser besagt, dass negativ geladene Moleküle oder Atome an der Diamantoberfläche adsorbieren, dadurch eine Bandverbiegung nach oben und die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche induzieren, ohne dass Elektronen aus dem Valenzband im Diamant in die Adsorbatschicht tunneln. Die Wahrscheinlichkeit, dass negativ geladene Atome oder Moleküle an der Diamantoberfläche adsorbieren, ist wegen der polaren C-H-Bindung hoch, weil partiell positiv geladene Wasserstoffatome die entgegengesetzt geladenen Teilchen elektrostatisch anziehen.

Es bleibt festzuhalten, dass in beiden Modellen Adsorbate für die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche eine entscheidende Rolle spielen, sei es als Akzeptoren für Valenzbandelektronen oder als negativ geladene Teilchen.

Die Tatsache, dass O-terminierte Diamantoberflächen isolierende Eigenschaften aufweisen, kann mit der energetischen Lage des Valenzbandes von Diamant und des chemischen Potentials der Adsorbatschicht erklärt werden (Abb. 5.6(b)). In dieser Situation liegt das chemische Potential der Adsorbatschicht energetisch weit oberhalb der Valenzbandkante, wodurch ein Transfer von Elektronen aus dem Diamanten und damit die Entstehung eines Löcherkanals verhindert wird.



**Abbildung 5.6.:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Diamant/Adsorbatschicht. (a) Wegen der polaren C-H-Bindung hat die Diamantoberfläche eine negative Elektronenaffinität  $\chi$  und das chemische Potential  $\mu_a$  der atmosphärischen Adsorbatschicht liegt unterhalb der Valenzbandkante. Die Elektronen tunneln in die unbesetzten elektronischen Zustände der Adsorbatschicht, wodurch eine aufwärts gerichtete Bandverbiegung und ein Löcherkanal entstehen. (b) Wegen der polaren C-O-Bindung hat die Diamantoberfläche eine positive Elektronenaffinität  $\chi$  und das chemische Potential  $\mu_a$  der atmosphärischen Adsorbatschicht liegt oberhalb der Valenzbandkante. Dies verhindert ein Tunneln der Elektronen aus dem Valenzband in die Adsorbatschicht und damit die Entstehung eines Löcherkanals.

### Experimentelle Beispiele

Die Annahme, dass eine H-terminierte Diamantoberfläche in Kombination mit einer Adsorbatschicht eine notwendige und ausreichende Bedingung für die Bildung eines Löcherkanals ist, wird durch verschiedene experimentelle Beobachtungen bestätigt bzw. unterstützt.

Wird die leitfähige Diamantschicht im Vakuum bei Temperaturen bis zu rund 700 °C getempert, reduziert sich die Leitfähigkeit um bis zu 5 Größenordnungen. Sie wird nach einer erneuten Exposition an Luft wiederhergestellt, da beim Tempern im Vakuum unter diesen Bedingungen die C-H-Bindungen an der Oberfläche stabil bleiben [109]. Folglich induziert eine atmosphärische Adsorbatschicht die Bildung des Löcherkanals. Eine Temperung bei noch höheren Temperaturen führt zu einem irreversiblen Verschwinden der Leitfähigkeit, weil bei diesem Prozess Wasserstoff desorbiert.

Eine Temperung an Luft bei Temperaturen oberhalb von 200 °C führt ebenfalls zu einem irreversiblen Verschwinden der Leitfähigkeit [110]. Der Grund liegt in der Oxidation der Diamantoberfläche durch Reaktion mit Luftsauerstoff.

Die Leitfähigkeit ist vom pH-Wert der aufgetragenen ionischen Lösung (Elektrolyt) abhängig. Mit abnehmendem pH-Wert und somit größerem negativen chemischen Potential  $\mu_a$  (Nernst'sches Gesetz) nimmt die Leitfähigkeit zu [99, 101, 111]. Durch geeignete Wahl eines Elektrolyten mit einem definierten pH-Wert ist es möglich, die elektrischen Eigenschaften von Diamant zwischen isolierend und metallisch leitend einzustellen. Eine gute Zusammenfassung über chemische Potentiale einer Adsorbatschicht relativ zum H-teminierten Diamant sind in [99, 101] zu finden.

### **Eigenschaften des zweidimensionalen Löcherkanals**

Bei Raumtemperatur beträgt die Flächendichte der Löcher im zweidimensionalen Kanal zwischen  $10^{11}$  und  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Sie ändert sich nicht wesentlich mit der Temperatur, z.B. in einem Bereich zwischen 100 und 400 K ändert sie sich typischerweise um weniger als eine Größenordnung [99, 101, 108].

Die Mobilität der Löcher liegt im oben genannten Bereich der Flächendichte zwischen  $350$  und  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , und die Oberflächenleitfähigkeit beträgt typischerweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-6} \text{ A/V}$  [99, 108]. Die Mobilität der Löcher im zweidimensionalen Kanal an der Oberfläche ist viel geringer als im Volumenkristall einer p-dotierten Schicht, wo sie bis zu  $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  betragen kann [112]. Die Bewegung der freien Ladungsträger wird durch Rauheit, Defekte sowie negative Ladungen an der Oberfläche gehemmt. Auch zeigt sie ein für ein Halbleiter typisches Verhalten bei Variation der Temperatur, d.h. bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur ist sie maximal und nimmt mit zunehmender und abnehmender Temperatur ab. Bei geringeren Temperaturen spielt die Streuung an ionisierten Störstellen (Ionen in der Helmholtz-Schicht) und bei höheren Temperaturen die Streuung an Phononen eine dominierende Rolle [99].

Es ist offensichtlich, dass sich die Werte für die Mobilität und insbesondere die Flächendichte der Löcher über einen sehr großen Bereich erstrecken. Dies ist auf die Anwendung unterschiedlicher Parameter und Techniken für den Prozess der Wasserstoff-Terminierung, sowie auf die Oberflächenbeschaffenheit von Diamant zurückzuführen.

Nebel et al. [97–99] konnten durch eine numerische Lösung der Schrödinger- und Poisson-Gleichung zeigen, dass die Zustandsdichteverteilung für unbesetzte Valenzbandzustände an der Oberfläche eines H-terminierten Diamanten zweidimensional ist. Aus diesen Berechnungen geht auch hervor, dass der Löcherkanal sich über eine Tiefe von ca. 1 – 4 nm unterhalb der Diamantoberfläche erstreckt und die de Broglie Wellenlänge der Löcher bei Raumtemperatur 10 nm beträgt. Dadurch erhält dieser Löcherkanal einen zweidimensionalen Charakter.

In Tab. 5.1 sind die wichtigsten Eigenschaften der Löcher im zweidimensionalen Kanal unterhalb einer H-terminierten Diamantoberfläche zusammengefasst.

**Tabelle 5.1.:** Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der Löcher im zweidimensionalen Kanal unterhalb einer H-terminierten Diamantoberfläche. Die Literaturwerte erstrecken sich über einen großen Bereich, weil unterschiedliche Parameter und Techniken für den Prozess der Wasserstoff-Terminierung verwendet werden, und weil die Oberflächenbeschaffenheit von Diamant eine Rolle spielt.

Parameter	Wert	Quelle
Flächendichte $h_{\square}$	$10^{11} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[97, 99, 101]
Leitfähigkeit $\rho_h$	$10^{-4} - 10^{-6} \text{ A/V}$	[97, 99, 101]
Mobilität $\mu_h$	$50 - 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	[99]
Tiefe $z$	1 – 4 nm	[97–99]

## 5.2. H-Terminierung der Diamantoberfläche

Die H-Terminierung der Diamantoberfläche erfolgt durch Exposition des Diamanten an reinem Wasserstoff-Plasma im MWPECVD-Reaktor. Typische Prozessparameter sind 2 kW Mikrowellenleistung bei einem Druck von 200 mbar in der Reaktorkammer. Da Wasserstoff-Radikale sehr reaktiv sind, d.h. mit Kohlenstoffatomen an der Diamantoberfläche nach kurzer Zeit Bindungen eingehen, ist der Terminierungsprozess innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Eine zu lange Exposition der Diamantoberfläche an Wasserstoff-Plasma birgt die Gefahr des Wegätzens der oberflächennah implantierten NV-Schicht. Um sicher zu gehen, ist aus diesem Grund vor dem eigentlichen Terminierungsprozess eine Bestimmung der Ätzrate bei identischen Prozessbedingungen an einer Testprobe unerlässlich.

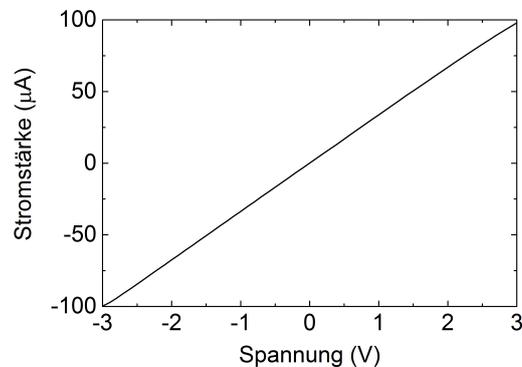
### 5.3. Charakterisierung

Es ist bekannt, dass sich bei der H-Terminierung Ablagerungen von Kohlenwasserstoffen auf der Diamantoberfläche mit einer Dicke von 1 nm bilden können [103]. Messungen der Elektronenaffinität einer H-terminierten Diamantoberfläche direkt nach dem Terminierungsprozess ergeben, dass die Werte für  $\chi$  lediglich im Bereich von  $-0,6$  eV bis  $-1$  eV liegen [103]. Nach dem Entfernen dieser Schicht (beispielsweise mechanisch mit einer AFM-Spitze im Kontaktmodus oder durch mildes Tempern bei  $T = 400$  °C im Vakuum) zeigt die Oberfläche eine niedrigere Elektronenaffinität von  $-1,3$  eV [103]. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die Ablagerungen nach dem Terminierungsprozess mechanisch mit einem Wattestäbchen und Aceton entfernt.

#### Ultrareiner und H-terminierter Diamant

Eine elektrische Charakterisierung erfolgte zunächst auf einem ultrareinen und H-terminierten Diamanten, d.h. ohne oberflächennahe NV-Zentren.

Ein Vergleich der Strom-Spannungs-Charakteristik vor und nach dem mechanischen Entfernen der Kohlenwasserstoffschicht auf der Diamantoberfläche zeigt, dass eine Reinigung zu einer Zunahme der Stromstärke um 3 Größenordnungen sowie zu einer verbesserten Linearität der Kennlinie führt. Diese Beobachtung stützt die These, dass sich durch die Freilegung der Diamantoberfläche (Entfernen der Kohlenwasserstoffschicht) eine niedrigere Elektronenaffinität und damit eine Erhöhung der Flächendichte im Löcherkanal einstellt. Abb. 5.7 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik der H-terminierten Diamantoberfläche nach der Reinigung.

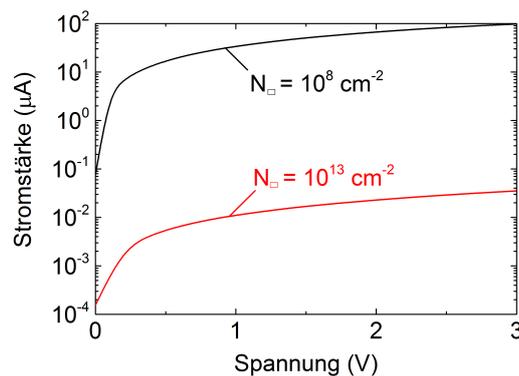


**Abbildung 5.7.:** *Strom-Spannungs-Charakteristik eines H-terminierten Diamanten nach dem mechanischen Entfernen der Kohlenwasserstoffschicht auf der Diamantoberfläche.*

Eine Hall-Messung in der Van-der-Pauw-Konfiguration mit aufgebracht Goldkontakten auf der Oberfläche ergab eine Flächendichte und Mobilität der Löcher von  $h_{\square} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und  $\mu_h \approx 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

### H-terminierter Diamant mit implantierten NV-Zentren

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse einer elektrischen Charakterisierung von Diamantschichten mit oberflächennah implantiertem Stickstoff unterschiedlicher Dichten ( $N_{\square} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) zeigt, dass die Flächendichte des implantierten Stickstoffs bzw. der erzeugten NV-Zentren einen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat. Wie in Abb. 5.8 zu sehen ist, kann im Falle einer geringen Stickstoffdichte kein Einfluss auf die Leitfähigkeit beobachtet werden, wohingegen bei einer höheren Flächendichte die elektrische Leitfähigkeit deutlich abnimmt. Auf Hall-Messungen wurde hier verzichtet, da ein nass-chemisches Entfernen der Metallkontakte nach der Hall-Charakterisierung die H-Terminierung zerstört hätte.

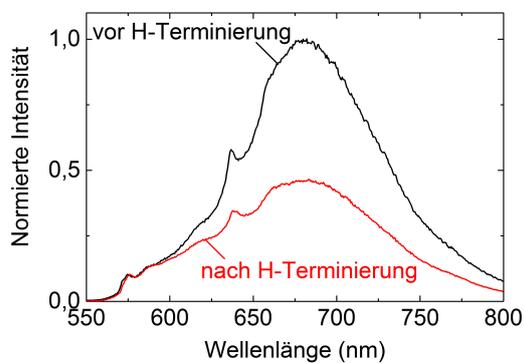
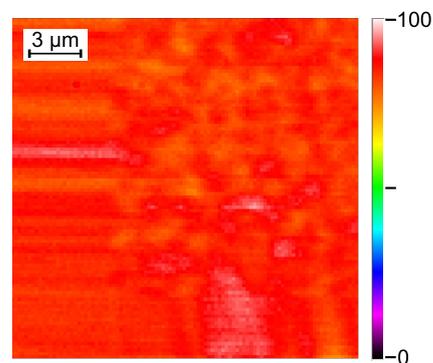
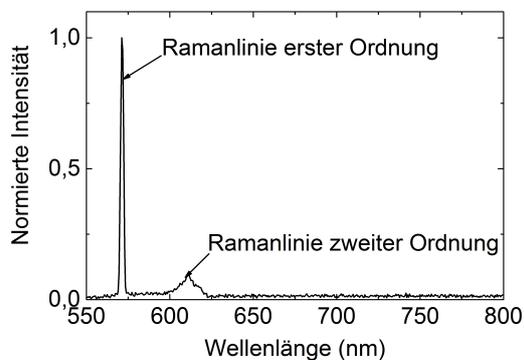
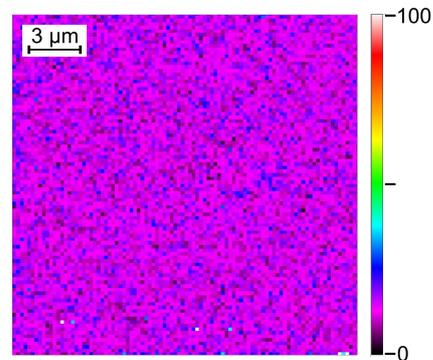


**Abbildung 5.8.:** Vergleich der Strom-Spannungs-Charakteristik von H-terminierten Diamantschichten, in die Stickstoff 8 nm unterhalb der Oberfläche mit einer Flächendichte von  $N_{\square} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$  implantiert wurden. Die hohe Flächendichte des oberflächennah implantierten Stickstoffs führt zu einer Reduktion der Leitfähigkeit.

Eine weitere Gegenüberstellung einer PL-Charakterisierung der NV-Emission beim O- und H-terminierten Diamanten mit implantiertem Stickstoff zeigt folgendes Ergebnis:

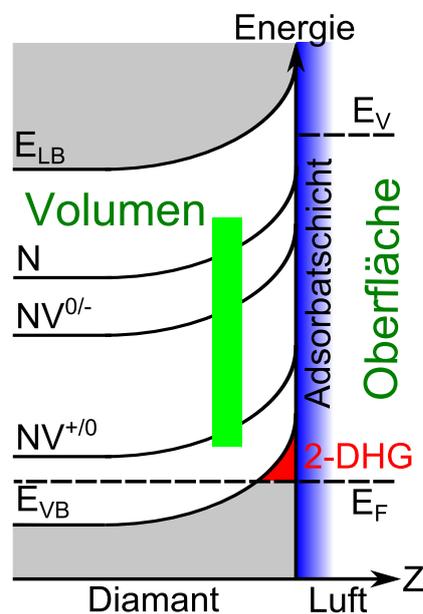
Nach der H-Terminierung ist bei einer hohen NV-Dichte ( $NV_{\square} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) im Spektrum eine Verringerung der Gesamtintensität sowie eine Zunahme der  $NV^0$ -Emission relativ zur  $NV^-$ -Emission zu beobachten. Eine Analyse der NV-Emission durch Anpassung einer gewichteten Superposition der Spektren reiner  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emission [26] an das gemessene Spektrum ergab, dass rund 80 % der gesamten spektralen Emission von  $NV^-$ -Zentren und 20 % von  $NV^0$ -Zentren stammen. Im Vergleich zur O-terminierten Diamantoberfläche hat das  $NV^0$ - zu  $NV^-$ -Verhältnis zugenommen (Verhältnis 90 % zu 10 %). Auch die PL-Intensitätskarte zeigt, dass die Gesamtintensität um die Hälfte abgesunken ist. Bei einer geringen NV-Dichte ( $NV_{\square} \approx 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) hingegen verschwindet die Photolumineszenz der einzelnen Zentren vollständig. Das Spektrum zeigt klar nur Raman-Linien erster und zweiter Ordnung und keine NV-Emission. In der Intensitätskarte sieht man nur den Lumineszenzuntergrund der Diamantoberfläche. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der PL-Charakterisierung der NV-Emission findet sich in Abb. 5.9.

Die Änderung in der Leitfähigkeit der Diamantoberfläche und der Emissionsintensität der NV-Zentren ist auf eine Wechselwirkung zwischen den Löchern im zweidimensionalen Kanal und den Elektronen bei den NV-Zentren bzw. Stickstoffatomen zurückzuführen. Durch diese Ladungsträger-Rekombination kann zum einen die Flächendichte der Löcher abnehmen und zum anderen durch Entladung eine Umverteilung des Ladungszustandes der NV-Zentren (Verschiebung zu positiveren Ladungszuständen) stattfinden. Wegen der großen energetischen Abstände der Ladungsübergangsniveaus  $NV^{0/-}$  und  $NV^{+/0}$  relativ zur Valenzbandkante kann eine thermische Reaktivierung der Löcher ausgeschlossen werden. Die Stärke einer Änderung der elektrischen und optischen Eigenschaften der Diamantoberfläche bzw. der NV-Zentren hängt von den relativen Flächendichten der Löcher und des implantierten Stickstoffs ab.

(a)  $N_{\square} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (b)  $N_{\square} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (c)  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$ (d)  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 

**Abbildung 5.9.:** Eine PL-Charakterisierung der NV-Emission zeigt, dass nach einer H-Terminierung (a) beim NV-Ensemble die Gesamtintensität der NV-Emission abnimmt und eine relative Verschiebung zur  $NV^0$ -Emission zu beobachten ist bzw. (c) bei NV-Einzelzentren die NV-Emission komplett verschwindet. Die Verringerung bzw. das Verschwinden der NV-Intensität spiegelt sich in den Intensitätskarten in (b) und (d) wider.

Die Änderung der NV-Emission nach der H-Terminierung kann mit der aufwärts gerichteten Bandverbiegung und der damit einhergehenden Verschiebung des Fermi-Niveaus relativ zu den Ladungsübergangsniveaus erklärt werden. Die schematische Darstellung in Abb. 5.10 zeigt, dass beispielsweise für den Fall geringer NV-Dichten das Fermi-Niveau im implantierten Bereich unterhalb der beiden Ladungsübergangsniveaus liegt. In diesem Fall sind alle NV-Zentren im optisch inaktiven Zustand ( $NV^+$ ). Bei hohen NV-Dichten ist die Bandverbiegung viel stärker und das Fermi-Niveau schneidet in einer geringeren Tiefe mit den Ladungsübergangsniveaus, so dass ein Teil der NV-Zentren mit Elektronen besetzt und optisch aktiv sind.



**Abbildung 5.10.:** Schematische Darstellung des Banddiagramms einer H-terminierten Diamantoberfläche mit den NV-Ladungsübergangsniveaus  $NV^{+0}$  und  $NV^{0/-}$ . Der exakte energetische Verlauf der Bandstruktur für eine Dosis des implantierten Stickstoffs von  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$  wird in Kapitel 8 gezeigt.  $E_V$  ist das Vakuumniveau,  $\chi$  die Elektronenaffinität,  $E_{VB}$  bzw.  $E_{LB}$  die Valenzbandkante bzw. Leitungsbandkante,  $E_F$  das Fermi-Niveau,  $\mu_a$  das chemische Potential der atmosphärischen Adsorbatschicht auf der Diamantoberfläche sowie 2DHG der zweidimensionale Löcherkanal. Im implantierten Bereich (grüner Bereich) liegt das Fermi-Niveau unterhalb der beiden Ladungsübergangsniveaus. Diese NV-Zentren sind nicht mit Elektronen besetzt (optisch inaktiver  $NV^+$ -Zustand).

## 5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Modell der Transferdotierung vorgestellt, das die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche erklärt.

Wegen der polaren C-H-Bindung hat eine H-terminierte Diamantoberfläche eine negative Elektronenaffinität von  $\chi \approx -1,3 \text{ eV}$ . Dies ist einzigartig unter allen Halbleitern, weil es unter Standardbedingungen der Atmosphäre oder bei einem pH-Wert einer ionischen Lösung zwischen 0 und 14 ein Elektronentransfer aus dem Valenzband im Diamant in die Adsorbatschicht ermöglicht, wodurch direkt unterhalb der Diamantoberfläche ein zweidimensionaler Löcherkanal entsteht. Im Gleichgewichtszustand ist das Fermi-Niveau an der Oberfläche in einem Bereich von ca.  $\pm 100 \text{ meV}$  relativ zur Valenzbandkante fixiert.

Anhand dieses Modells ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Flächendichte der Löcher im zweidimensionalen Kanal und damit die Leitfähigkeit der H-terminierten Diamantoberfläche zu variieren. Zum einen kann bei einem festen pH-Wert der Adsorbatschicht die Elektronenaffinität durch eine schrittweise partielle Oxidation über einen Bereich von 3 eV zwischen den Extremwerten  $\chi = -1,3 \text{ eV}$  und  $\chi = +1,7 \text{ eV}$  eingestellt werden. Zum anderen kann der pH-Wert der Adsorbatschicht zwischen 0 und 14 variiert werden.

Zu dem oben beschriebenen Modell der Transferdotierung kann auch ein anderer Erklärungsansatz herangezogen werden. Dieser besagt, dass negativ geladene Moleküle oder Atome an der Diamantoberfläche adsorbieren und eine Bandverbiegung nach oben und damit die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche induzieren, ohne dass Elektronen aus dem Valenzband im Diamant in die Adsorbatschicht tunneln. Wegen der polaren C-H-Bindung ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass negativ geladene Atome oder Moleküle an der Diamantoberfläche adsorbieren, weil partiell positiv geladene Wasserstoffatome die entgegengesetzt geladenen Teilchen elektrostatisch anziehen.

Festhalten kann man auf jeden Fall, dass in beiden Modellen Adsorbate für die Entstehung eines zweidimensionalen Löcherkanals an der Diamantoberfläche eine entscheidende Rolle spielen, sei es als Akzeptoren für Valenzbandelektronen oder als negativ geladene Teilchen.

Bei Raumtemperatur liegt für Löcher im zweidimensionalen Kanal eine Flächendichte zwischen  $10^{11}$  und  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , eine Mobilität zwischen  $350$  und  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und eine Oberflächenleitfähigkeit zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-6} \text{ A/V}$  vor [99, 108]. Die Mobilität der Löcher im zweidimensionalen Kanal an der Oberfläche ist viel geringer als im Volumenkristall einer p-dotierten Schicht, die bis zu  $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  betragen kann [112]. Die Bewegung der freien Ladungsträger wird durch Rauheit, Defekte sowie negative Ladungen an der Oberfläche gehemmt.

Der Löcherkanal erstreckt sich über einen Tiefenbereich von mehreren Nanometern, so dass die Verteilung der Zustandsdichte für Löcher im Valenzband senkrecht zur Diamantoberfläche zweidimensional ist. Deshalb weist der Kanal zweidimensionale Eigenschaften auf.

Für die Herstellung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant, die im folgenden Kapitel behandelt wird, wurden die mit Stickstoff implantierten Diamanten durch Exposition an reinem Wasserstoff-Plasma in einem MWPECVD-Reaktor H-terminiert. Nach dem Terminierungsprozess wurden die Ergebnisse der elektrischen und optischen Charakterisierung von Diamantschichten mit unterschiedlichen Flächendichten an Stickstoff ( $N_{\square} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) miteinander verglichen. Die Flächendichte des implantierten Stickstoffs bzw. der erzeugten NV-Zentren hat einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Während im Fall der geringen Stickstoffdichte kein Einfluss auf die Leitfähigkeit beobachtet werden kann, nimmt bei der höheren Flächendichte die elektrische Leitfähigkeit deutlich ab. Bei einer hohen NV-Dichte ist im PL-Spektrum eine Verringerung der Gesamtintensität sowie eine Zunahme der  $\text{NV}^0$ -Emission relativ zur  $\text{NV}^-$ -Emission zu beobachten. Bei einer geringen NV-Dichte hingegen verschwindet die Photolumineszenz der einzelnen Zentren vollständig, d.h. alle sind im optisch inaktiven  $\text{NV}^+$ -Zustand. Die Leitfähigkeit der Diamantoberfläche und die Emissionseigenschaften der NV-Zentren ist auf eine Wechselwirkung zwischen den Löchern im zweidimensionalen Kanal und den Elektronen bei den NV-Zentren bzw. Stickstoffatomen zurückzuführen.

Als Nächstes wird auf die Realisierung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode auf einer H-terminierten Diamantoberfläche sowie auf ihre theoretischen und experimentell ermittelten Eigenschaften eingegangen. Dies ist der letzte Schritt hin zum experimentellen Teil dieser Arbeit - die aktive und hochfrequente Manipulation des Ladungszustandes von NV-Zentren - der in den sich daran anschließenden Kapiteln vorgestellt wird.

# 6. 2D-Schottky-Diode aus Diamant

## Übersicht

In diesem Kapitel wird auf die Realisierung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode auf einer H-terminierten Diamantoberfläche und auf ihre theoretischen und experimentell ermittelten Eigenschaften eingegangen.

Die beschriebenen theoretischen Betrachtungen zum zweidimensionalen Schottky-Übergang wurden den Veröffentlichungen von Gelmont et al. [94] und Petrosyan et al. [113] entnommen. In ihren Publikationen betrachten sie einen Schottky-Übergang zwischen einem zweidimensionalen Elektronengas und einem dreidimensionalen p-dotierten Halbleiter-Kontakt. Die daraus abgeleiteten Ergebnisse lassen sich qualitativ auf den zweidimensionalen Schottky-Übergang auf einer H-terminierten Diamantoberfläche übertragen. Eine quantitative Vorhersage der Eigenschaften ist mit ihrer Theorie aus zwei Gründen nicht möglich. Zum einen basieren die Berechnungen auf genäherten analytischen Lösungen der Poisson-Gleichung, und zum anderen wurde in ihrem Diodenmodell das zweidimensionale Elektronengas durch eine deltaartige n-Dotierung induziert, so dass sich daraus eine andere Potentialverteilung bzw. Bandstruktur ergibt.

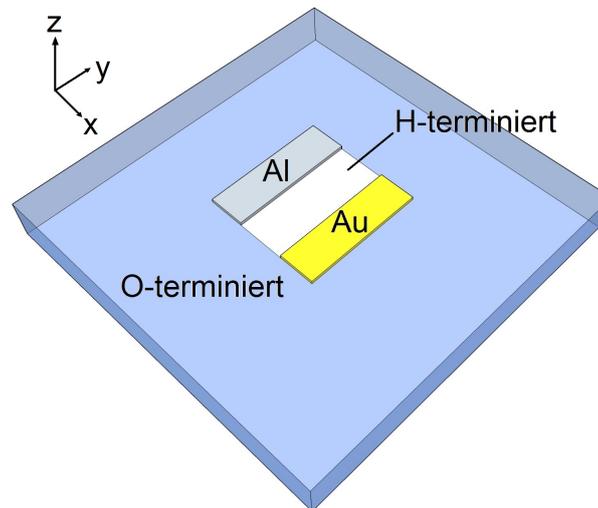
In Kapitel 8 werden die Eigenschaften der zweidimensionalen Schottky-Diode aus Diamant durch elektrische Charakterisierungen bzw. numerische Simulationen quantitativ ermittelt.

## 6.1. Die Schottky-Diode und ihre Eigenschaften

Eine zweidimensionale Schottky-Diode aus Diamant besteht aus einem Aluminium-Kontakt (Schottky-Kontakt) und einem Gold-Kontakt (Ohmscher-Kontakt) auf einer H-terminierten Diamantoberfläche. Diese wurden mittels Fotolithographie in Kombination mit thermischer Evaporation von Metallen auf die Diamantoberfläche aufgebracht. Die Größe der Kontakte betragen  $1 \times 0,3 \text{ mm}^2$  mit einem Abstand von  $400 \mu\text{m}$  zueinander. Da weder Aluminium noch Gold eine gute Haftung auf einer H-terminierten Diamantoberfläche aufweisen, muss zunächst eine Haftschiicht aus Titan (Ti) und Platin (Pt) auf die Diamantoberfläche mit einer Dicke von je 50 nm aufgebracht werden. Die darüber liegende Schicht aus Aluminium bzw. Gold überdeckt die Haftschiichten so, dass diese in Kontakt mit der H-terminierten Diamantoberfläche sind.

Um einen definierten leitfähigen Kanal zwischen den Kontakten zu erhalten, wurde die Diamantoberfläche außerhalb dieses Bereichs mittels einer Exposition an Sauerstoff-Plasma O-terminiert.

Die Diode, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und für Experimente der aktiven und hochfrequenten Manipulation von NV-Zentren genutzt wurde, ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt.



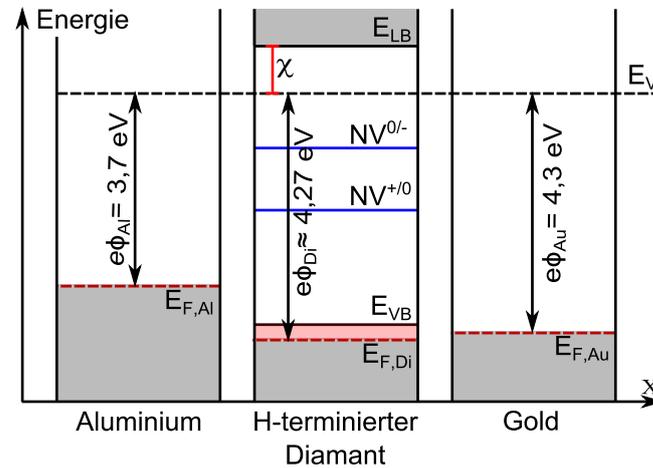
**Abbildung 6.1.:** Die zweidimensionale Schottky-Diode aus Diamant, bestehend aus einem Aluminium-Kontakt (Schottky-Kontakt, grau) und einem Gold-Kontakt (Ohmscher-Kontakt, gelb) auf einer H-terminierten Diamantoberfläche (weißer Bereich). Außerhalb des Bereichs der Diodenstruktur ist die Diamantoberfläche durch eine Exposition an Sauerstoff-Plasma O-terminiert (blauer Bereich).

Die Eigenschaften der Metall-Kontakte auf einer H-terminierten Diamantoberfläche können mit Hilfe von Bandschemata der Aluminium- und Gold-Kontakte sowie des Diamanten erklärt werden (schematisch in Abb. 6.2 dargestellt). Die Bandstrukturen sind hierbei parallel zur Diamantoberfläche, d.h. nach Abb. 6.1 in x-Richtung dargestellt.

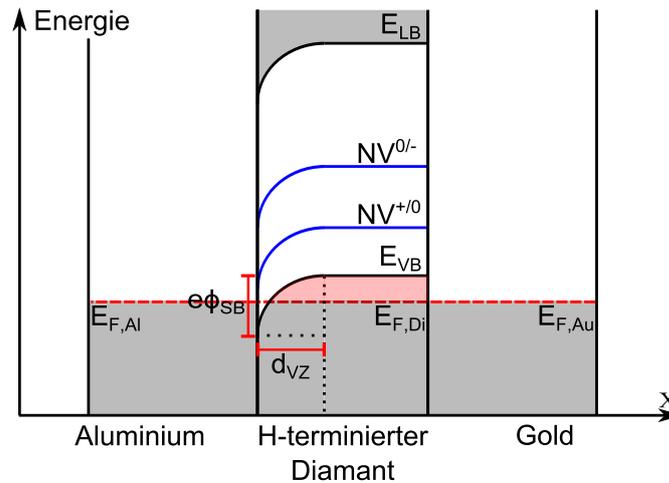
Eine H-terminierte Diamantoberfläche hat eine negative Elektronenaffinität von  $\chi = -1,3$  eV. Deshalb liegt die Valenzbandkante 4,17 eV unterhalb des Vakuumniveaus. Die Austrittsarbeit  $e\phi$  beträgt bei Aluminium 3,7 eV und bei Gold 4,3 eV [99]. Somit liegt das Fermi-Niveau von Aluminium oberhalb und das von Gold unterhalb der Valenzbandkante von Diamant (Abb. 6.2(a)). Werden diese Metalle auf die Diamantoberfläche aufgebracht, wird (im Gegensatz zum Übergang Gold-Diamant) am Übergang Aluminium-Diamant durch den Ausgleich des Fermi-Niveaus eine abwärtsgerichtete Bandverbiegung des Valenzbandes und des Leitungsbandes induziert. Hierdurch bildet sich eine Schottky-Barriere sowie eine Verarmungszone für Löcher im zweidimensionalen Kanal aus (Abb. 6.2(b)).

## 6.1 Die Schottky-Diode und ihre Eigenschaften

Aus der Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Aluminium (3,7 eV) und der Lage des Fermi-Niveaus von Diamant (4,27 eV unterhalb des Vakuum-Niveaus) ergibt sich eine Schottky-Barriere  $e\phi_{SB}$  von 570 meV [99]. Auf einer H-terminierten Diamantoberfläche ist Gold aufgrund der großen Austrittsarbeit ein Ohmscher Kontakt mit einem Kontaktwiderstand kleiner als  $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$  [108].



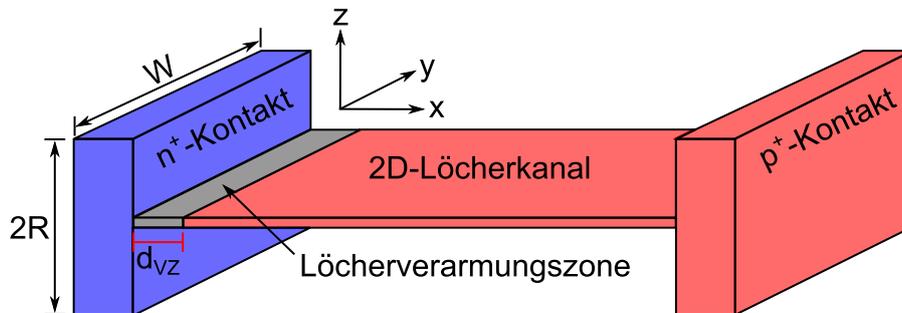
(a) ohne Kontakt



(b) mit Kontakt

**Abbildung 6.2.:** Schema der planaren Bandstruktur ( $x$ -Richtung, siehe Abb. 6.1) von Aluminium, H-terminiertem Diamant und Gold (a) ohne Kontakt und (b) mit Kontakt. Wegen des Unterschiedes in der Austrittsarbeit  $e\phi$  von Aluminium und H-terminierter Diamantoberfläche bildet sich am Übergang Aluminium-Diamant eine Schottky-Barriere  $e\phi_{SB}$  und eine Löcherverarmungszone der Breite  $d_{VZ}$  aus. Die Höhe der Schottky-Barriere beträgt für einen undotierten einkristallinen Diamanten 570 meV [99]. Der Übergang Gold-Diamant ist ohmscher Natur.

Betrachten wir nun ein vereinfachtes Modell nach Gelmont et al. [94], bestehend aus einem dreidimensionalen, hochdotierten  $n^+$ -Kontakt (Schottky-Kontakt), einem zweidimensionalen Löcherkanal und einem ebenfalls dreidimensionalen, hochdotierten  $p^+$ -Kontakt (Ohmscher-Kontakt). Diese Konfiguration ist schematisch in Abb. 6.3 dargestellt, wobei der  $n^+$ - bzw. der  $p^+$ -Kontakt stellvertretend für den Aluminium- bzw. Gold-Kontakt einer zweidimensionalen Diamantdiode steht.



**Abbildung 6.3.:** Vereinfachtes Modell einer planaren Schottky Diode, die von Gelmont et al. [94] übernommen wurde. Es besteht aus einem dreidimensionalen, hochdotierten  $n^+$ -Kontakt (Schottky-Kontakt), einem zweidimensionalen Löcherkanal und einem dreidimensionalen, hochdotierten  $p^+$ -Kontakt (Ohmscher-Kontakt). Eingezeichnet sind die Breite  $W$  und Dicke  $2R$  der Kontakte sowie die Breite  $d_{vz}$  der Löcherverarmungszone.

Im Allgemeinen hängen die Eigenschaften eines Überganges zwischen einem zweidimensionalen Ladungsträgerkanal und einem dreidimensionalen Kontakt davon ab, wie der zweidimensionale Kanal induziert wird. Die Induzierung kann entweder durch ein Gate-Kontakt wie bei einem Feldeffekt-Transistor oder durch eine delta-artige Dotierung von Donatoren/Akzeptoren in einen Halbleiter erfolgen. Daraus ergeben sich unterschiedliche Potentialverteilungen bzw. Bandstrukturen, die zu quantitativ unterschiedlichen, aber qualitativ gleichen Eigenschaften führen [94].

Im vereinfachten Modell von Gelmont wird der zweidimensionale Löcherkanal durch eine delta-artige p-Dotierung erzeugt. Bei einem H-terminierten Diamanten wird der zweidimensionale Löcherkanal durch die polare C-H-Bindung in Kombination mit einer atmosphärischen Adsorbatschicht bzw. mit negativen Ionen auf der Oberfläche induziert, was vom Prinzip her einem Gate-Kontakt entspricht.

### Breite der Löcherverarmungszone

Die Breite der Löcherverarmungszone hängt zum einen von der Flächendichte der Löcher im Kanal und zum anderen von der Diodenspannung ab. Sie vergrößert sich mit abnehmender Flächendichte bzw. mit zunehmender Sperrspannung. Wird die Diode in Durchlassrichtung betrieben, so verschwindet die Löcherverarmungszone bei einer Spannung oberhalb der Diffusionsspannung komplett.

Die analytische Lösung von Petrosyan et al. [113] für die Breite  $d_{VZ}$  der Löcher-  
verarmungszone lautet:

$$\boxed{d_{VZ} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\pi e} \cdot \frac{V_{bi} + V}{h_{\square}} \quad \text{zweidimensionaler Löcherkanal}} \quad (6.1)$$

$$\boxed{d_{VZ} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\pi e} \cdot \frac{\sqrt{V_{bi} + V}}{h_{\square}} \quad \text{dreidimensionaler Löcherkanal}} \quad (6.2)$$

wobei  $\epsilon_0 \epsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante von Diamant,  $e$  die Elementarladung,  $V_{bi}$  die Diffusionsspannung,  $V$  die externe Spannung sowie  $h_{\square}$  die Flächendichte der Löcher im Kanal ist. Die Diffusionsspannung ergibt sich aus der Höhe der Schottky-Barriere der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant, die 570 mV beträgt. Die theoretische Breite der Löcher-  
verarmungszone im zweidimensionalen Fall beträgt bei Abwesenheit einer externen Spannung:

$$d_{VZ}(h_{\square} = 10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}, V_{bi} = 570 \text{ mV}) \approx 30 - 0,3 \text{ nm}.$$

Am Schottky-Übergang muss die Gesamtladung, d.h. die negative Ladung am  $n^+$ -Kontakt zusammen mit der positiven Ladung in der Raumladungszone die Bedingung der elektrischen Neutralität erfüllen. Deswegen nimmt die Breite der Löcher-  
verarmungszone bei Abwesenheit einer externen Spannung mit zunehmender Flächendichte der Löcher ab.

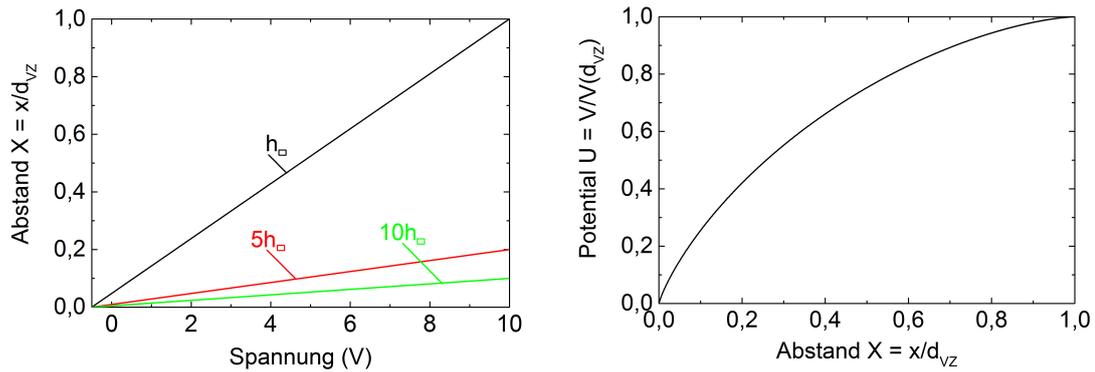
In Abb. 6.4(a) ist die Variation der Breite der Löcher-  
verarmungszone in Abhängigkeit von der Diodenspannung für verschiedene Flächendichten der Löcher gezeigt. Es ist sofort ersichtlich, dass mit zunehmender Dichte der Ladungsträger im zweidimensionalen Kanal die Modulation der Breite abnimmt.

### Verlauf des Potentials in der Löcher- verarmungszone

Die gesamte an der Diode angelegte Spannung fällt innerhalb der Löcher-  
verarmungszone der Breite  $d_{VZ}$  ab. Nimmt man das Potential des Schottky-Kontaktes als Nullpunkt, so ergibt sich für den Potentialverlauf in der Verarmungszone folgender Zusammenhang [94]:

$$V(x) = \frac{eh_{\square}}{2\pi\epsilon} \left[ x \cdot \ln \left( \frac{(d_{VZ}^2 - x^2)^{1/2} + d_{VZ}}{d_{VZ} - (d_{VZ}^2 - x^2)^{1/2}} \right) + 2 \cdot d_{VZ} \cdot \sin^{-1} \left( \frac{x}{d_{VZ}} \right) \right], \quad (6.3)$$

wobei  $x$  der Abstand relativ zur Kante des Schottky-Kontaktes ist. Der parabolische Verlauf des Potentials in der Verarmungszone ist in Abb. 6.4(b) und die Variation der Breite der Verarmungszone als Funktion der Diodenspannung bei verschiedenen Flächendichten in Abb. 6.4(a) dargestellt.



**Abbildung 6.4.:** (a) Variation der Breite der Verarmungszone als Funktion der Diodenspannung für verschiedene Flächendichten der Löcher sowie (b) der Verlauf des Potentials in der Verarmungszone. Die Breite in (a) wurde nach der Formel 6.1 berechnet und auf die Flächendichte  $h_{\square}$  normiert. Der Verlauf in (b) wurde nach der Formel 6.3 berechnet und in dimensionslosen Einheiten  $U = V/V(d_{VZ})$  und  $X = x/d_{VZ}$  dargestellt.

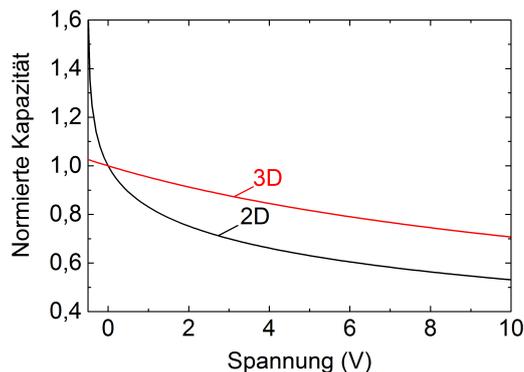
### Kapazität des Schottky-Übergangs

Für die Kapazität eines zwei- und dreidimensionalen Schottky-Übergangs gilt der Zusammenhang [94]:

$$C(V) = \frac{W\epsilon}{\pi} \cdot \ln \left( \frac{(R^2 + d_{VZ}^2)^{1/2} + R}{(R^2 + d_{VZ}^2)^{1/2} - R} \right) \quad \text{2D-Schottky-Übergang} \quad (6.4)$$

$$C(V) = \frac{A}{\sqrt{V_{bi} - V}} \quad \text{3D-Schottky-Übergang} \quad (6.5)$$

wobei  $W$  die Breite,  $R$  die Dicke des Schottky-Kontaktes ist (siehe Abb. 6.3) und  $A$  eine Konstante darstellt. Eine Divergenz der Kapazität in der Raumladungszone für Diodenspannungen nahe der Diffusionsspannung wird durch die Endlichkeit der Dimensionen der zur Kapazitätsanordnung beitragenden Geometrien vermieden [113]. Ein Vergleich der Kapazität eines 2D-Schottky-Übergangs und eines 3D-Schottky-Übergangs zeigt, dass im zweidimensionalen Fall die Kapazität mit der Diodenspannung stärker moduliert werden kann (Abb. 6.5). Hierbei sind die absoluten Werte für die Kapazität viel kleiner als beim dreidimensionalen Schottky-Übergang.



**Abbildung 6.5.:** Vergleich der normierten Kapazität eines zwei- und dreidimensionalen Schottky-Übergangs. Die Diffusionsspannung beträgt in beiden Fällen  $V_{bi} = 0,5\text{ V}$ . Die Kapazität eines zweidimensionalen Schottky-Übergangs kann mit der Diodespannung stärker moduliert werden. Hierbei sind die absoluten Werte für die Kapazität viel kleiner als beim dreidimensionalen Schottky-Übergang.

### Strom-Spannungs-Charakteristik

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer zweidimensionalen Schottky-Diode ist identisch mit der einer dreidimensionalen Schottky-Diode, die auf einer thermionischen Emission von Ladungsträgern über eine Schottky-Barriere basiert [114]:

$$I = I_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{e \cdot V}{nk_B T}\right) - 1 \right] = SAT^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{e \cdot V}{nk_B T}\right) - 1 \right], \quad (6.6)$$

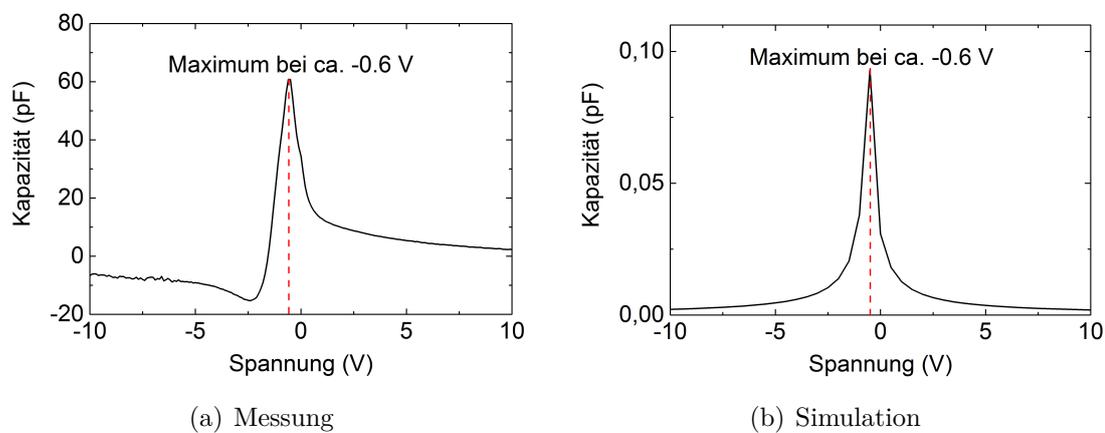
wobei  $I_0$  der Sättigungsstrom in Sperrrichtung,  $e$  die Elementarladung,  $V$  die an der Diode anliegende Spannung,  $n$  der Idealitätsfaktor,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $S$  die Fläche des Schottky-Kontakts,  $A$  die Richardson Konstante und  $e\phi_B$  die Höhe der Schottky-Barriere ist.

## 6.2. Charakterisierung

Garrido et al. [93] untersuchten mittels Kapazitätsmessungen die elektrischen Eigenschaften eines Al-Schottky-Kontaktes auf einer H-terminierten Diamantoberfläche. Die gemessenen Kapazitäten sind zum einen proportional zum Umfang des Schottky-Kontakts (siehe auch Glg. 6.4), zum anderen ist der absolute Wert sehr klein. Für Kontaktgrößen von bis zu  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  liegen sie in der Größenordnung von  $0,1 - 1\text{ pF}$  und die normierte Kapazität beträgt  $10^{-5} - 10^{-4}\text{ pF}/\mu\text{m}$  [93]. Diese Eigenschaften weisen klar auf eine planare Anordnung des Schottky-Kontakts mit dem zweidimensionalen Löcherkanal hin, da bei einem dreidimensionalen Übergang die zu erwartende Kapazität um bis zu zwei Größenordnungen größer wäre [93].

Die Kapazität der im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit hergestellten Schottky-Diode, die bei einer Frequenz von 1 MHz gemessen wurde, liegt in der Größenordnung von  $0,1 - 1 \text{ pF}$  (Abb. 6.6(a)). Bei einer Kantenlänge des Al-Schottky-Kontaktes von 1 mm entspricht dies einer normierten Kapazität von rund  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ pF}/\mu\text{m}$ , was den von Garrido et al. gemessenen Werten entspricht. Das Maximum der Kapazität bei  $-0,6 \text{ V}$  entspricht der Diffusionsspannung der Diode bzw. der Höhe der Schottky-Barriere, die nahe zum Literaturwert von  $0,57 \text{ eV}$  liegt.

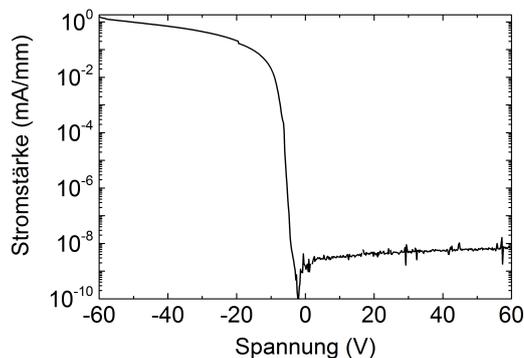
Ein Vergleich mit dem mittels Gleichung 6.4 simulierten Kapazitätsverlauf in Abb. 6.6(b) zeigt eine qualitative Übereinstimmung (Maximum bei  $-0,6 \text{ V}$ ). Wegen der analytischen Näherung der Gleichung 6.4 unterscheiden sie sich um rund eine Größenordnung.



**Abbildung 6.6.:** (a) Die Kapazität des planaren Schottky-Übergangs, gemessen bei einer Frequenz von 1 MHz. Die normierte Kapazität liegt bei rund  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ pF}/\mu\text{m}$ . (b) Mit Gleichung 6.4 simulierter Verlauf der Kapazität, der qualitativ ähnlich zur Messung ist. Der Spannungswert von  $-0,6 \text{ eV}$ , bei dem die Kapazität ein Maximum hat, entspricht der Diffusionsspannung der Diode bzw. der Höhe der Schottky-Barriere.

Tsugawa et al. [115] bestimmten die elektrischen Eigenschaften von Aluminium auf undotiertem, H-terminiertem Diamant mittels I-V-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen. Aluminium hat einen Idealitätsfaktor von  $1,01$  bei Raumtemperatur, was nahezu einem idealen Schottky-Kontakt entspricht. Somit kann die Höhe der Schottky-Barriere mit Hilfe der Theorie der thermionischen Emission berechnet werden. Aus den so genannten Richardson-Plots (Strom in Durchlassrichtung und Sättigungstrom in Sperrichtung bei verschiedenen Temperaturen) ergibt sich eine Höhe der Al-Schottky-Barriere von  $0,59 \text{ eV}$  [115], die mit Literaturwerten ebenfalls gut übereinstimmt [99, 116].

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit hergestellten Schottky-Diode zeigt bei Standardbedingungen sehr gute Schottky-Eigenschaften mit einem Gleichricht-Verhältnis von  $10^8$  bei  $\Delta V = \pm 60 \text{ V}$  (Abb. 6.7). Aus der Extrapolation des geraden Verlaufs im Bereich der Durchlasskennlinie in der halblogarithmischen Darstellung auf die x-Achse kann die Höhe der Schottky-Barriere abgeschätzt werden. Diese beträgt  $0,7 \pm 0,2 \text{ eV}$ , was innerhalb der Unsicherheit mit dem Literaturwert von  $0,57 \text{ eV}$  übereinstimmt [99].



**Abbildung 6.7.:** Die Strom-Spannungs-Charakteristik der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant zeigt bei Standardbedingungen sehr gute Schottky-Eigenschaften mit einem Gleichricht-Verhältnis von  $10^7$ . Die abgeschätzte Höhe der Schottky-Barriere beträgt  $0,7 \pm 0,2 \text{ eV}$ , was innerhalb der Unsicherheit mit dem Literaturwert von  $0,57 \text{ eV}$  übereinstimmt [99].

### 6.3. Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschrieb die Realisierung und die Eigenschaften einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant.

Die Diode besteht aus einem Aluminium-Kontakt (Schottky-Kontakt) und einem Gold-Kontakt (Ohmscher-Kontakt) auf einer H-terminierten Diamantoberfläche, die mittels Fotolithographie in Kombination mit thermischer Evaporation auf die Diamantoberfläche aufgebracht wurden. Um einen definierten leitfähigen Kanal zwischen den Kontakten zu erhalten, wurde außerhalb dieses Bereiches mittels einer Exposition an Sauerstoff-Plasma die Diamantoberfläche O-terminiert.

Wegen der unterschiedlichen Austrittsarbeit von Aluminium ( $3,7 \text{ eV}$ ) und einer H-terminierten Diamantoberfläche ( $4,27 \text{ eV}$ ) bildet sich beim Al-Kontakt eine Schottky-Barriere, deren Höhe  $570 \text{ meV}$  [99] beträgt, sowie eine Verarmungszone für Löcher im zweidimensionalen Kanal aus.

Garrido et al. [93] untersuchten mittels Kapazitätsmessungen die Eigenschaften des Al-Schottky-Kontaktes auf einer H-terminierten Diamantoberfläche. Die Kapazität ist zum einen proportional zum Umfang des Schottky-Kontakts, zum anderen ist

der absolute Wert um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als bei einem dreidimensionalen Schottky-Übergang. Diese Eigenschaften weisen klar auf eine planare Anordnung des Schottky-Kontakts mit dem zweidimensionalen Löcherkanal hin, weil der effektive Querschnitt des Übergangs - welcher sich aus dem Produkt aus der Dicke des 2D-Kanals und der Breite des Metall-Kontaktes zusammensetzt - sehr klein ist.

Tsugawa et al. [115] bestimmten die Strom-Spannungs-Charakteristik von Aluminium auf einem undotierten und H-terminierten Diamant. Aluminium hat einen Idealitätsfaktor von 1,01 bei Raumtemperatur, was nahezu einem idealen Schottky-Kontakt entspricht. Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer zweidimensionalen Schottky-Diode ist demnach identisch mit der einer dreidimensionalen Schottky-Diode, die auf einer thermionischen Emission von Ladungsträgern über eine Schottky-Barriere basiert [114].

An den im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit hergestellten Schottky-Dioden wurden ebenfalls Messungen der Kapazität und der Strom-Spannungs-Charakteristik durchgeführt. Die gemessene normierte Kapazität beträgt  $10^{-4} - 10^{-3}$  pF/ $\mu\text{m}$  und stimmt mit Literaturwerten überein [93]. Das Maximum der Kapazität bei  $-0,6$  V entspricht der Diffusionsspannung der Diode bzw. der Höhe der Schottky-Barriere. Sie liegt nahe am Literaturwert von  $0,57$  eV. Die Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt sehr gute Schottky-Eigenschaften mit einem Gleichricht-Verhältnis von  $10^8$  bei  $\Delta V = \pm 60$  V. Aus der Extrapolation des geraden Verlaufs im Bereich der Durchlasskennlinie in der halblogarithmischen Darstellung auf die x-Achse konnte die Höhe der Schottky-Barriere abgeschätzt werden. Diese beträgt  $0,7 \pm 0,2$  eV und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert von  $0,57$  eV überein [99].

Für die Theorie der zweidimensionalen Schottky-Diode aus Diamant wurde das vereinfachte Modell von Gelmont et al. und Petrosyan et al. [94, 113] betrachtet. Es wurden außerdem die funktionalen Zusammenhänge für die Breite der Löcherverarmungszone, für den Verlauf des Potentials, sowie für die Kapazität in Abhängigkeit von Parametern, wie z.B. Spannung und Flächendichte der Löcher, diskutiert. Diese Zusammenhänge sind genäherte analytische Lösungen der Poisson-Gleichung.

Die Breite der Löcherverarmungszone hängt zum einen von der Flächendichte der Löcher im Kanal und zum anderen von der Diodenspannung ab. Beispielsweise vergrößert sie sich mit abnehmender Flächendichte bzw. mit zunehmender Sperrspannung. Wird die Diode in Durchlassrichtung betrieben, so verschwindet die Löcherverarmungszone bei einer Spannung oberhalb der Diffusionsspannung komplett. Theoretisch beträgt die Breite der Löcherverarmungszone der Schottky-Diode aus Diamant, bei Abwesenheit einer externen Spannung und für eine Flächendichte der Löcher von  $10^{11} - 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ , rund  $30 - 0,3$  nm.

Nun komme ich zum experimentellen Teil der Arbeit, in welchem die Frage der aktiven und schnellen Manipulation von NV-Zentren mit einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant beantwortet wird. Können die für diese Arbeit formulierten Ziele (siehe Kap. 2.2.3) erreicht werden?

# 7. Manipulation von NV-Zentren

## Überblick

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der aktiven Manipulation des Ladungszustandes von NV-Ensembles und eines NV-Einzelzentrums und darüber hinaus das schnelle Schalten eines NV-Einzelzentrums mit der planaren Al-Schottky-Diode aus Diamant vorgestellt. Der Schwerpunkt der Experimente und der im darauffolgenden Kapitel behandelten Simulationen liegt - wegen der besonderen Bedeutung für quantenoptische Anwendungen - auf NV-Einzelzentren.

Die Charakterisierung der NV-Zentren erfolgte mittels  $\mu$ PL-Messungen, so dass durch eine Spektralanalyse der NV-Fluoreszenz eine eindeutige Identifikation der Ladungszustandsverteilung von NV-Ensembles bzw. Ladungszustandes eines NV-Einzelzentrums erfolgen konnte (siehe Kap. 1.2).

## 7.1. Aktive Manipulation von NV-Ensembles

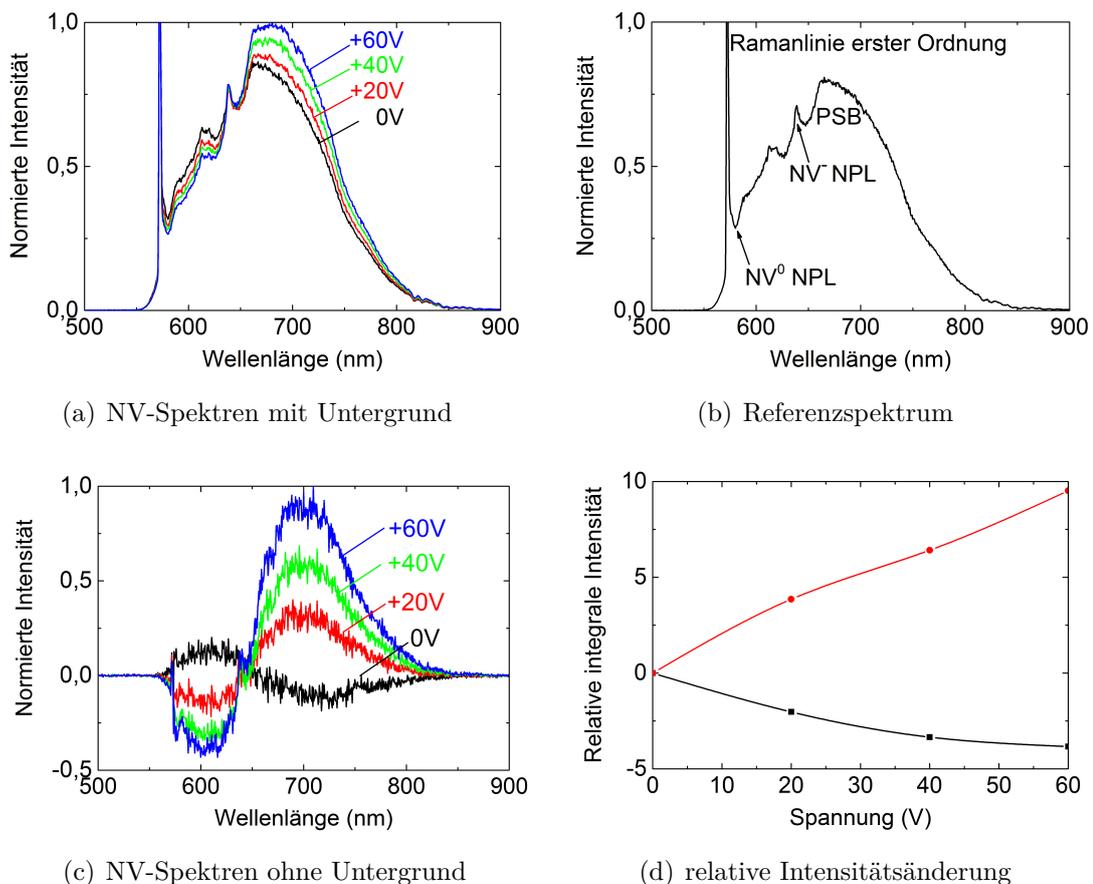
Im ersten Schritt wurde die Möglichkeit einer Änderung der Emissionseigenschaften eines Ensembles von NV-Zentren der Dichte  $NV_{\square} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  durch die am Al-Gate anliegende Spannung demonstriert. Hierfür wurden  $\mu$ PL-Messungen auf der Diamantoberfläche am Rande des Al-Kontaktes, d.h. im Bereich der Löcherverarmungszone durchgeführt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden die Spektren auf die Raman-Linie erster Ordnung normiert. Bei den  $\mu$ PL-Messungen werden im Konfokalvolumen rund 1000 NV-Einzelzentren gleichzeitig detektiert.

In Abb. 7.1(a) sind  $\mu$ PL-Spektren der NV-Emission für verschiedene Spannungen in Sperrrichtung der Diode (0 – 60 V) dargestellt. Mit zunehmender Spannung nimmt die Intensität der  $NV^{-}$ -Emission zu, wohingegen die Intensität der  $NV^0$ -Emission abnimmt.

Um die Abhängigkeit der NV-Emission in der Löcherverarmungszone als Funktion der Diodenspannung genauer zu untersuchen, wurde weit außerhalb der Verarmungszone - rund 100  $\mu\text{m}$  von der Al-Kante entfernt - ein Referenzspektrum aufgenommen (Abb. 7.1(b)). In diesem Bereich wird das Fermi-Niveau nicht von der Diodenspannung beeinflusst, so dass die Emissionseigenschaften der NV-Zentren unverändert bleiben. Nach Abzug des Referenzspektrums erhält man vom PL-Untergrund bereinigte Spektren der NV-Emission als Funktion der Sperrspannung. Sie zeigen sehr deutlich, dass bei einer Erhöhung der Sperrspannung die  $NV^{-}$ -Intensität zunimmt,

bei gleichzeitiger Abnahme der  $NV^0$ -Intensität (Abb. 7.1(c)). Hierbei nimmt die integrale Intensität der  $NV^0$ - bzw.  $NV^-$ -Emission um den Faktor 10 zu bzw. um den Faktor 4 ab (Abb. 7.1(d)).

Die geringere Abnahme der  $NV^0$ -Emission ist darin begründet, dass innerhalb des durch das Konfokalmikroskop detektierten NV-Ensembles (ca. 1000 Einzelzentren) eine Umladung von  $NV^0$ - zu  $NV^-$ -Zentren und von  $NV^+$ - zu  $NV^0$ -Zentren stattfindet. Dies führt zu einer Teilkompensation der  $NV^0$ -Abnahme. Da die Kompensation nicht vollständig erfolgte, kann man von der Annahme ausgehen, dass im Ausgangszustand (bei 0 V) die Anfangspopulation von  $NV^+$  kleiner als von  $NV^0$  ist.



**Abbildung 7.1.:** Mikro-Photolumineszenzspektren der (a) NV-Emission bei unterschiedlicher Sperrspannung, die am Al-Gate anliegen. (b) Referenzspektrum der NV-Emission, das außerhalb der Löcherverarmungszone aufgenommen wurde. (c) Untergrundbereinigte Spektren der NV-Emission in (a). (d) Relative Änderung der integralen Intensität der NV-Emission in (c). Das Ergebnis dieser Messungen zeigt klar eine durch die am Al-Gate anliegenden Sperrspannung induzierte aktive Manipulation der Ladungszustandsverteilung und damit der spektralen Emissionseigenschaften eines NV-Ensembles.

Die aktive Manipulation der Ladungszustandsverteilung und damit der spektralen Emissionseigenschaften eines NV-Ensembles durch die Variation der am Al-Gate anliegenden Sperrspannung ist reproduzierbar. Man beobachtet an verschiedenen Stellen entlang der Kante des Al-Gates die gleiche Änderung der NV-Emission mit der Sperrspannung. Nach dem Ausschalten der externen Spannung erhält man das Ausgangsspektrum der NV-Emission bei 0 V in Abb. 7.1(a). Die Emissionseigenschaften der Zentren außerhalb der Löcherverarmungszone lassen sich hingegen nicht modulieren.

Aufgrund dieser Fakten kann man schlussfolgern, dass das elektrische Feld eine Modulation der Bandstruktur, eine Verschiebung des Fermi-Niveaus relativ zu den NV-Ladungsübergangsniveaus und somit eine Änderung der Ladungszustandsverteilung eines NV-Ensembles induziert.

Es wurde auch untersucht, ob in Durchlassrichtung der planaren Al-Schottky-Diode die Emissionseigenschaften des NV-Ensembles moduliert werden können bzw. eine Elektrolumineszenz (elektrische Anregung des NV-Zentrums zur Photonenemission) induziert werden kann. Beide Effekte konnten nicht beobachtet werden. Dies kann zum einen an der zu kleinen Änderung der Verarmungszone liegen. Denn die Breite der Verarmungszone beträgt bei 0 V schätzungsweise nur mehrere 10 nm, die in Durchlassrichtung verschwindet (siehe Kap. 6.1). Eine Variation der Emissionseigenschaften des NV-Ensembles kann daher nicht mehr ausreichend detektiert werden. Zum anderen verhindert evtl. eine räumliche Separation der NV-Schicht und des Löcherkanals eine effiziente Anregung zur Elektrolumineszenz.

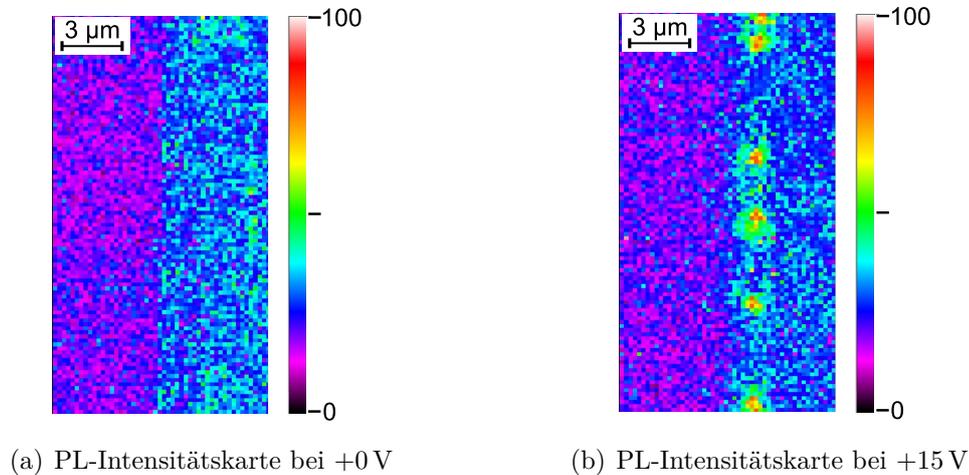
Die erfolgreiche Demonstration einer aktiven Manipulation von NV-Ensembles ist ein erster und wichtiger Schritt hin zur Quantentechnologie - der aktiven Manipulation von NV Einzelzentren - die im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Hierbei wird eine Antwort auf die spannende Frage gegeben, ob alle drei Ladungszustände eines einzelnen NV-Zentrums (d.h.  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$ ) gezielt angesteuert werden können. Dies konnte - nach dem Stand der Technik (siehe Kapitel 2) - mit anderen Technologien bisher nicht realisiert werden.

## 7.2. Aktive Manipulation von NV-Einzelzentren

Im nächsten Schritt wird demonstriert, dass der Ladungszustand und damit die spektrale Emissionseigenschaft eines einzelnen NV-Zentrums durch eine Spannung am Al-Gate aktiv kontrolliert werden kann. Bei der Photolumineszenzmessung wurde für die optische Anregung ein Laser der Wellenlänge 520 nm eingesetzt. Hierdurch wird im Spektrum eine bessere Trennung der Raman-Linie erster Ordnung und der Null-Phononen-Linie der  $NV^0$ -Emission erzielt.

Zuerst wurden für verschiedene Gatespannungen Intensitätskarten der Photolumineszenz entlang der Al-Kante aufgenommen. Wird keine Spannung an die Diode angelegt, so sieht man lediglich einen PL-Untergrund vom Al-Kontakt und der H-terminierten Diamantoberfläche (Abb. 7.2(a)).

Erhöht man die Sperrspannung sukzessive, so treten entlang der Al-Kante ab ca. +15 V einzelne, helle Punkte in einem Bereich von ca.  $1-2\ \mu\text{m}$  auf (Abb. 7.2(b)). Die Photonen-Autokorrelation zweiter Ordnung eines fluoreszierenden Zentrums zeigt Eigenschaften eines Einzelphotonenemitters wie in Abb. 4.10(c) in Kapitel 4.



**Abbildung 7.2.:** Intensitätskarten der Photolumineszenz entlang der Kante des Al-Schottky-Kontaktes. (a) Wird keine Spannung an die Diode angelegt, so sieht man lediglich einen PL-Untergrund vom Al-Kontakt (links) und der H-terminierten Diamantoberfläche (rechts). (b) Bei Sperrspannungen größer als ca. +15 V tritt am Rande des Al-Kontaktes die Lumineszenz einzelner NV-Zentren auf.

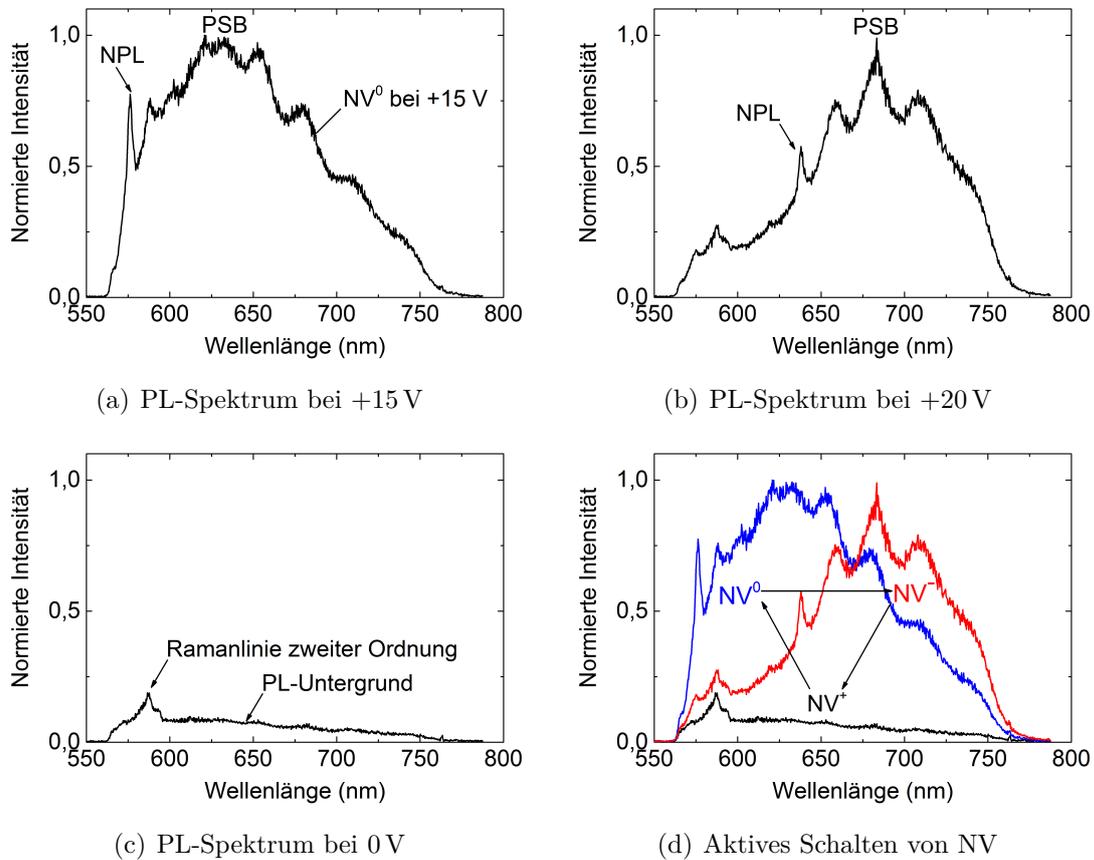
Die Untersuchung der spektralen Eigenschaften der NV-Emission eines Einzelzentrums als Funktion der Sperrspannung zeigt klar eine aktiv induzierte Variation der Emissionseigenschaften. Dies lässt auf eine Änderung seines Ladungszustandes schließen (Abb. 7.3).

Bei einer Sperrspannung von ca. +15 V ist eine klare Signatur der  $\text{NV}^0$ -Emission mit der charakteristischen Null-Phononen-Linie bei 575 nm und der dazugehörigen Phononen-Seitenbande zu erkennen (Abb. 7.3(a)).

Wird die Sperrspannung auf ca. +20 V erhöht, so ist eine klare Signatur der  $\text{NV}^-$ -Emission mit der charakteristischen Null-Phononen-Linie bei 637 nm und der dazugehörigen Phononen-Seitenbande zu erkennen (Abb. 7.3(b)).

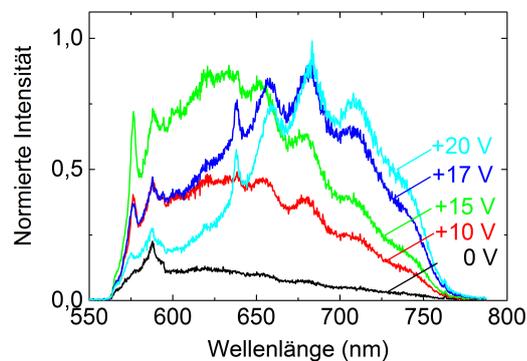
Nach dem Ausschalten der Diodenspannung zeigt das PL-Spektrum an der gleichen Stelle nur die Raman-Linien erster und zweiter Ordnung sowie einen PL-Untergrund der Diamantoberfläche, d.h. das NV-Zentrum wurde in den nicht-fluoreszierenden Zustand  $\text{NV}^+$  geschaltet (Abb. 7.3(c)). In Abb. 7.3(d) ist die beobachtete Manipulation der Emissionseigenschaften bzw. des Ladungszustandes eines NV-Zentrums schematisch zusammengefasst.

Wird die Diode in Durchlassrichtung geschaltet, so konnte - wie beim Experiment mit einem NV-Ensemble - weder eine Änderung der Emissionseigenschaften noch eine Elektrolumineszenz beobachtet werden.



**Abbildung 7.3.:** Spektren der NV-Photolumineszenz bei verschiedenen Spannungen am Al-Gate. (a) Bei +15 V wird eine klare Signatur der NV<sup>0</sup>- und (b) bei +20 V eine klare Signatur der NV<sup>-</sup>-Emission detektiert, wohingegen (c) bei 0 V nur die Raman-Linie sowie ein PL-Untergrund der Diamantoberfläche zu sehen sind, weil das Zentrum im nicht-fluoreszierenden NV<sup>+</sup>-Zustand ist. In (d) ist die Manipulation der Emissionseigenschaften bzw. des Ladungszustandes eines NV-Zentrums schematisch zusammengefasst. Eine aktive Kontrolle aller drei Ladungszustände eines einzelnen NV-Zentrums konnte - nach dem Stand der Technik (siehe Kapitel 2) - mit anderen Technologien bisher nicht realisiert werden. Die Al-Schottky-Diode auf einer H-terminierten Diamantoberfläche ermöglicht damit eine Vielzahl quantenoptischer Anwendungen mit dem NV-Zentrum, die in Kap. 9.1 aufgezeigt werden.

Der Betrag der am Al-Gate anliegenden Sperrspannung, der für ein aktives Umschalten eines NV-Zentrums benötigt wird, ist bei jedem einzelnen NV-Zentrum unterschiedlich. Wie in Abb. 8.7 in Kap. 8.4 gezeigt wird, ist dies auf die unterschiedliche Position des Zentrums relativ zur Al-Kante und damit auf eine andere Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den NV-Ladungsübergangsniveaus zurückzuführen. Neben reinen NV-Spektren entsprechender Ladungszustände bei +15 V und +20 V konnte bei anderen Werten der Sperrspannung eine Superposition sowie eine Verschiebung des Anteils der  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emission an der Gesamtemission beobachtet werden (Abb. 7.4). Erhöht man die am Al-Gate anliegende Sperrspannung schrittweise, so nimmt zunächst die Intensität der  $NV^0$ -Emission stetig zu und erreicht bei rund +15 V ihr Maximum. Bei einer weiteren Erhöhung der Sperrspannung nimmt sie ab bzw. die Null-Phononen-Linie und die Phononen-Seitenbande der  $NV^-$ -Emission werden sichtbar und nehmen stetig zu.



**Abbildung 7.4.:** Neben reinen NV-Spektren entsprechender Ladungszustände bei +15 V und +20 V werden bei anderen Werten der Sperrspannung eine Superposition sowie eine Verschiebung des Anteils der  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emission an der Gesamtemission beobachtet. Wie im Text erklärt und in der Abb. 8.7 im Kap. 8.4 gezeigt, ist dies auf das aktive Verschieben des Fermi-Niveaus über die NV-Ladungsübergangsniveaus zurückzuführen.

Die beobachteten spektralen Eigenschaften der NV-Emission basieren hierbei auf einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den einzelnen Ladungszuständen eines NV-Zentrums, das durch den optischen und elektrischen Einfluss (d.h. vom Laser und der Gatespannung) getrieben wird [59].

Ein Laser der Wellenlänge zwischen 450 nm und 575 nm (hier 520 nm) induziert bei einem einzelnen NV-Zentrum ein bidirektionales Schalten zwischen den Zuständen  $NV^0$  und  $NV^-$  mit hoher Konversionsrate. Weil das Spektrum eines einzelnen Zentrums mit einer Integrationszeit von mehreren Sekunden aufgenommen wird, erfährt es innerhalb dieser Zeit eine ständige Anregung zur Photonenemission, sowie einen Wechsel in einen anderen Ladungszustand. Das gemessene Intensitätsverhältnis der  $NV^0$ - und  $NV^-$ -Emission entspricht der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer in den optisch aktiven Ladungszuständen, wobei die Aufenthaltsdauer typischerweise mehrere Emissionszyklen beträgt. Hierbei bestimmt die Lage des Fermi-Niveaus am Ort des NV-Zentrums die Besetzungswahrscheinlichkeit und somit die jewei-

lige Aufenthaltsdauer des NV-Zentrums im jeweiligen Ladungszustand. Die Lage des Fermi-Niveaus in der Verarmungszone als Funktion der Sperrspannung ist in Abb. 8.7 in Kap. 8.4 dargestellt. Würde man das NV-Zentrum zur Emission eines einzigen Photons anregen, so kann die oben erwähnte durchschnittliche Aufenthaltsdauer als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, das Zentrum im  $NV^0$ - oder im  $NV^-$ -Zustand zu finden. Dieses Verhältnis der Aufenthaltsdauer spiegelt sich in den spektralen Eigenschaften der NV-Emission wider.

Eine detaillierte Beschreibung des optisch induzierten bidirektionalen Schaltens zwischen den Ladungszuständen ist in den Veröffentlichungen von Gaebel et al. [53], Beha et al. [61] und Siyushev et al. [117] zu finden.

## 7.3. Hochfrequentes Schalten von NV-Einzelzentren

Eine wichtige Voraussetzung für die Realisierung von quantenoptischen Anwendungen mit einem einzelnen NV-Zentrum ist - neben einer aktiven Kontrolle - ein schnelles Schalten zwischen den einzelnen Ladungszuständen. Das zu erreichende Ziel ist eine Schaltfrequenz größer als 1 MHz, die dem bisherigen Stand der Technik entspricht.

Um die Bedeutung des schnellen Schaltens hervorzuheben, betrachten wir als anschauliches Anwendungsbeispiel einen Quantencomputer mit den Elektronenspins der  $NV^-$ -Zentren und den Kernspins der  $^{13}\text{C}$ -Atome, die in Form eines Quantenregisters im Kristallgitter angeordnet sind:

Der Elektronenspin von  $NV^-$ -Zentren wird für die Initialisierung, Manipulation und Verarbeitung von Quanteninformationen, sowie für die Verschränkung seines Spinzustands mit anderen NV-Quantenbits genutzt, um eine schnelle Quanteninformationsverarbeitung zu realisieren. Der Kernspin von  $^{13}\text{C}$ -Atomen wird für das Abspeichern von Quanteninformationen mit langer Lebensdauer genutzt.

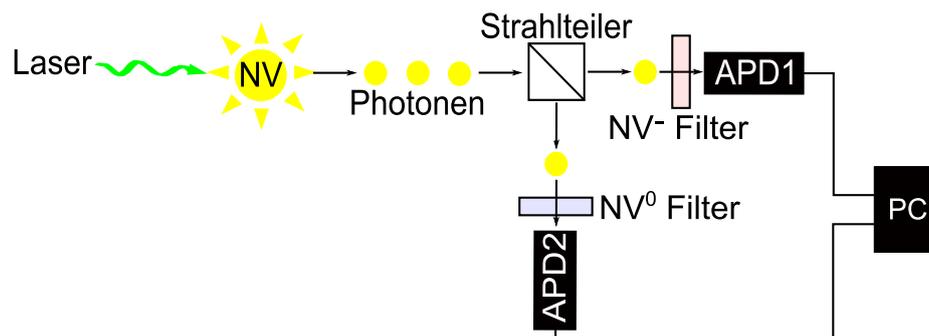
Um lange Speicherzeiten mit hoher Güte zu realisieren, muss - nach dem Übertrag des Spinzustands auf den Kernspin - der Elektronenspin vom Kernspin entkoppelt werden. Hierzu muss das NV-Zentrum von  $NV^-$  (optisch aktiv, mit Elektronenspin) nach  $NV^+$  (optisch inaktiv, ohne Elektronenspin) geschaltet werden. Für ein Abspeichern von Quanteninformationen hoher Güte ist eine schnelle Entkopplung des Elektronenspins vom Kernspin oberhalb der Rate der Hyperfein-Wechselwirkung von  $A_{//} = 2,66 \text{ kHz}$  eine Voraussetzung [59]. Durch die schnelle Entkopplung kann sichergestellt werden, dass die im Kernspin abgespeicherten Quanteninformationen nicht negativ beeinflusst werden.

Die abgespeicherten Quanteninformationen können optisch ausgelesen werden, indem der Spinzustand vom Kernspin auf den Elektronenspin übertragen wird. Deshalb muss das Zentrum von  $NV^+$  nach  $NV^-$  zurück geschaltet werden. Hier ist ebenso eine schnelle Kopplung des Kernspins mit dem Elektronenspin innerhalb der Rate der Hyperfein-Wechselwirkung notwendig.

Um eine Antwort auf die Frage der Schaltgeschwindigkeit eines NV-Zentrums zu erhalten, wurde eine zeitaufgelöste Messung der NV-Intensität durchgeführt. Hierzu wurde das NV-Zentrum mit einem 520 nm-Laser zur Einzelphotonenemission angeregt, und die am Al-Schottky-Kontakt anliegende Spannung wurde mit einem FPGA basierten Pulsgenerator und einem Verstärker geschaltet. Gleichzeitig wurden die vom NV-Zentrum emittierten Photonen von einer Avalanche-Photodiode (APD) mit einem vorgeschalteten NV-Filter (für die  $NV^-$ - oder  $NV^0$ -Emission) mit einer Zeitauflösung von ca. 1 – 10 ns detektiert.

Für das Schalten zwischen  $NV^0 \leftrightarrow NV^+$  bzw.  $NV^- \leftrightarrow NV^+$  werden rechteckförmige Spannungspulse mit einer Amplitude von  $\pm 15$  V bzw.  $\pm 30$  V und einer Periode von  $4 \mu\text{s}$  auf die Diode gegeben. Für das Schalten der Spannung zwischen  $\pm 20$  V werden rund 100 ns benötigt. Ein Schalten von  $NV^- (\approx +20 \text{ V})$  nach  $NV^+ (< +15 \text{ V})$  und umgekehrt ist dann theoretisch innerhalb von 10 – 15 ns möglich.

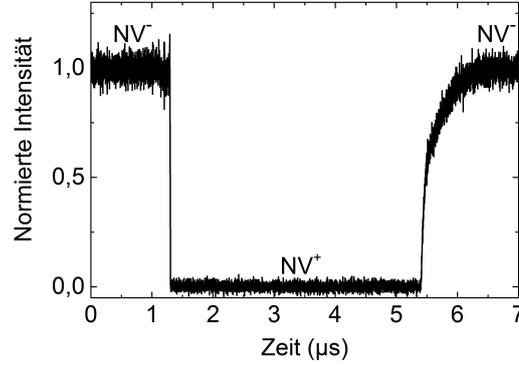
Während des Schaltens ändert sich der Ladungszustand und damit die spektralen Eigenschaften der NV-Lumineszenz. Wegen des vor der APD verwendeten Filters ändert sich die detektierte Intensität des entsprechenden Ladungszustandes. Der gemessene Intensitätsverlauf wird über mehrere Perioden akkumuliert, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die Messmethode ist schematisch in Abb. 7.5 dargestellt.



**Abbildung 7.5.:** Schema der Messanordnung für eine zeitaufgelöste Messung der NV-Intensität beim Schalten zwischen den Zuständen  $NV^-$ ,  $NV^0$  und  $NV^+$ . Jede Avalanche-Photodiode (APD) ist für die Messung der Intensität eines definierten Ladungszustandes mit einem entsprechenden NV-Filter ausgestattet.

In Abb. 7.6 ist das Ergebnis einer zeitaufgelösten Messung der  $NV^-$ -Intensität beim Schalten zwischen  $NV^- \rightleftharpoons NV^+$  dargestellt. Man sieht deutlich, dass die Zeitkonstante für die Änderung der Lumineszenzintensität beim Übergang von  $NV^-$  nach  $NV^+$  deutlich kürzer als beim Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^-$  ist. Aus den Simulationen des dynamischen Schaltens eines NV-Zentrums mit dem Al-Gate der zweidimensionalen Schottky-Diode, die in Kap. 8.5 behandelt werden, ergibt sich, dass das NV-Zentrum durch Einfang eines Lochs aus dem 2D-Löcherkanal von  $NV^- \rightarrow NV^0 \rightarrow NV^+$  und durch thermische Emission eines Lochs in den 2D-Löcherkanal von  $NV^+ \rightarrow NV^0 \rightarrow NV^-$  geschaltet wird.

Dies erklärt den beobachteten Unterschied in der Zeitkonstante für das aktive Schalten. In Kapitel 8 wird genauer auf den Umlademechanismus und die Einflussgrößen für die Zeitkonstante des Schaltens eingegangen.



**Abbildung 7.6.:** Die zeitaufgelöste Messung der  $NV^-$ -Intensität zeigt, dass der Entladevorgang ( $NV^- \rightarrow NV^+$ ) deutlich schneller als der Aufladevorgang ( $NV^+ \rightarrow NV^-$ ) erfolgt. Wegen des verwendeten  $NV^-$ -Filters vor der APD entspricht das Maximum bzw. das Minimum in der Intensität dem  $NV^-$ - bzw. dem  $NV^+$ -Zustand.

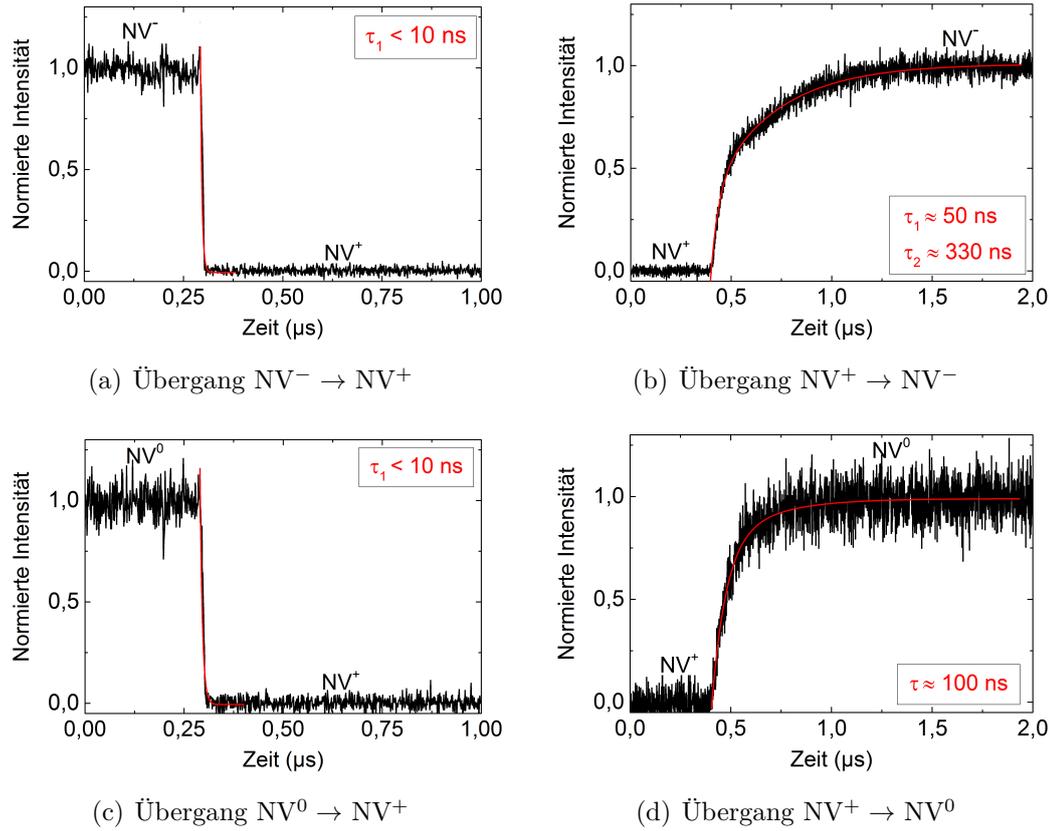
In Abb. 7.7 sind die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen der Intensität der  $NV^-$ -Emission beim Übergang  $NV^- \rightleftharpoons NV^+$  sowie der  $NV^0$ -Emission beim Übergang  $NV^0 \rightleftharpoons NV^+$  zusammengefasst.

Aus einer Anpassung einer exponentiellen Funktion der folgenden Form an den Intensitätsverlauf der NV-Emission wurden die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  ermittelt:

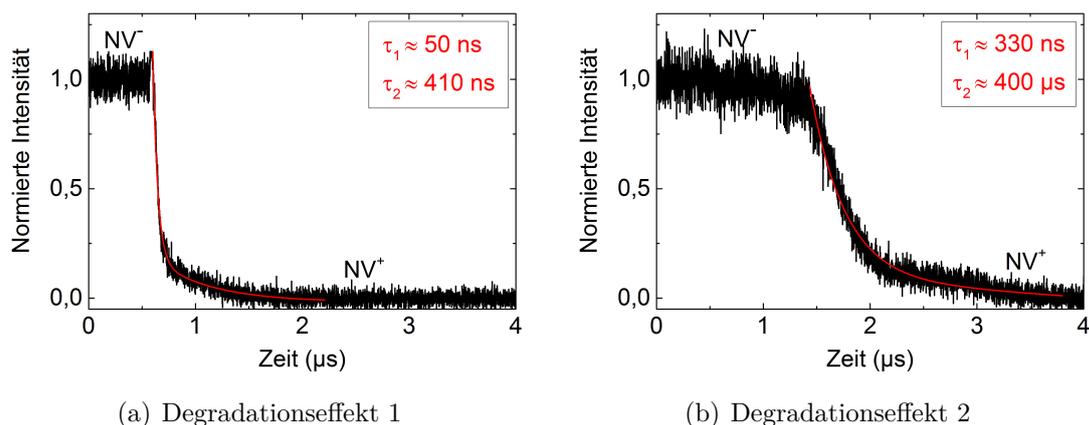
$$y = y_0 + A_1 \cdot \exp^{-(x-x_0)/\tau_1} + A_2 \cdot \exp^{-(x-x_0)/\tau_2} .$$

Die gemessenen Zeitkonstanten und die sich daraus ergebenden, theoretisch möglichen Schaltraten für ein Schalten zwischen den entsprechenden Ladungszuständen eines NV-Zentrums sind in Tab. 7.1 zusammengefasst. Aus den gemessenen Zeitkonstanten ergeben sich Schaltraten zwischen rund 1 MHz (Aufladung von NV) und 100 MHz (Entladung von NV).

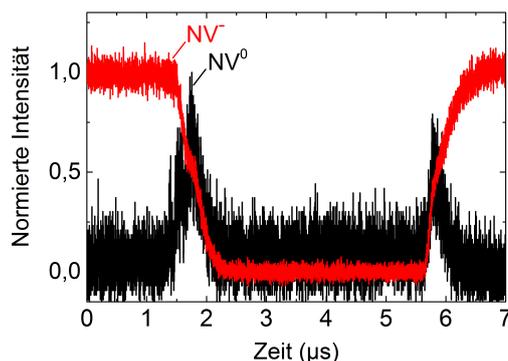
Im Rahmen dieser Messreihe konnte innerhalb von mehreren 1000 Schaltzyklen des Übergangs  $NV^- \rightleftharpoons NV^+$  ein reproduzierbares Schalten wie in Abb. 7.6 festgestellt werden. Allerdings traten danach Degradationseffekte auf, die wie in den Abbildungen 7.8(a) und 7.8(b) eine deutliche Zunahme der Zeitkonstante des Übergangs von  $NV^- \rightarrow NV^+$  zeigen. Die Zunahme beträgt bis zu über zwei Größenordnungen. Wegen der Zunahme der Zeitkonstante des Übergangs  $NV^- \rightarrow NV^+$  (die nun größer als die Zeitauflösung der Messung ist) können auch hier - wie beim Übergang  $NV^+ \rightarrow NV^-$  - zwei Zeitkonstanten gemessen werden. Daraus folgt, dass der Übergang in beide Richtungen ( $NV^- \rightleftharpoons NV^+$ ) in zwei Schritten mit  $NV^0$  als Zwischenzustand abläuft. Dies konnte anfangs, als noch keine Degradationseffekte auftraten, wegen der Zeitauflösung nur beim Aufladevorgang eines NV-Zentrums beobachtet werden.



**Abbildung 7.7.:** *Ermittelte Zeitkonstanten aus der Anpassung einer exponentiellen Funktion an den Intensitätsverlauf der  $NV^-$ -Emission beim Übergang zwischen  $NV^-$  und  $NV^+$  (in (a) und (b)) sowie an den Intensitätsverlauf der  $NV^0$ -Emission beim Übergang zwischen  $NV^0$  und  $NV^+$  (in (c) und (d)). Die Zeitauflösung der Messung liegt im Bereich von 1 – 10 ns, so dass für die Übergänge in (a) und (c) nur eine obere Grenze für die Zeitkonstanten ermittelt werden können. Aus den gemessenen Zeitkonstanten ergeben sich daraus mögliche Schaltraten zwischen rund 1 MHz (Aufladung von NV) und 100 MHz (Entladung von NV). Dies würde eine Entkopplung des Elektronenspins von  $NV^-$  vom Kernspin oberhalb der Rate der Hyperfein-Wechselwirkung von  $A_{||} = 2,66$  kHz für ein Abspeichern von Quanteninformationen hoher Güte ermöglichen [59].*



**Abbildung 7.8.:** Die Charakteristik für das Schalten zwischen den Zuständen  $NV^-$  und  $NV^+$  weist nach mehreren 1000 Schaltzyklen Degradationseffekte auf, die sich in einer deutlichen Zunahme der Zeitkonstante für das Schalten von  $NV^- \rightarrow NV^+$  zeigen. Die Ursache für die Degradation wird im Text erläutert.



**Abbildung 7.9.:** Zeitlicher Intensitätsverlauf der  $NV^-$  und  $NV^0$ -Emission beim Schalten eines NV-Zentrums zwischen  $NV^-$  und  $NV^+$ . Beim Übergang zwischen  $NV^-$  und  $NV^+$  (rote Kurve) tritt die  $NV^0$ -Emission (schwarze Kurve) für eine kurze Zeit auf.

Die intuitive These eines Zwei-Schritt-Prozesses bei diesem Übergang konnte durch eine simultane zeitaufgelöste Messung der  $NV^-$ - und  $NV^0$ -Emission bestätigt werden. Diese Messung zeigt, dass beim Übergang von  $NV^-$  zu  $NV^+$  die  $NV^0$ -Emission für eine kurze Zeit auftritt (Abb. 7.9).

Die Frage, weshalb bei diesem Zwei-Schritt-Prozess die Zeitkonstante des zweiten Schrittes (d.h. von  $NV^0 \rightarrow NV^+$  bzw. von  $NV^0 \rightarrow NV^-$ ) größer als die des ersten Schrittes (d.h. von  $NV^- \rightarrow NV^0$  bzw. von  $NV^+ \rightarrow NV^0$ ) ist, kann mit der Änderung des Einfangquerschnitts des NV-Zentrums für Ladungsträger erklärt werden. In Kapitel 8 zur Simulation des hochfrequenten Schaltens eines NV-Zentrums wird der Einfangquerschnitt für Ladungsträger abgeschätzt.

**Tabelle 7.1.:** Zusammenfassung der gemessenen Zeitkonstanten und die sich daraus ergebenden, theoretisch möglichen Schaltraten für ein Schalten zwischen den entsprechenden Ladungszuständen eines NV-Zentrums.

NV-Übergang	Zeitkonstante	max. Schaltrate
$NV^- \rightarrow NV^+$	$\tau < 10 \text{ ns}$	$R > 100 \text{ MHz}$
$NV^+ \rightarrow NV^-$	$\tau_1 \approx 50 \text{ ns}, \tau_2 \approx 330 \text{ ns}$	$R \approx 2 \text{ MHz}$
$NV^0 \rightarrow NV^+$	$\tau < 10 \text{ ns}$	$R > 100 \text{ MHz}$
$NV^+ \rightarrow NV^0$	$\tau \approx 100 \text{ ns}$	$R \approx 10 \text{ MHz}$

Die beobachtete Degradation der NV-Manipulation nach vielen Schaltzyklen ist auf die Wechselwirkung der H-terminierten Diamantoberfläche mit Luft, insbesondere mit Sauerstoff ( $O_2$ ) und Ozon ( $O_3$ ) zurückzuführen, die durch Einstrahlung von Laserlicht und Anlegen eines Potentials an die Diode induziert wird. Durch diese Reaktion wird die Diamantoberfläche lokal und schrittweise O-terminiert, wodurch der zweidimensionale Löcherkanal irreversibel verschwindet. Diese These wird durch die Tatsache belegt, dass das ein oder andere NV-Zentrum nach einer gewissen Anzahl von Schaltzyklen nicht mehr manipulierbar war.

Die Stabilität des zweidimensionalen Löcherkanals wird durch die Wechselwirkung der Diamantoberfläche mit der Atmosphäre beeinflusst. Deshalb muss die Oberfläche passiviert werden.

Eine Möglichkeit der Passivierung wurde von Hiraiwa et al. mit einer Aufbringung der  $Al_2O_3$ -Schicht nach dem ALD-Verfahren (für englisch *Atomic Layer Deposition*) auf der Oberfläche aufgezeigt [118]. Sie konnten zeigen, dass bei der Herstellung solcher Strukturen die C-H-Bindungen nicht zerstört werden und die Adsorbatschicht erhalten bleibt, wodurch die elektrischen Eigenschaften des zweidimensionalen Löcherkanals ebenfalls erhalten bleiben. Mit diesem Passivierungsverfahren konnte eine Stabilität der leitfähigen Schicht an Luft für Temperaturen von bis zu  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. Die Stabilität der elektrischen Eigenschaften wird mit der Endothermie der thermischen Dekomposition der C-H-Bindung und der Reaktion mit Wassermolekülen in der  $Al_2O_3$ -Schicht begründet ( $H_2O$  wird als Oxidant für die Herstellung der  $Al_2O_3$ -Schicht verwendet) [118]. Wurde hingegen bei der Herstellung der Passivierungsschicht  $O_3$  als Oxidant eingesetzt, so verschwand wegen der exothermen Reaktion der C-H-Bindung mit Ozon die leitfähige Schicht [118].

Neben der Möglichkeit des deterministischen und schnellen Schaltens eines NV-Zentrums stellt sich die Frage nach der Lebensdauer des entsprechenden Ladungszustandes, wenn der Laser nach dem Umladeprozess ausgeschaltet und die Gate-Spannung konstant gehalten wird.

Die Antwort hierauf kann durch Abschätzungen gegeben werden. Die von Graeff et al. untersuchte Lebensdauer des ionisierten P1-Zentrums im Dunkeln (nach dem optischen Schalten, ausgehend vom neutralen Zustand) beträgt mehr als 12 Stunden [24, 59]. Da beispielsweise der  $NV^-$ -Zustand energetisch tiefer liegt, erwartet man eine deutlich längere Lebensdauer dieses Zustands.

## 7.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurden die experimentellen Ergebnisse der aktiven Kontrolle von NV-Ensembles und NV-Einzelzentren sowie das hochfrequente Schalten von NV-Einzelzentren mit einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant vorgestellt.

Durch eine am Al-Gate anliegende Spannung kann innerhalb der Löcherverarmungszone des zweidimensionalen Schottky-Übergangs eine Manipulation der Ladungszustandsverteilung von NV-Ensembles bzw. des Ladungszustandes eines einzelnen NV-Zentrums aktiv durchgeführt werden. Die hierbei beobachtete Variation der spektralen Eigenschaften der NV-Emission basiert auf einer optisch und elektrisch induzierten Verschiebung des dynamischen Gleichgewichts zwischen den einzelnen Ladungszuständen eines NV-Zentrums. Hierdurch kann mit dem Gatepotential die spektralen Emissionseigenschaften dieser Zentren kontinuierlich durchgestimmt werden. Insbesondere kann ein einzelnes NV-Zentrum bei definierten Gatespannungen aktiv zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$  (optisch aktive Zustände) sowie  $NV^+$  (optisch nicht aktiver Zustand) geschaltet werden.

Die gemessenen Schaltfrequenzen betragen für den Übergang  $NV^-/NV^0 \rightarrow NV^+$  bzw. für den Übergang  $NV^+ \rightarrow NV^0/NV^-$  ca. 100 MHz bzw. 2 – 10 MHz. Die Frequenzen des kombinierten optischen und elektrischen Schaltens sind mindestens um drei Größenordnungen größer als die Rate der Hyperfein-Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin und einem Kernspin von 2.6 kHz. Auch sind sie um mehrere Größenordnungen schneller im Vergleich zu anderen Technologien. So wird beispielsweise für ein Schalten eines einzelnen NV-Zentrums zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$  auf rein optischem Wege auf Grund der Prozesse der Zwei-Photonen-Absorption eine Schalt-rate von rund 1 MHz und auf rein elektrischem Wege in der intrinsischen Schicht einer pin-Diode aus Diamant eine Schaltrate von rund 0,7 MHz erreicht [23, 55, 59]. Mit einer pin-Diode [59, 62, 63] bzw. mit einem ionischen Feldeffekt-Transistor [64] kann ein einzelnes NV-Zentrum nur zwischen den Zuständen  $NV^-$  und  $NV^0$  bzw.  $NV^+$  und  $NV^0$  geschaltet werden, weil es bei diesen Technologien nicht möglich ist, mittels eines externen Potentials das Fermi-Niveau über alle Ladungsübergangsniveaus eines NV-Zentrums zu verschieben.

Zur Realisierung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant für eine reproduzierbare sowie langzeitstabile aktive und schnelle Manipulation von einzelnen NV-Zentren werden folgende zusätzliche Prozessschritte bei der Diodenherstellung zur Optimierung vorgeschlagen.

Zum einen kann durch eine kontrollierte Teiloxidation der H-terminierten Oberfläche mittels Ozon eine definierte Flächendichte im Löcherkanal erzeugt werden [106]. Zum anderen kann durch eine Passivierung der H-terminierten Diamantoberfläche mittels einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nach dem ALD-Verfahren (für englisch *Atomic Layer Deposition*) auf der Diamantoberfläche für die Stabilität der H-Terminierung und somit der Diodeneigenschaften gesorgt werden [118].

Um ein vertieftes Verständnis der Funktionsweise und der Mechanismen der planaren Diode und der NV-Manipulation zu erhalten, werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse von Simulationen mit der Software ATLAS diskutiert und interpretiert.

# 8. Simulation der NV-Manipulation

## Überblick

Ergänzend zu den Experimenten wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Polyakov am IAF - mit der Software ATLAS von Silvaco Inc. - Simulationen der aktiven und zeitaufgelösten Manipulation von NV-Zentren durch die zweidimensionale Al-Schottky-Diode durchgeführt. Wegen der Bedeutung für die Quantenoptik wurden Simulationen nur für den Fall einzelner NV-Zentren durchgeführt.

Für den H-terminierten Diamanten mit oberflächennahen NV-Zentren wurden die Schrödinger-Poisson-Gleichungen (quantenmechanische Simulation) und für die planare Diode mit oberflächennahen NV-Zentren die Kontinuitätsgleichungen, basierend auf der Poisson- und Drift-Diffusion-Gleichung (klassische Simulation), numerisch und selbstkonsistent gelöst. Bei der planaren Diode wurde wegen Problemen bzgl. der Konvergenz von einer quantenmechanischen Simulation abgesehen. Für die zeitaufgelöste NV-Manipulation wurde der Shockley-Read-Hall-Mechanismus der strahlungslosen Rekombination bzw. des Einfangs von Ladungsträger durch das NV-Zentrum betrachtet.

Die Ergebnisse der Simulationen führen zu einem tieferen Einblick in die physikalischen Vorgänge bzw. Eigenschaften der planaren Diode sowie der NV-Manipulation, die im Hinblick auf mögliche quantenoptische Anwendungen interessant sind.

## 8.1. Einführung in ATLAS und Simulationsmodelle

Die Software ATLAS von Silvaco Inc. [119] kann für eine Simulation von 1D-, 2D- und 3D-Strukturen eingesetzt werden. Basierend auf Naturgesetzen können unter anderem die elektrischen Eigenschaften eines Bauelementes sowie sein Verhalten unter Gleichspannung oder Wechselspannung stationär und nicht-stationär simuliert werden. Durch die Methode der Diskretisierung des Bauelementes (Näherung durch ein 1D-, 2D- oder 3D-Gitter mit Knotenpunkten und eine zeitliche Inkrementierung geeigneter Dimensionen) kann der Rechenaufwand - unter Gewährleistung realistischer Ergebnisse - entsprechend reduziert werden [119].

Zu Beginn der Simulation muss der Anwender in der Software folgende Parameter festlegen:

- Geometrie und Eigenschaften der Komponenten des Halbleiterbauelementes
- Physikalisches Modell sowie Randbedingungen

## Simulationsparameter

Als erstes werden in der Software ATLAS die Geometrien und Materialien der Komponenten der Diodenstruktur sowie deren Eigenschaften definiert. Außerdem müssen Parameter wie beispielsweise die Konzentration von Stickstoff und NV-Zentren festgelegt werden, die für die Simulation der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant und der aktiven und zeitaufgelösten NV-Manipulation benötigt werden. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Tab. 8.1 zusammengefasst.

**Tabelle 8.1.:** Zusammenfassung der für die Simulation verwendeten Parameter.

Material	Wert	Quelle
<b>Diamant</b>		
Bandlücke $E_g$	5,47 eV	[120]
Elektronaffinität $\chi$	-1,3 eV	[103]
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r$	5,7	[121]
Masse der Löcher $m_0$	hh = 2,12	[57]
	lh = 0,70	[57]
	so = 1,06	[57]
Luttinger-Parameter $\gamma$	$\gamma_1 = 2,54$	[97]
	$\gamma_2 = -0,1$	[97]
	$\gamma_3 = 0,63$	[97]
<b>Aluminium</b>		
Austrittsarbeit $e\phi_{Al}$	3,7 eV	[99]
Höhe der Schottky-Barriere $e\phi_{SB}$	570 meV	[99]
<b>Gold</b>		
Austrittsarbeit $e\phi_{Au}$	4,3 eV	[99]
<b>Stickstoff</b>		
Hintergrunddotierung	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	
N-Niveau (rel. zur Leitungsbandkante)	1,7 eV	[25]
Implantationsdosis	$10^8 \text{ cm}^{-2}$	
Reichweite der Gaußverteilung	8,2 nm	
Standardabweichung der Gaußverteilung	3,4 nm	
<b>NV-Zentren</b>		
Bildungseffizienz für NV-Zentren	1 %	[79]
NV <sup>+ / 0</sup> -Niveau (rel. zur Valenzbandkante)	1,2 eV	[22]
NV <sup>0 / -</sup> -Niveau (rel. zur Valenzbandkante)	2,94 eV	[23]
<b>Bor</b>		
Hintergrunddotierung	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	
B-Niveau (rel. zur Valenzbandkante)	0,37 eV	[25]

## Simulationsmodelle

Im Folgenden werden das quantenmechanische und das klassische Simulationsmodell, sowie das Grundprinzip der selbstkonsistenten numerischen Lösung eines Gleichungssystems kurz beschrieben. Für weitere Details und Erklärungen wird auf Literatur verwiesen [99, 119, 122].

Für quantenmechanische Simulationen von z.B. zweidimensionalen Strukturen werden die Schrödinger-Poisson-Gleichungen angewandt. Für die Simulation der Ladungsträgerdynamik bzw. des Ladungsträgertransports in z.B. dreidimensionalen Halbleiterbauelementen werden die Drift-Diffusion- und Poisson-Gleichungen als die einfachsten und meist angewandten klassischen Modelle eingesetzt. Mit beiden Modellen kann die Bandstruktur, die Verteilung der Ladungsdichten sowie der Ladungsträgertransport unter Einfluss externer Spannungen berechnet werden, wobei mit dem quantenmechanischen Modell exaktere Ergebnisse erzielt werden können. Für die Simulation des zeitaufgelösten Schaltens von NV-Zentren wird der sogenannte Shockley-Read-Hall Mechanismus der strahlungslosen Rekombination der Ladungsträger am NV-Zentrum herangezogen. Mit dieser Methode kann ein theoretisches Modell für den Mechanismus erstellt werden. Damit können verschiedene Einflussgrößen wie der Einfangquerschnitt und die Falltiefe auf die Zeitkonstante der Umladung eines NV-Zentrums abgeschätzt werden.

Zur Vereinfachung der theoretischen Beschreibung des Simulationsmodells betrachten wir den eindimensionalen Fall (hier in  $x$ -Richtung). Für partielle Ableitungen nach dem Ort wird der so genannte Nabla-Operator ( $\nabla = \partial/\partial x$ ) bzw. der Laplace-Operator ( $\Delta = \nabla \cdot \nabla = \partial^2/\partial x^2$ ) verwendet. Wird der Nabla-Operator auf eine skalare Größe  $f(x)$  angewandt, erhält man den Gradienten des skalaren Feldes am Ort  $x$ , d.h.  $\nabla f(x)$ . Wird der Nabla-Operator auf eine vektorielle Größe  $\vec{f}$  angewandt, erhält man die Divergenz des Vektorfeldes am Ort  $x$ , d.h.  $\nabla \cdot \vec{f}(x)$ .

Für Simulationen eines Nichtgleichgewichtszustandes wird ein lokales Gleichgewicht der Ladungsträger angenommen, das durch das so genannte Quasi-Fermi-Niveau (lokales Fermi-Niveau) gegeben ist. Vor der Beschreibung der Schrödinger-, Poisson- und Drift-Diffusion-Gleichungen wird daher zunächst das Quasi-Fermi-Niveau als ein Parameter eingeführt, der auch für den Gleichgewichtszustand angewendet werden kann.

### Fermi-Niveau und Quasi-Fermi-Niveau

Befindet sich ein Halbleiter im thermischen Gleichgewicht, so beschreibt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion  $f_n$  bzw.  $f_p$  - in Abhängigkeit vom Fermi-Niveau  $E_F$  und der Temperatur  $T$  - die Besetzung des Energieniveaus  $E$  mit einem Elektron bzw. einem Loch:

$$f_n(E, E_F, T) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/(k_B T)]} \quad \text{bzw.} \quad f_p = 1 - f_n(E, E_F, T).$$

Dadurch ergibt sich für die Dichten  $n$  bzw.  $p$  der Elektronen im Leitungsband bzw. der Löcher im Valenzband:

$$\begin{aligned} n &= N_{LB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{LB} - E_F}{k_B T}\right), \\ p &= N_{VB} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_{VB}}{k_B T}\right), \\ n \cdot p &= n_i^2 = N_{LB} \cdot N_{VB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{LB} - E_{VB}}{k_B T}\right), \end{aligned}$$

wobei  $N_{LB}$  und  $N_{VB}$  die effektiven Zustandsdichten des Leitungsbandes und des Valenzbandes sowie  $E_{LB}$  und  $E_{VB}$  die Leitungsbandkante und Valenzbandkante sind.

Wenn eine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht auftritt (z.B. durch Einstrahlung von Photonen oder Anlegen einer externen Spannung), ändern sich lokal die Besetzungsverteilungen der Elektronen und der Löcher im Leitungs- und Valenzband. Wird hierbei ein lokales Gleichgewicht angenommen, d.h. die Elektronen und Löcher befinden sich im jeweiligen Band durch interne Relaxationsprozesse im quasi-thermischen Gleichgewicht, müssen die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, die Gleichungen für Ladungsträgerkonzentrationen sowie das Massenwirkungsgesetz modifiziert werden. Hierzu muss lediglich das Fermi-Niveau  $E_F$  durch die Quasi-Fermi-Niveaus  $E_{Fn}$  und  $E_{Fp}$  für Elektronen und Löcher ersetzt werden. Im Nicht-Gleichgewichtszustand sind die Quasi-Fermi-Niveaus ortsabhängig, d.h.  $E_F$  wird zu  $E_{Fn}(x)$  bzw.  $E_{Fp}(x)$ . Im thermischen Gleichgewicht ist das Quasi-Fermi-Niveau des Leitungsbandes und des Valenzbandes identisch mit dem Fermi-Niveau und unabhängig vom Ort.

### Poisson-Gleichung

Aus dem Gradienten des elektrostatischen Potentials  $\phi(x)$  bzw. der Leitungsbandkante  $E_{LB}(x)$  oder der Valenzbandkante  $E_{VB}(x)$  im Halbleiter erhält man das elektrische Feld  $\vec{E}(x)$  und aus der Divergenz des elektrischen Feldes wiederum die Ladungsverteilung  $\rho(x)$ :

$$\vec{E}(x) = -\nabla\phi(x) = -\frac{1}{e}\nabla E_{LB}(x) = -\frac{1}{e}\nabla E_{VB}(x), \quad (8.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon}, \quad (8.2)$$

wobei  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante des Materials und  $\rho(x)$  die Summe der Dichten freier Elektronen  $n(x)$  und Löcher  $p(x)$  sowie ortsfester Ladungen der ionisierten Donatoren  $N_D^+(x)$  und Akzeptoren  $N_A^-(x)$  ist:

$$\rho(x) = e \cdot \left[ \left( p(x) + N_D^+(x) \right) - \left( n(x) + N_A^-(x) \right) \right].$$

Aus der Verknüpfung der Gleichungen 8.1 und 8.2 erhält man die Poisson-Gleichung, die das elektrostatische Potential mit der effektiven Ladungsdichte verknüpft:

$$\boxed{\Delta\phi(x) = \nabla \cdot \nabla\phi(x) = -\frac{\varrho(x)}{\varepsilon}.} \quad (8.3)$$

Durch die ortsabhängige effektive Ladungsdichte wird ein ortsabhängiges internes elektrostatisches Potential aufgebaut und die Dichten freier Elektronen und Löcher in dem jeweiligen Band werden durch die ortsabhängigen Quasi-Fermi-Niveaus  $E_{Fn}$  bzw.  $E_{Fp}$  beschrieben.

### Schrödinger-Gleichung

Die Bewegung der Ladungsträger in einem elektrostatischen Potential  $\phi(x)$  wird quantenmechanisch durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m_i} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \Psi_i(x) - e\phi(x) = E_i \Psi_i(x),} \quad (8.4)$$

wobei  $m_i$  die effektive Masse der Ladungsträger (z.B. die Masse  $m_0$  von  $hh$ ,  $lh$  und  $so$  der Löcher, siehe Tab. 8.1),  $\Psi_i$  die Wellenfunktion und  $E_i$  die Energie des entsprechenden Ladungsträgerzustandes ist. Das elektrostatische Potential  $\phi(x)$  ist über die oben beschriebene Poisson-Gleichung mit der effektiven Ladungsdichte  $\rho(x)$  verknüpft.

### Drift-Diffusions- und Kontinuitäts-Gleichung

Der Transport von Ladungsträgern in einem Halbleiter kann mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells beschrieben werden. In diesem Modell wird der Ladungsträgerstrom durch eine elektrostatische Kraft auf die Ladungsträger (Driftstrom) bzw. durch einen räumlichen Gradienten der Ladungsdichte (Diffusionsstrom) induziert. Hierbei werden quantenmechanische Effekte sowie die Trägheit der Ladungsträger und nicht-lineare Phänomene (abgesehen von der Sättigung der Driftgeschwindigkeit) vernachlässigt. Eine korrekte Lösung wäre quantenmechanischer Natur und würde einen großen Rechenaufwand erfordern und gegebenenfalls Probleme der Konvergenz mit sich bringen.

Ein Dichtegradient freier Ladungsträger  $\nabla n(x)$  und  $\nabla p(x)$  induziert nach dem ersten Fick'schen Gesetz einen Diffusionsstrom:

$$\vec{J}_{Diffusion,n}(x) = e \cdot D_n \cdot \nabla n(x),$$

$$\vec{J}_{Diffusion,p}(x) = e \cdot D_p \cdot \nabla p(x),$$

wobei  $D_n$  bzw.  $D_p$  die Diffusionskonstanten der Elektronen und Löcher sind.

Über folgende Relationen sind diese mit der Mobilität  $\mu_n$  bzw.  $\mu_p$  der Elektronen und Löcher sowie dem Diffusionspotential  $U_T$  verknüpft:

$$D_n = \mu_n \cdot \frac{k_B T}{e} = \mu_n \cdot U_T \quad \text{und} \quad D_p = \mu_p \cdot \frac{k_B T}{e} = \mu_p \cdot U_T.$$

Das durch ein externes Potential  $\phi(x)$  aufgebaute elektrische Feld  $\vec{E}(x)$  induziert einen Driftstrom:

$$\vec{J}_{\text{Drift},n}(x) = n(x) \cdot \mu_n \cdot (-\nabla\phi(x)) = n(x) \cdot \mu_n \cdot \vec{E}(x),$$

$$\vec{J}_{\text{Drift},p}(x) = p(x) \cdot \mu_p \cdot (-\nabla\phi(x)) = p(x) \cdot \mu_p \cdot \vec{E}(x).$$

Somit lautet die Drift-Diffusions-Gleichung für Elektronen und Löcher:

$$\boxed{\vec{J}_n(x) = \mu_n \cdot \left( n(x) \cdot \vec{E}(x) + U_T \cdot \nabla n(x) \right)}, \quad (8.5)$$

$$\boxed{\vec{J}_p(x) = \mu_p \cdot \left( p(x) \cdot \vec{E}(x) + U_T \cdot \nabla p(x) \right)}. \quad (8.6)$$

Für die Berechnung der zeitlichen und örtlichen Änderung der Ladungsdichten müssen die Kontinuitäts-Gleichungen für Elektronen und Löcher erfüllt sein:

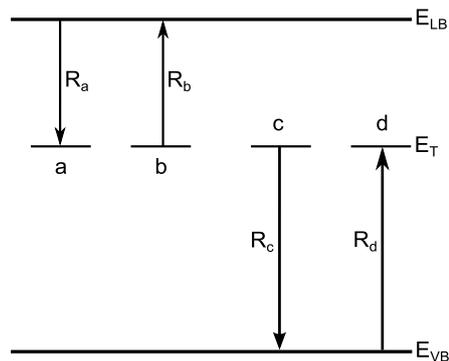
$$\boxed{\frac{\partial n(x)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_n(x) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial p(x)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_p(x) = 0}. \quad (8.7)$$

### Shockley-Read-Hall-Modell

Beim Shockley-Read-Hall-Mechanismus wird die strahlungslose Rekombination bzw. der Einfang von freien Ladungsträgern durch Fallenzentren betrachtet, was insbesondere bei indirekten Halbleitern wie Diamant auftritt. Bei diesem Prozess wird die freiwerdende Energie in Form eines Phonons an das Kristallgitter abgegeben.

Aus der alleinigen Betrachtung des Ladungszustandes eines Fallenzentrums kann nicht unmittelbar die Schlussfolgerung gezogen werden, ob es ein Elektron oder ein Loch einfängt. Es können Ladungszustände des Fallenzentrums existieren, bei denen der Einfangquerschnitt für ein Elektron identisch mit dem für ein Loch ist. Ein Beispiel wäre der neutrale Zustand eines Fallenzentrums, das drei verschiedene Ladungszustände annehmen kann (positiv, neutral und negativ) und eine bestimmte energetische Lage in der Bandlücke einnimmt. Nur der Einfangquerschnitt sagt etwas darüber aus, ob es sich um eine Elektronen- oder Löcherfalle handelt.

In Abb. 8.1 sind schematisch die an der Rekombination über ein Defektniveau beteiligten Prozesse gezeigt, welche die Besetzung des Defektniveaus bestimmen.



**Abbildung 8.1.:** Schematische Darstellung der verschiedenen Rekombinationsprozesse über ein Fallenzentrum: (a) Einfang bzw. (b) Emission eines Elektrons und (c) Einfang bzw. (d) Emission eines Lochs.  $E_T$  ist die energetische Lage des Fallenzentrums in der Bandlücke und  $E_{LB}$  bzw.  $E_{VB}$  die Leitungsbandkante bzw. Valenzbandkante sowie  $R$  die im Text beschriebene Rate des jeweiligen Prozesses.

Laut der Shockley-Read-Statistik bestimmen folgende Parameter die Besetzung eines diskreten und in der Bandlücke lokalisierten Fallenzentrums (Defektzentrum) mittels Einfang oder Emission eines Ladungsträgers:

- Einfangquerschnitt  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$  für Elektronen und Löcher
- Emissionswahrscheinlichkeit  $e_n$  und  $e_p$  für Elektronen und Löcher
- Thermische Geschwindigkeit  $v_{th} = \sqrt{3k_B T/m} = 10^7$  cm/s der Ladungsträger
- Dichte  $n$  und  $p$  der freien Ladungsträger
- Dichte  $N_T$  und Energieniveau  $E_T$  des Fallenzentrums sowie seine Besetzung mit einem Elektron  $f(E)$  bzw. einem Loch  $(1 - f(E))$  vor dem Einfang

Somit ergeben sich für die Raten  $R$  des Einfangs bzw. der Emission von Elektronen und Löcher durch das Fallenzentrum:

$$R_a = \sigma_n \cdot v_{th} \cdot n \cdot N_T \cdot (1 - f(E)), \quad (8.8)$$

$$R_b = e_n \cdot N_T \cdot f(E), \quad (8.9)$$

$$R_c = \sigma_p \cdot v_{th} \cdot p \cdot N_T \cdot f(E), \quad (8.10)$$

$$R_d = e_p \cdot N_T \cdot (1 - f(E)). \quad (8.11)$$

Aus der Bedingung  $R_a = R_b$  und  $R_c = R_d$  für das thermische Gleichgewicht ergibt sich die Verknüpfung der Emissionswahrscheinlichkeit  $e_n$  bzw.  $e_p$  mit dem Einfangsquerschnitt  $\sigma_n$  bzw.  $\sigma_p$ :

$$e_n = \sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_{LB} \cdot \exp\left(-\frac{E_{LB} - E_T}{k_B T}\right),$$

$$e_p = \sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_{VB} \cdot \exp\left(-\frac{E_T - E_{VB}}{k_B T}\right).$$

Im stationären Nichtgleichgewichtszustand eines Halbleiters ist die Besetzung eines Fallenzustands konstant, d.h. die vier verschiedenen Prozesse des Einfangs und der Emission von Ladungsträger sind im Gleichgewicht:

$$R_a - R_b - R_c + R_d = 0.$$

Daraus ergibt sich die Netto-Rekombinationsrate in der Einheit  $1/(cm^3 s)$  [8]:

$$R_{net} = \frac{\sigma_n \cdot \sigma_p \cdot v_{th} \cdot (n \cdot p - n_i^2) \cdot N_T}{\sigma_n \cdot \left(n + n_i \cdot \exp\left(\frac{E_T - E_{Fi}}{k_B T}\right)\right) + \sigma_p \cdot \left(p + n_i \cdot \exp\left(-\frac{E_T - E_{Fi}}{k_B T}\right)\right)} \quad (8.12)$$

wobei  $E_{Fi}$  die Lage des Fermi-Niveaus und  $n_i$  die Elektronendichte für den intrinsischen Halbleiter ist. Die Gleichung gibt auch die Abhängigkeit der Netto-Rekombinationsrate von der energetischen Lage des Fallenzentrums in der Bandlücke wieder (siehe im Nenner der SRH-Rekombination). Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt die Relation  $n \cdot p = n_i^2$ , womit die Netto-Rekombinationsrate gleich null ist.

### Selbstkonsistente numerische Lösung der Gleichungen

Das Gleichungssystem, bestehend aus der Poisson-, der Drift-Diffusions- und der Kontinuitäts-Gleichung, kann selbstkonsistent und numerisch auf iterativem Wege gelöst werden, weil diese über die Ladungsdichten  $n(x)$ ,  $p(x)$ , das elektrische Potential  $\phi(x)$  und damit über die Quasi-Fermi-Niveaus  $E_{Fn}$  und  $E_{Fp}$  direkt miteinander verknüpft sind:

- Start mit einer vorgegebenen Ladungsdichte  $\varrho_1(x)$
- Berechnung des Potentials  $\phi_1(x)$  durch Lösung der Poisson-Gleichung
- Berechnung des Drift- und Diffusionsstromes  $\vec{J}$
- Berechnung der neuen Ladungsdichte  $\varrho_2(x)$
- Berechnung des Potentials  $\phi_2(x)$  durch Lösung der Poisson-Gleichung

Diese Iteration wird solange durchgeführt, bis die Werte konvergieren, d.h. bis die Bedingungen  $|\varrho_i(x) - \varrho_{i-1}(x)| < \alpha$  und  $|\phi_i(x) - \phi_{i-1}(x)| < \beta \forall x$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$  erfüllt sind.

### Randbedingungen

Die oben dargestellten Beziehungen für die Dichten  $n(x)$ ,  $p(x)$  und  $\varrho(x)$  gelten für Halbleiter. Bei Halbleiterbauelementen bestehen Teilkomponenten aus Metallen oder Isolatoren. Diese können mit in die Simulationen aufgenommen werden, indem für einen Halbleiter-Isolator-Übergang die Neumann-Randbedingung beziehungsweise für einen Halbleiter-Metall-Übergang die Dirichlet-Randbedingung berücksichtigt werden. Im Rahmen der Simulation der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant werden für die Lösung der Poisson-Gleichung an den Metall-Halbleiter-Übergängen und im Volumenkristall folgende Randbedingungen festgelegt:

Für Gold als geerdeter Ohmscher-Kontakt gilt  $\phi = 0$ . Die Quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen und Löcher sind damit am Übergang zwischen dem zweidimensionalen Löcherkanal und dem Metallkontakt identisch. Für Aluminium gilt  $\phi = \phi_{extern}$  und die Vorgabe der Höhe der Schottky-Barriere definiert dieses als Schottky-Kontakt. Außerdem gilt im Volumenkristall von Diamant tief unterhalb der Oberfläche die Neumann-Randbedingung  $\phi = 0$ .

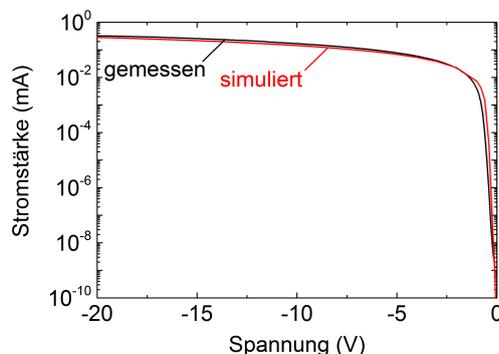
## 8.2. H-terminierter Diamant mit NV-Zentren

Die Entstehung des zweidimensionalen Löcherkanals durch eine atmosphärische Adsorbatschicht auf einer H-terminierten Diamantoberfläche wird durch die Platzierung negativer Ladung definierter Flächendichte  $A_{\square}$  auf der Diamantoberfläche (Grenzfläche Diamant/Luft) simuliert. Um die Neutralitätsbedingung zu erfüllen, wird durch diese negative Ladung unterhalb der Oberfläche von Diamant eine aufwärts gerichtete Bandverbiegung und ein Löcherkanal mit vergleichbarer Flächendichte  $h_{\square}$  induziert. Für diese 1D-Simulation (in  $z$ -Richtung, siehe Abb. 6.1 in Kapitel 6) wird die Neumann-Randbedingung angewandt, bei der das elektrische Feld tief im Volumenkristall verschwindet.

Für die Berechnung der Bandverbiegung des Valenzbandes müssen die Massen der Löcher  $m_0$  sowie die Luttinger-Parameter  $\gamma$  berücksichtigt werden (siehe Tab. 8.1). Des Weiteren wird in der Poisson-Gleichung die effektive Ladungsdichte  $\rho(z)$  berücksichtigt, welche die Summe aus der negativen Ladung an der Oberfläche, die  $hh$ -,  $lh$ - und  $so$ -Löcher im Kanal, der P1-Zentren und der NV-Zentren in den verschiedenen Ladungszuständen ist. Hierbei werden die Parameter für P1- und NV-Zentren aus Tab. 8.1 verwendet, und der Besetzungszustand wird durch die energetische Lage relativ zum Fermi-Niveau bestimmt.

Im ersten Schritt wurde zur Bestimmung der Flächendichte der Löcher im zwei-dimensionalen Löcherkanal mit dem Modell der thermionischen Emission die Strom-Spannungs-Charakteristik der planaren Diode simuliert. Hierbei wurde die Flächendichte  $A_{\square}$  der negativen Ladung auf der Oberfläche und damit die Flächendichte der Löcher  $h_{\square}$  im Kanal so angepasst, dass für die Durchlasskennlinie eine sehr gute Übereinstimmung der Simulation mit der Messung erzielt wurde (Abb. 8.2). Aus dieser Anpassung ergibt sich eine Flächendichte von  $h_{\square} = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und eine Mobilität von  $\mu_h = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  der Löcher im Kanal. Diese Werte stimmen mit typischen Literaturwerten überein [99]. Für die nachstehend beschriebenen Simulationen der aktiven und zeitaufgelösten Manipulation von NV-Zentren mit der Al-Schottky-Diode werden die ermittelten Parameterwerte verwendet.

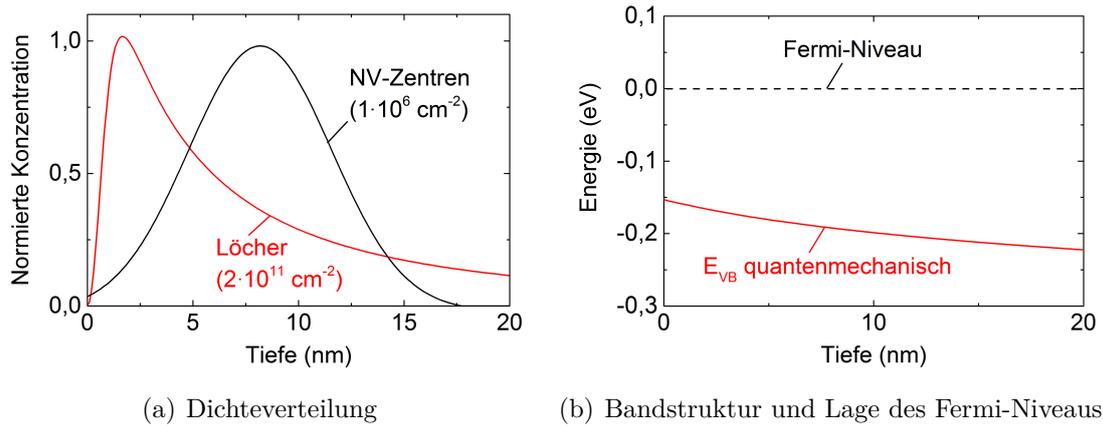
Eine Reduktion der Leitfähigkeit des Löcherkanals aufgrund der Rekombination der Löcher an den P1- und NV-Zentren ist wegen der deutlich höheren Dichte der Löcher ( $h_{\square} = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  relativ zu  $N_{\square} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) vernachlässigbar. Wegen dieser geringen Flächendichte liegt die Breite des Löcherkanals in der Größenordnung von 10 – 20 nm und überlappt dadurch räumlich mit der NV-Schicht (Abb. 8.3(a)).



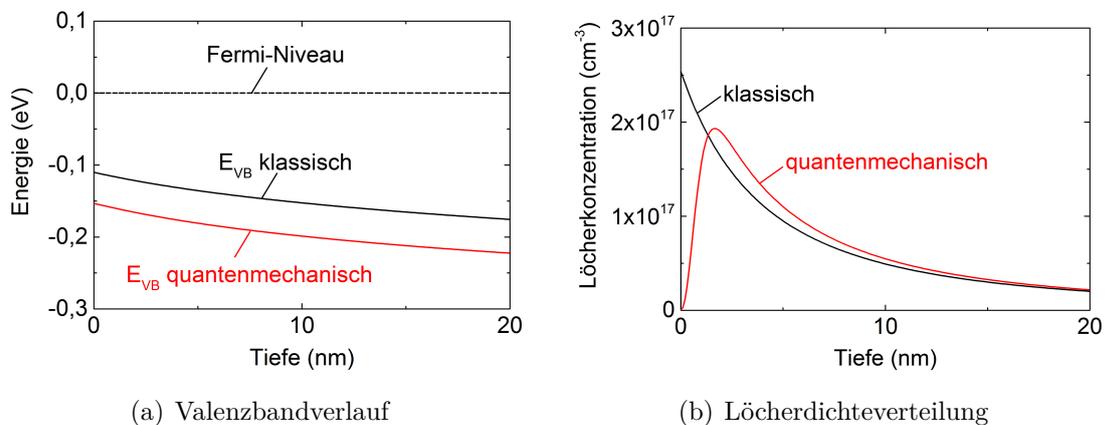
**Abbildung 8.2.:** Für eine Flächendichte von  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und einer Beweglichkeit von  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  der Löcher wird für die Durchlasskennlinie der zweidimensionalen Diode eine sehr gute Übereinstimmung der Simulation mit der Messung erzielt.

Das Fermi-Niveau liegt rund 150 meV oberhalb der Valenzbandkante und aufgrund der schwachen Bandverbiegung im Bereich der implantierten NV-Zentren unterhalb des NV-Ladungsübergangsniveaus (Abb. 8.3(b)). Alle Ladungszustände sind somit unbesetzt, d.h. die Zentren sind im  $\text{NV}^+$ -Zustand. Dies stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein, dass nach der H-Terminierung der Diamantoberfläche keine Photolumineszenz einzelner NV-Zentren beobachtbar ist (siehe Kapitel 4).

Weil die Breite des Löcherkanals in der Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge der Löcher von  $100 \text{ \AA}$  liegt, sind seine Eigenschaften weder rein zweidimensional noch rein dreidimensional. Reine zweidimensionale Eigenschaften des Löcherkanals sind oft nur theoretischer Natur, weil in der Realität Defekte an der Oberfläche und im Volumenkristall das Fermi-Niveau fixieren, sowie die Oberflächenrauheit und negative Ionen in der Adsorbatschicht zu einer Verbreiterung der Subbänder der Löcher bzw. zur quasi-kontinuierlichen Zustandsverteilung führen [99].



**Abbildung 8.3.:** *Quantenmechanische Simulation der (a) normierten Verteilung der Konzentration der Löcher für eine Flächendichte von  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und der NV-Zentren für eine Flächendichte von  $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Die Dichteverteilung der NV-Zentren wurde mit der SRIM-Simulation in Kapitel 4 berechnet. In (b) ist die quantenmechanische Simulation der Bandstruktur bzw. die Lage des Fermi-Niveaus an der Diamantoberfläche dargestellt, wobei die Energieskala so gewählt wurde, dass das Fermi-Niveau bei 0 eV liegt. Im Bereich der implantierten NV-Zentren liegt das Fermi-Niveau unterhalb des  $\text{NV}^{+/0}$ -Niveaus (1,2 eV oberhalb der Valenzbandkante). Somit sind alle Zentren vollständig ionisiert, d.h. diese befinden sich im  $\text{NV}^+$ -Zustand.*



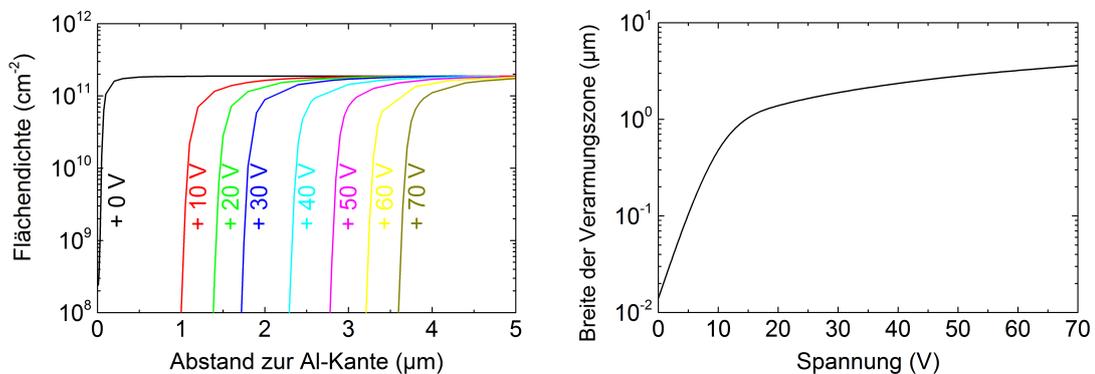
**Abbildung 8.4.:** *Vergleich der quantenmechanischen (rote Kurve) und klassischen (schwarze Kurve) Simulation der (a) Bandstruktur sowie der (b) Verteilung der Löcherdichte für eine Flächendichte von  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Es zeigt sich, dass sie bis auf eine kleine Abweichung der Bandstruktur und Löcherdichteverteilung quantitativ und qualitativ fast identisch sind.*

Ein Vergleich der quantenmechanischen und klassischen Simulation der Bandstruktur sowie der Verteilung der Löcherdichte für  $n_{\square} = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  zeigt, dass diese bis auf einen kleinen Offset der Valenzbandkante von 50 meV und einer kleinen Abweichung der Löcherdichteverteilung quantitativ und qualitativ fast identisch sind (Abb. 8.4). Das Fermi-Niveau relativ zur Valenzbandkante beträgt im quantenmechanischen bzw. klassischen Fall ca. 150 meV bzw. 100 meV.

Diese Ergebnisse rechtfertigen eine klassische - anstelle einer quantenmechanischen - Simulation der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode sowie der aktiven Kontrolle und des zeitaufgelösten Schaltens von einzelnen NV-Zentren. Damit kann auch das Problem der Konvergenz vermieden werden.

### 8.3. Zweidimensionale Al-Schottky-Diode

Um die Modulation der Löcherverarmungszone abzubilden, wurde als nächstes für die zweidimensionale Al-Schottky-Diode aus Diamant - mit dem klassischen Simulationsmodell - die Flächendichte der Löcher als Funktion des lateralen Abstandes zur Al-Kante und der angelegten Sperrspannung berechnet (Abb. 8.5(a)). Anhand des Ergebnisses wird deutlich, dass die Breite der Löcherverarmungszone, die bei 0 V rund 10 nm beträgt, wegen der geringen Flächendichte über mehrere Mikrometer moduliert werden kann (Abb. 8.5(b)).



(a) Modulation der Löcherdichteverteilung

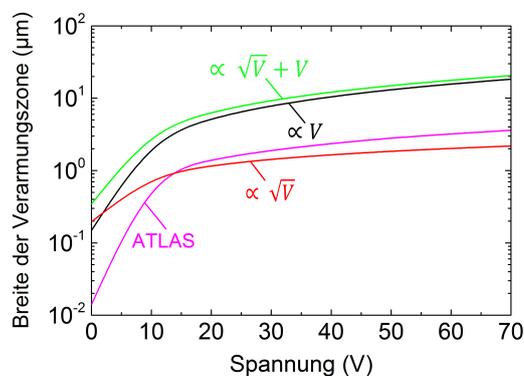
(b) Modulation der Löcherverarmungszone

**Abbildung 8.5.:** *Klassische Simulation der (a) Flächendichte der Löcher als Funktion des lateralen Abstandes zur Al-Kante und der angelegten Sperrspannung, woraus sich (b) die Breite der Löcherverarmungszone als Funktion der Sperrspannung ergibt. Wegen der geringen Flächendichte kann die Breite der Verarmungszone über mehrere Mikrometer moduliert werden.*

Ein Vergleich mit der von Petrosyan et al. [113] analytisch berechneten Breite der Löcherverarmungszone als Funktion der angelegten Sperrspannung (Glg. 6.1 und 6.2 im Kap. 6.1) zeigt, dass der mit ATLAS numerisch berechnete Verlauf qualitativ mit dem Fall eines Übergangs zwischen einem 2D- und 3D-Löcherkanal übereinstimmt (Abb. 8.6). Ein quantitativer Vergleich kann nicht durchgeführt werden, da laut Petrosyan das Ergebnis seiner Berechnung auf einer genäherten analytischen Lösung der Poisson-Gleichung basiert, der Löcherkanal durch eine  $\delta$ -Dotierung induziert wird (führt zu einer anderen Potentialverteilung bzw. Bandstruktur) und die Höhe der Schottky-Barriere nicht berücksichtigt wurde.

Laut Petrosyan hängt die Breite der Löcherverarmungszone im Falle eines dreidimensionalen Löcherkanals mit der Wurzel der Sperrspannung und im Falle eines zweidimensionalen Löcherkanals linear von der Sperrspannung ab. Die Breite  $d_{VZ}(V)$  soll bei dieser niedrigen Flächendichte somit eine Superposition aus einer linearen Funktion und einer Wurzelfunktion sein. Aus der Anpassung einer Funktion der Form  $a \cdot \sqrt{V} + b \cdot V$  an die von ATLAS numerisch berechneten Breiten für verschiedene Spannungen in 8.5(b) ergeben als Fitparameter  $a = 0,248 \mu\text{m}/\sqrt{V}$  und  $b = 0,029 \mu\text{m}/V$ . Dieses Ergebnis bestätigt zum einen die Aussage Petrosyans sowie die Annahme, dass bei dieser geringen Flächendichte der Kanal überwiegend dreidimensionale Eigenschaften aufweist.

Die an der Schottky-Diode angelegte Sperrspannung fällt innerhalb der Löcherverarmungszone entsprechender Breite ab. Die Stärke dieses elektrischen Feldes, die eine Modulation der Bandverbiegung in der Verarmungszone induziert, beträgt bei +20 V rund  $E \approx 120 \text{ kV/cm}$ . Diese Feldstärke ist um zwei Größenordnungen kleiner als die Durchbruchfeldstärke von Diamant mit  $E_{max} = 20 \text{ MV/cm}$  [123].



**Abbildung 8.6.:** Ein Vergleich zwischen der von Petrosyan et al. [113] analytisch (grüne, schwarze und rote Kurve) und von ATLAS numerisch (pinkfarbene Kurve) berechneten Breite der Löcherverarmungszone als Funktion der angelegten Sperrspannung. Die schwarze Kurve entspricht dem 2D-Löcherkanal (Gleichung 6.1 in Kap. 6.1), die grüne Kurve dem 2D/3D-Löcherkanal (Superposition aus Gleichung 6.1 und 6.2 in Kap. 6.1) und die rote Kurve dem 3D-Löcherkanal (Gleichung 6.2 in Kap. 6.1).

## 8.4. Simulation der aktiven NV-Manipulation

Als Nächstes wurde die Modulation der Bandverbiegung in der Löcherverarmungszone simuliert, die durch das externe elektrische Feld bzw. durch das am Al-Kontakt anliegende Potential induziert wird (Abb. 8.7).

Für eine Interpretation im Kontext der experimentellen Beobachtungen wurde die Bandstruktur für Sperrspannungen von 0 V, +15 V und +20 V berechnet. Als Fallbeispiel nehmen wir außerdem an, dass das NV-Zentrum sich ca.  $1 \mu\text{m}$  zur Al-Kante befindet. Dies stimmt im Rahmen der durch die Beugung begrenzten Auflösung der konfokalen  $\mu\text{PL}$  mit dem experimentellen Ergebnis überein (siehe Intensitätskarte in Abb. 7.2(b) im Kapitel 7).

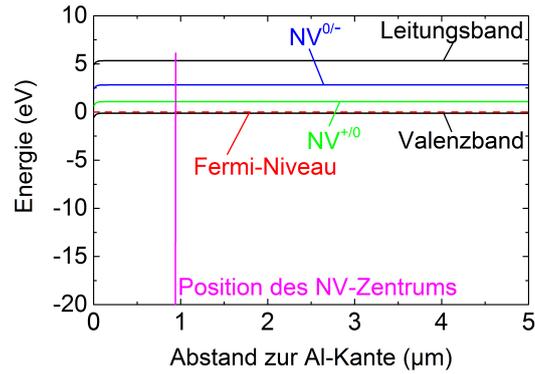
Bei 0 V befindet sich das NV-Zentrum außerhalb der Löcherverarmungszone und das Fermi-Niveau liegt unterhalb des Ladungsübergangsniveaus  $\text{NV}^{+/0}$  (Abb. 8.7(a)). Das NV-Zentrum befindet sich somit im optisch nicht aktiven  $\text{NV}^+$ -Zustand.

Beim Anlegen einer Sperrspannung vergrößert sich die Löcherverarmungszone in Richtung des NV-Zentrums und das Fermi-Niveau verschiebt sich innerhalb dieser Verarmungszone in Richtung Leitungsband. Durch diesen Vorgang befindet sich das NV-Zentrum beispielsweise bei +15 V bereits innerhalb der Löcherverarmungszone und das Fermi-Niveau liegt über dem  $\text{NV}^{+/0}$ -Niveau (Abb. 8.7(b)). Dadurch ändert sich der Ladungszustand des Zentrums von  $\text{NV}^+$  zu  $\text{NV}^0$ . Wird die Sperrspannung weiter erhöht, so liegt das Fermi-Niveau bei +20 V über dem  $\text{NV}^{0/-}$ -Niveau und der Ladungszustand des Zentrums ändert sich von  $\text{NV}^0$  zu  $\text{NV}^-$  (Abb. 8.7(c)).

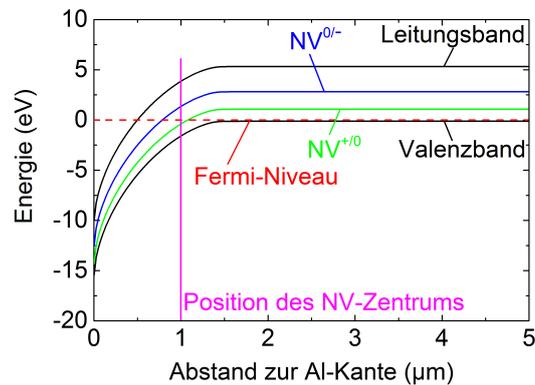
Dass bei einer Durchlassspannung kein aktives Umladen der NV-Zentren stattfinden kann ist offensichtlich, denn bei 0 V (Abb. 8.7(a)) befindet sich das Fermi-Niveau bereits unterhalb des  $\text{NV}^{+/0}$ -Niveaus und verschiebt sich entsprechend weiter in Richtung Valenzbandkante.

Aus den Darstellungen in Abb. 8.7 können außerdem weitere Schlussfolgerungen gezogen werden. Zum einen hängt der Betrag der Sperrspannung, der für ein aktives Umschalten benötigt wird, vom Abstand des NV-Zentrums relativ zur Al-Kante ab. Zum anderen kann die experimentell beobachtete Superposition und Verschiebung des Anteils der  $\text{NV}^0$ - und  $\text{NV}^-$ -Emission an der Gesamtemission unter Veränderung der Sperrspannung erklärt werden (siehe Abb. 7.4 in Kapitel 7).

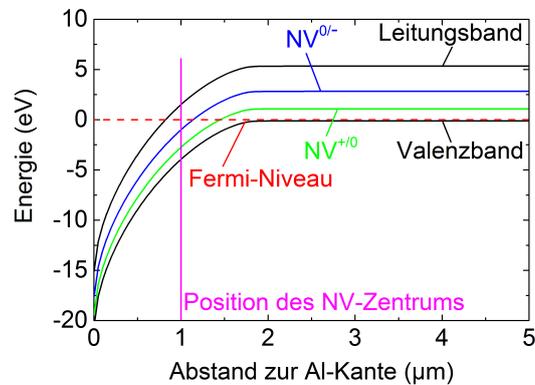
Wie bereits in Kap. 7.2 erklärt, basieren die spektralen Emissionseigenschaften auf einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den einzelnen Ladungszuständen eines NV-Zentrums unter optischem und elektrischem Einfluss [59]. Ein Laser im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 575 nm induziert bei einem NV-Zentrum ein bidirektionales Schalten zwischen den Zuständen  $\text{NV}^0$  und  $\text{NV}^-$  mit hoher Konversionsrate. Die Lage des Fermi-Niveaus am Ort des NV-Zentrums bestimmt über die Besetzungswahrscheinlichkeit die jeweilige Aufenthaltsdauer des NV-Zentrums in dem jeweiligen Ladungszustand. Dieses Verhältnis der Aufenthaltsdauer spiegelt sich in den spektralen Eigenschaften der NV-Emission wieder.



(a) Bandstruktur bei 0V



(b) Bandstruktur bei 15V



(c) Bandstruktur bei 20V

**Abbildung 8.7.:** Simulation der Modulation der Bandverbiegung in der Löcherverarbeitungszone, die durch das am Al-Kontakt anliegende Potential induziert wird. Für eine Interpretation im Kontext der experimentellen Beobachtungen wurde die Bandstruktur für Sperrspannungen von (a) 0 V, (b) +15 V und (c) +20 V berechnet und das NV-Zentrum befindet sich ca.  $1 \mu\text{m}$  zur Al-Kante (vertikale pinkfarbene Linie).

## 8.5. Simulation der hochfrequenten NV-Manipulation

Im nächsten Schritt wurde die zeitliche Entwicklung der Umladung eines einzelnen NV-Zentrums simuliert, um Einblick in die grundlegenden Mechanismen zu erhalten.

Aus simulationstechnischen Gründen kann hierbei nur ein Ladungsübergangsniveau betrachtet werden, das exemplarisch für den Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^0$  oder von  $NV^0$  nach  $NV^-$  steht. Auch werden (evtl. ratenlimitierende) Faktoren wie die Relaxation des eingefangenen Ladungsträgers vom angeregten Zustand in den Grundzustand des NV-Zentrums, die Anpassung der Elektronenkonfiguration und der lokalen Schwingungsmoden des NV-Zentrums nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die Zeitkonstanten für diese internen Relaxationsprozesse viel kleiner als für den Einfang eines Ladungsträgers sind. Trotz dieser Vereinfachung der Komplexität (Reduktion auf ein Ladungsübergangsniveau, Nichtberücksichtigung optisch induzierter Übergänge sowie Relaxationsprozesse von Ladungsträgern) können zentrale Aussagen über die physikalischen Vorgänge getroffen werden.

Für die Änderung des Ladungszustandes wird der Shockley-Read-Hall-Mechanismus herangezogen, bei dem das NV-Zentrum einen Ladungsträger einfängt und die frei werdende Energie in Form eines Phonons ausgesendet wird. Mittels einer simulierten Spannungsrampe von 0 V nach +15 V und die für jedes Zeitinkrement neu berechnete Netto-Rekombinationsrate (Glg. 8.12) kann die zeitliche Entwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Ladungszustandes und damit die Intensität der entsprechenden spektralen Emission simuliert werden. Um eine gute Übereinstimmung der simulierten mit der gemessenen zeitlichen Entwicklung der NV-Fluoreszenz zu erzielen, sind die Falltiefe  $E_T$  und damit die energetische Lage des Ladungsübergangsniveaus sowie der Einfangquerschnitt  $\sigma_{n,p}$  für Elektronen und Löcher Anpassungsparameter.

Wir betrachten exemplarisch das Ladungsübergangsniveau  $NV^{+/0}$ , bei dem wir experimentell beim Schalten von  $NV^0 \rightarrow NV^+$  bzw. von  $NV^+ \rightarrow NV^0$  eine Zeitkonstante von  $\tau < 10$  ns bzw.  $\tau \approx 100$  ns ermittelt haben (siehe Kapitel 7).

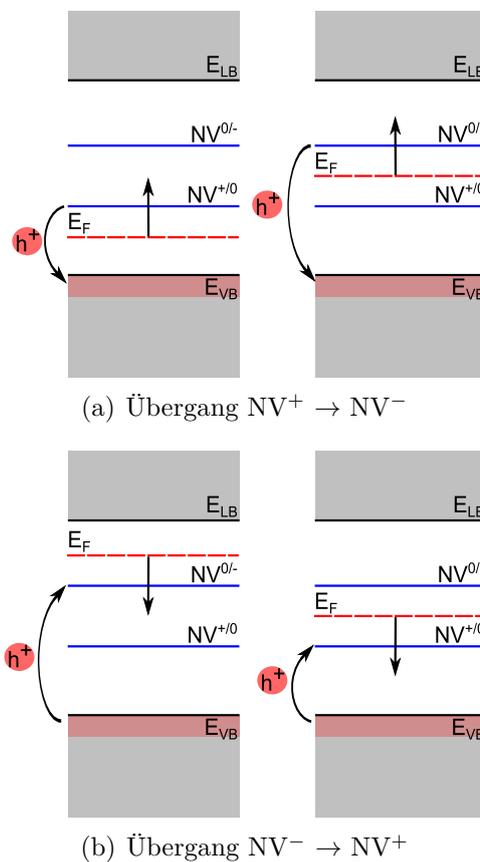
### Mechanismus der Umladung

Das Ergebnis der Simulation des zeitaufgelösten Schaltens zeigt, dass nur der Einfangquerschnitt  $\sigma_p$  für Löcher einen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der NV-Fluoreszenz hat. Das bedeutet, dass für den Umladevorgang eine Wechselwirkung des NV-Zentrums mit dem zweidimensionalen Löcherkanal stattfindet. Dass Löcher aus dem zweidimensionalen Kanal bei diesem Vorgang eine dominante Rolle spielen, kann durch folgende Argumente untermauert werden. Die Löcherkonzentration im Kanal beträgt rund  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Nimmt man für den gesamten Volumenkristall eine Hintergrunddotierung von Stickstoff und Bor von je  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  an, so ist die Konzentration freier Elektronen sowie an Stickstoff gebundener Elektronen wegen der hohen Ionisierungsenergie von Stickstoff und Kompensation durch Bor praktisch null.

Ebenso kann wegen einer Potentialbarriere von rund 5 eV ausgeschlossen werden, dass freie Elektronen vom Al-Kontakt in den Volumenkristall injiziert werden. Außerdem führten Kato et al. eine spannungsinduzierte aktive Umladung eines NV-Zentrums (zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$ ) in der i-Schicht einer pin-Diode aus Diamant auf den Einfang und die Emission von Löchern zurück, weil der Einfangquerschnitt eines NV-Zentrums für Löcher viel größer ist als für Elektronen [63].

Anhand dieser Argumentationen und vergleichbaren (oben beschriebenen) experimentellen Beobachtungen durch andere Gruppen erscheint eine Wechselwirkung des NV-Zentrums mit den positiven Ladungsträgern im Valenzband bzw. im Löcherkanal plausibel.

In Abb. 8.8 ist in sehr vereinfachter Form der Mechanismus der NV-Umladung grafisch dargestellt, der im Folgenden näher beschrieben wird. Hierzu betrachten wir beispielsweise den Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^0$  und der Bandstruktur des planaren Schottky-Übergangs vom Ausgangszustand (Abb. 8.7(a)) in den Endzustand (Abb. 8.7(b)).



**Abbildung 8.8.:** Sehr vereinfachte graphische Darstellung des Mechanismus für die aktive Umladung des NV-Zentrums (a) von  $NV^+ \rightarrow NV^-$  (Emission eines Lochs ins Valenzband) und (b) von  $NV^- \rightarrow NV^+$  (Einfang eines Lochs aus dem Valenzband).

Mit zunehmender Sperrspannung breitet sich die Löcherverarmungszone in Richtung des NV-Zentrums aus, so dass am Ort des NV-Zentrums die Löcherkonzentration im Kanal abnimmt und das gesamte System (lokal) aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht wird. Im Bestreben, das thermodynamische Gleichgewicht wiederherzustellen und somit der Reduktion der Löcherkonzentration im Kanal entgegenzuwirken, emittiert das NV-Zentrum ein Loch ins Valenzband. Dieser Emissionsprozess findet allerdings erst statt, wenn das Fermi-Niveau sich dem  $NV^{+/0}$ -Übergangsniveau nähert bzw. dieses überschreitet. Hierdurch ändert sich der Ladungszustand des NV-Zentrums von  $NV^+$  nach  $NV^0$ . Für den Übergang zu  $NV^-$  gilt analog der oben beschriebene Mechanismus.

Für den Umkehrprozess, d.h. für den Umladevorgang von  $NV^-$  nach  $NV^0$  bzw.  $NV^+$  ist es genau umgekehrt, d.h. das NV-Zentrum versucht der (lokalen) Zunahme der Löcherkonzentration in der Verarmungszone durch den Einfang eines Lochs entgegenzuwirken.

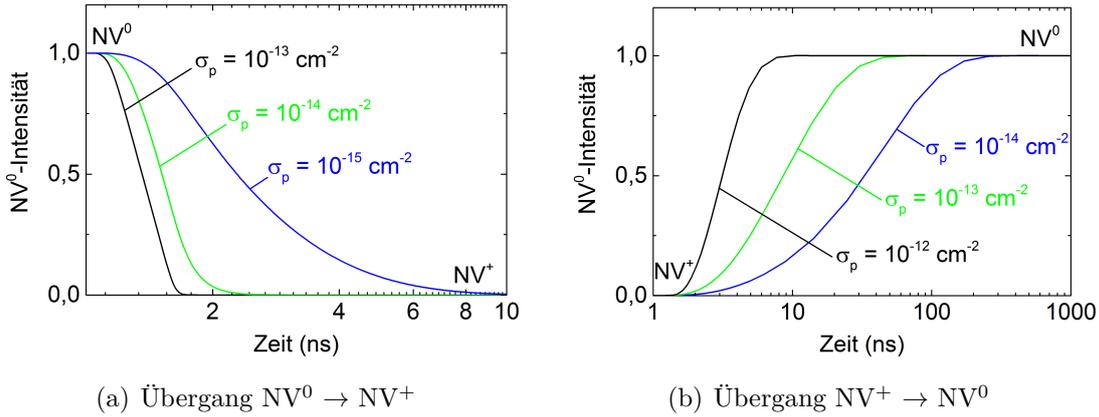
Die Antwort auf die Frage der unterschiedlichen Zeitkonstanten für die Umladung  $NV^- \rightarrow NV^0 \rightarrow NV^+$  und  $NV^+ \rightarrow NV^0 \rightarrow NV^-$  ist in der richtungsabhängigen Energiebilanz des Übergangs eines Lochs zwischen dem Valenzbandzustand und dem NV-Zentrum sowie der Ursache des Überganges zu suchen. Dies wird im Folgenden diskutiert.

### Einflussgrößen auf die Schaltgeschwindigkeit

Für eine Simulation der zeitlichen Änderung der  $NV^0$ -Intensität beim Schalten zwischen  $NV^0$  (fluoreszierender Zustand) und  $NV^+$  (kein fluoreszierender Zustand) wurde der Parameterwert für die Falltiefe  $E_T$  auf 0,3 eV oberhalb der Valenzbandkante festgesetzt, was dem in der Literatur angegebenen Wertebereich für Simulationen entspricht [47, 57, 64, 124].

In Abb. 8.9 ist für den Übergang  $NV^0 \rightleftharpoons NV^+$  die zeitliche Entwicklung der  $NV^0$ -Intensität für verschiedene Werte des Einfangquerschnitts für Löcher dargestellt. Bei einem Einfangquerschnitt  $\sigma_p \approx 10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2$  wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die Zeitkonstante  $\tau$  von 10 ns bzw. 100 ns erzielt. Da in der Literatur bisher keine experimentell ermittelten Werte für den Einfangquerschnitt des NV-Zentrums für Ladungsträger bekannt sind, kann hier kein Vergleich durchgeführt werden. Er entspricht dennoch den anderen, allgemein typischen Literaturwerten [121, 125–127].

In Kapitel 7 wurde anhand experimenteller Messungen gezeigt, dass für das Schalten zwischen  $NV^- \rightleftharpoons NV^+$  zwei Zeitkonstanten auftreten, weil der Übergang in zwei Schritten mit  $NV^0$  als Zwischenzustand abläuft. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten zwischen dem ersten und zweiten Schritt des Prozesses können mit der Änderung des Einfangquerschnittes des NV-Zentrums erklärt werden. Im Allgemeinen ist bei neutralen Defektzentren der Einfangquerschnitt kleiner als bei geladenen. Dieser Zwei-Schritt-Prozess kann simulationstechnisch nicht abgebildet werden, weil beide Ladungsübergangsniveaus gleichzeitig miteinbezogen werden müssten, weshalb die oben dargelegte Theorie der Zeitkonstanten nicht verifiziert werden kann.



**Abbildung 8.9.:** Simulation der zeitaufgelösten Änderung der  $NV^0$ -Intensität beim Schalten zwischen (a)  $NV^0$  und  $NV^+$  und (b)  $NV^+$  und  $NV^0$  für verschiedene Werte des Einfangquerschnitts  $\sigma_p$  für Löcher. Die Falltiefe  $E_T$  wurde auf 0,3 eV oberhalb der Valenzbandkante festgesetzt. Bei einem Einfangquerschnitt  $\sigma_p$  von  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2$  wird die experimentell ermittelte Zeitkonstante von (a) 10 ns bzw. (b) 100 ns erreicht.

Bei einem indirekten Halbleiter wird die Lebensdauer der freien Ladungsträger durch die Rekombination an Defekten bestimmt, da direkte Band-Band-Übergänge vernachlässigbar sind. Somit kann mit der Glg. 8.10 die durch den Einfang begrenzte Lebensdauer  $\tau_{p,T}$  der Löcher im zweidimensionalen Löcherkanal abgeschätzt werden:

$$\tau_{p,T} = \frac{1}{\sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_T \cdot f(E)} \approx 10 \text{ ns},$$

wobei für die Dichte  $N_T$  die Gesamtkonzentration der Defekte (implantierter Stickstoff, Stickstoff- und Bor-Hintergrunddotierung sowie Vakanzen, Dislokationen, etc.) von rund  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  sowie ein Besetzungszustand von  $f(E) = 1$  angenommen wurde. Dieser abgeschätzte Wert entspricht der gemessenen Zeitkonstante für den Einfang eines Lochs durch das neutral geladene NV-Zentrum (Abb. 7.7(c)).

Aus der Zeitkonstante für das Schalten von  $NV^+$  nach  $NV^0$  kann die durch die Bandverbiegung (siehe z.B. Abb. 8.7(c)) verursachte effektive Falltiefe bzw. effektive energetische Lage des Ladungsübergangsniveaus  $NV^{+/0}$  abgeschätzt werden, indem eine thermische Emission eines Lochs vom  $NV^0$ -Zentrum in das Valenzband unter Vernachlässigung optisch induzierter Übergänge angenommen wird:

$$\frac{1}{\tau_{p,TE}} = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_T}{k_B T}\right) \Rightarrow E_T \approx 0,35 \text{ eV},$$

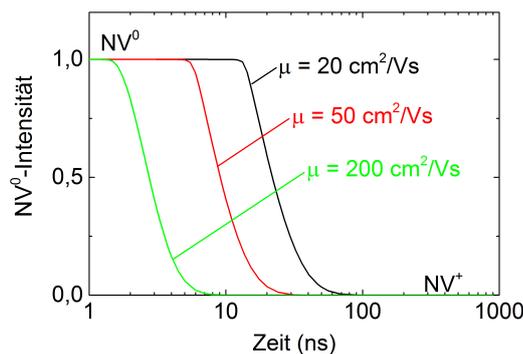
wobei  $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$  die Raman-Frequenz bzw. die „Springrate“ (engl. „attempt-to-escape frequency“) des Ladungsträgers ist, die durch die Wechselwirkung mit den Phononen des Kristalls induziert wird. Die Zeitkonstante für die thermische Emission eines Lochs beträgt  $\tau_{p,TE} \approx 100 \text{ ns}$ .

Die berechnete effektive energetische Lage des Ladungsübergangsniveaus  $NV^{+/0}$  von rund 0,35 eV stimmt sehr gut mit dem Wert von 0,3 eV überein, der als Parameterwert für die Falltiefe  $E_T$  in der Simulation des zeitaufgelösten Schaltens, wie oben bereits beschrieben, verwendet wurde.

Um die effektive Falltiefe  $E_{T,eff}$  experimentell zu bestimmen, ist eine temperaturabhängige Messung der Zeitkonstanten des aktiven Schaltens eines NV-Zentrums notwendig. Wie in Kapitel 7 bereits erwähnt, ist es wegen der teilweisen partiellen Oxidation aufgrund der Abwesenheit einer Passivierungsschicht wie  $Al_2O_3$  nicht möglich, verlässliche temperaturabhängige Messungen durchzuführen.

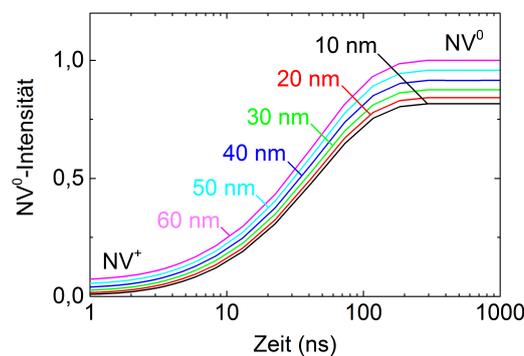
Bei einer Mobilität von  $20 - 200 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  erreichen die Löcher im zweidimensionalen Kanal eine Geschwindigkeit von ca.  $2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ , wenn eine elektrische Feldstärke von  $E = 10^5 \text{ V/cm}$  angelegt wird (entspricht einer externen Sperrspannung von rund +10 V). Die abgeschätzte Zeitkonstante für die Modulation der Löcher-Verarmungszone der Breite  $2 \mu\text{m}$  liegt in der Größenordnung  $10 - 100 \text{ ps}$ , wobei eine Zeitkonstante für die externe Spannungsrampe sowie die Trägheit der Bandstrukturmodulation hier nicht berücksichtigt wurde.

Das Ergebnis der Simulation des zeitaufgelösten Schaltens für verschiedene Werte der Löchermobilität zeigt, dass bis auf eine kleine zeitliche Verschiebung des Schaltvorganges, die Zeitkonstanten für das Umladen eines NV-Zentrums identisch sind (Abb. 8.10). Dieser zeitliche Offset relativ zum Spannungspuls kann durch eine entsprechende Verzögerung der Spannungssequenzen für ein Umschalten zu definierten Zeitpunkten ausgeglichen werden. Mit anderen Worten, die Geschwindigkeit für das Umladen eines NV-Zentrums wird innerhalb des betrachteten Wertebereichs demnach nicht durch die Löchermobilität begrenzt. Die Rate für das Schalten eines NV-Zentrums ( $NV^- \rightleftharpoons NV^+$ ) wird durch die Lebensdauer eines Lochs im Valenzband (für den Übergang von  $NV^-$  nach  $NV^+$ ) bzw. durch die thermische Emission eines Lochs vom NV-Zentrum in das Valenzband (für den Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^-$ ) begrenzt.



**Abbildung 8.10.:** Simulation der zeitaufgelösten Änderung der NV-Intensität beim Schalten zwischen  $NV^0$  und  $NV^+$  für verschiedene Werte der Mobilität  $\mu_h$  für Löcher bei einer Falltiefe  $E_T = 0,3 \text{ eV}$ . Bis auf einen zeitlichen Offset sind die Zeitkonstanten für das Umladen eines NV-Zentrums identisch.

Die Lebensdauer der Löcher im Valenzband und damit die Zeitkonstante für eine Entladung eines NV-Zentrums ist abhängig von der Löcherkonzentration im Kanal (Glg. 8.10). Die Zeitkonstante ist umgekehrt proportional zur Löcherkonzentration. Wegen der kleineren Breite der Verarmungszone, müssen bei höheren Löcherkonzentrationen höhere Gatespannungen eingesetzt werden, um bei einem festen Abstand relativ zur Al-Kante aktiv in einen definierten Ladungszustand schalten zu können. Es ist technologisch nicht einfach, die H-Terminierung mittels eines reinen H-Plasmas (siehe Kapitel 5) so durchzuführen, dass sich eine definierte Flächendichte im Löcherkanal einstellt. Eine kontrollierte Teiloxidation der H-terminierten Oberfläche mittels Ozon, die in der Arbeit von Dankerl vorgestellt wurde, wäre eine mögliche Lösung [106]. Mit dieser Methode kann die Leitfähigkeit und damit die Flächendichte der Löcher im zweidimensionalen Kanal über viele Größenordnungen hinweg kontrolliert eingestellt werden.



**Abbildung 8.11.:** Zeitliche Entwicklung der  $NV^0$ -Intensität beim Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^0$  für verschiedene Tiefen des NV-Zentrums. Hierbei wurde eine Spannungsrampe von  $0\text{ V} \rightarrow +15\text{ V}$  angelegt und die integrale Wahrscheinlichkeit der  $NV^0$  Emission in einem Bereich von  $1 \pm 0,4\ \mu\text{m}$  relativ zur Al-Kante berechnet.

Nun stellt sich die Frage, wie die Tiefenabhängigkeit der Zeitkonstante für das aktive Schalten eines NV-Zentrums aussieht. Hängt die Zeitkonstante von der Tiefe des NV-Zentrums ab? Bis zu welcher Tiefe lässt es sich prinzipiell schalten?

Um dies zu klären, wurde für den Übergang  $NV^+ \rightarrow NV^0$  die zeitliche Entwicklung der  $NV^0$ -Intensität bei verschiedenen Tiefen simuliert (Abb. 8.11). Es wurde eine Spannungsrampe von  $0\text{ V} \rightarrow +15\text{ V}$  simuliert und die integrale Wahrscheinlichkeit der  $NV^0$  Emission in einem Bereich von  $1 \pm 0,4\ \mu\text{m}$  relativ zur Al-Kante berechnet. Bei einer Tiefe von bis zu  $60\text{ nm}$  kann keine Änderung der Zeitkonstante für das Schalten eines NV-Zentrums vom Zustand  $NV^+$  nach  $NV^0$  festgestellt werden. Allerdings ändert sich die Besetzungswahrscheinlichkeit des jeweiligen Ladungszustandes im Ausgangszustand (bei  $0\text{ V}$ ) und im Endzustand (bei  $+15\text{ V}$ ) mit der Tiefe, weil die Position des Fermi-Niveaus sich relativ zum NV-Ladungsübergangsniveau entsprechend ändert. Mit zunehmender Tiefe befindet sich das NV-Zentrum mit abnehmender Wahrscheinlichkeit im Ausgangszustand  $NV^+$  und mit zunehmender Wahrscheinlichkeit im Endzustand  $NV^0$ - bzw.  $NV^-$ .

Um zwischen reinen NV-Zuständen schalten zu können, muss der Wertebereich der Spannungsrampe für jede Tiefe entsprechend angepasst werden. Mit zunehmender Tiefe muss die Diode für einen reinen  $NV^+$ -Zustand mit einem negativeren Spannungswert (Durchlassspannung) und für einen reinen  $NV^-$ -Zustand mit einem geringeren positiven Spannungswert (Sperrspannung) geschaltet werden.

Auf den ersten Blick ist es überraschend, dass sich ein NV-Zentrum innerhalb eines großen Tiefenbereichs mit einer ähnlichen Charakteristik schalten lässt. Die Antwort darauf ist in der geringen Hintergrunddotierung des Volumenkristalls zu suchen, die zu einer großen Abschirmlänge für das am Al-Kontakt angelegte Potential führt. Daher lässt sich bis in sehr großen Tiefen das Fermi-Niveau durch ein externes Potential verschieben.

## 8.6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse des mit der Software ATLAS zeitaufgelöst simulierten aktiven Schaltens von einzelnen NV-Zentren mittels einer zweidimensionalen Schottky-Diode aus Diamant mit einem Al-Gate vorgestellt.

Mittels Simulation der Bandstruktur des zweidimensionalen Schottky-Übergangs konnte gezeigt werden, dass das externe Potential ein elektrisches Feld in der Löcher-Verarmungszone erzeugt, das eine Veränderung der Bandverbiegung und damit eine Verschiebung des Fermi-Niveaus relativ zu den NV-Ladungsübergangsniveaus induziert. Auf diese Weise ändert sich das optisch und elektrisch induzierte dynamische Gleichgewicht der Ladungszustandsverteilung von NV-Ensembles bzw. des Ladungszustands eines einzelnen NV-Zentrums, was sich in einer Änderung der spektralen Emissionseigenschaften auswirkt.

Der Betrag des Gatepotentials, der für ein aktives Umschalten eines einzelnen NV-Zentrums in einen definierten Ladungszustand benötigt wird, hängt hierbei vom Abstand des NV-Zentrums relativ zur Al-Kante und zur Diamantoberfläche ab. Liegt die Flächendichte der Löcher im zweidimensionalen Kanal in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und ist die Hintergrunddotierung an Stickstoff und Bor kleiner als  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , können laut Simulationsergebnissen - bei einem Gatepotential von bis zu rund 30 V - einzelne NV-Zentren innerhalb eines Bereichs von ca.  $2 \mu\text{m}$  relativ zur Al-Kante und bis zu einer Tiefe von ca.  $60 \mu\text{m}$  aktiv und mit einer vergleichbaren Zeitkonstante manipuliert werden.

Aus der Simulation des zeitaufgelösten Schaltens von NV-Zentren konnte das theoretische Modell für einen Mechanismus aufgestellt werden, bei dem das NV-Zentrum durch eine Wechselwirkung mit dem zweidimensionalen Löcherkanal umgeladen wird.

Durch die Variation der Gatespannung wird eine Änderung der lokalen Löcherdichte hervorgerufen, so dass beim NV-Zentrum die Emission eines Lochs ins bzw. der Einfang eines Lochs aus dem Valenzband induziert wird. Dadurch ändert sich sein Ladungszustand entsprechend.

Für eine Simulation des zeitaufgelösten Umschaltens eines einzelnen NV-Zentrums wurde der Parameterwert für die Falltiefe  $E_T$  auf 0,3 eV oberhalb der Valenzbandkante festgesetzt, was dem in der Literatur angegebenen Wertebereich für Simulationen entspricht [47, 57, 64, 124].

Bei einem Einfangquerschnitt zwischen  $10^{-14}$  und  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup> wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die Zeitkonstante von 10 bzw. 100 ns erzielt. Dieser Einfangquerschnitt entspricht typischen Literaturwerten für ein Defektzentrum [121, 125–127].

Die Zeitkonstante für den Übergang von NV<sup>-</sup> nach NV<sup>+</sup> wird durch die Konzentration und die Lebensdauer eines Lochs im Valenzband bzw. im zweidimensionalen Löcherkanal und für den Übergang von NV<sup>+</sup> nach NV<sup>-</sup> durch die thermische Emission eines Lochs vom NV-Zentrum in das Valenzband bestimmt.

Eine Manipulation eines einzelnen NV-Zentrums über einen großen Tiefenbereich eröffnet die Möglichkeit, die NV-Zentren nahe der Kante des Al-Gates tiefer im Volumenkristall zu platzieren. Staudacher et al. [5] konnten zeigen, dass die Spin-Kohärenzzeit des Elektronenspins von NV<sup>-</sup> bei einer Vergrößerung der NV-Tiefe von rund 5 nm auf 30 nm um bis zu einer Größenordnung zunimmt ( $T_2 = 250 \mu\text{s}$ ) und durch eine dynamische Entkopplung auf  $T_2 = 3$  ms erhöht werden kann.

Die Zunahme der Spin-Kohärenzzeit ermöglicht eine präzisere Initialisierung, Manipulation, sowie ein Abspeichern und Auslesen von Quanteninformationen. Dies macht den Einsatz dieser Diode für quantenphysikalische Anwendungen wie z.B. Quantencomputing sehr attraktiv, da die Oberflächennähe der NV-Zentren keine entscheidende Rolle spielt.

Für die Simulation des zeitaufgelösten aktiven Schaltens wurde anstelle des quantenmechanischen das klassische Modell eingesetzt, weil zum einen gezeigt werden konnte, dass der Löcherkanal bei dieser geringen Löcherkonzentration näherungsweise dreidimensionale Eigenschaften aufweist und zum anderen Probleme der Konvergenz vermieden werden konnten.

Des Weiteren wurden optische Anregungsprozesse nicht berücksichtigt, d.h. es wurde eine schnelle Thermalisierung angenommen, so dass der Ladungszustand nur durch die Lage des Fermi-Niveaus bestimmt wird.

Das komplexe Niveau-System eines Ladungszustandes, bestehend aus dem Grundzustand, dem angeregten und dem metastabilen Zustand, wurde effektiv zu einem NV-Ladungsübergangsniveau reduziert. Dies entspricht dem Grundzustand des jeweiligen Ladungszustands.

Nicht berücksichtigt wurden auch Faktoren wie die Relaxation des eingefangenen Ladungsträgers vom angeregten Zustand in den Grundzustand des NV-Zentrums sowie die Anpassung der Elektronenkonfiguration und der lokalen Schwingungsmoden des NV-Zentrums. Es wurde angenommen, dass für diese internen Relaxationsprozesse die Zeitkonstanten vernachlässigbar sind.

Dieses Simulationsmodell wurde auch in den Veröffentlichungen von Hauf et al. [124, 128] und Grotz et al. [64] für eine planare Transistorstruktur aus Diamant mit einzelnen NV-Zentren angewandt.

Trotz dieser Vereinfachung der Komplexität erhielten sie eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus den Simulationen mit den Experimenten. Aus diesem Grunde war es gerechtfertigt, dieses vereinfachte Modell anzuwenden, dessen Ergebnisse ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen mit den in Kapitel 7 vorgestellten experimentellen Ergebnissen zeigten.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst, die erreichten Ziele bewertet und Anwendungsmöglichkeiten dieser Technologie aufgezeigt.

## 9. Zusammenfassung und Vergleich mit dem Stand der Technik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte mit Experimenten und Simulationen gezeigt werden, dass mit einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant der Ladungszustand und die spektralen Emissionseigenschaften von NV-Zentren aktiv manipuliert sowie mit einer kurzen Zeitkonstante und damit hochfrequent geschaltet werden können.

Durch eine am Al-Gate anliegende Spannung kann innerhalb der Löcherverarmungszone des zweidimensionalen Schottky-Übergangs eine Manipulation der Ladungszustandsverteilung von NV-Ensembles bzw. des Ladungszustandes eines einzelnen NV-Zentrums aktiv durchgeführt werden. Insbesondere kann ein einzelnes NV-Zentrum bei definierten Gatespannungen aktiv zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$  (optisch aktive Zustände) sowie  $NV^+$  (optisch nicht aktiver Zustand) geschaltet werden.

Mit einer Simulation der Bandstruktur des zweidimensionalen Schottky-Übergangs konnte gezeigt werden, dass das externe Potential ein elektrisches Feld in der Löcherverarmungszone erzeugt, das eine Veränderung der Bandverbiegung und damit eine Verschiebung des Fermi-Niveaus relativ zu den NV-Ladungsübergangsniveaus induziert. Auf diese Weise ändert sich das optisch und elektrisch induzierte dynamische Gleichgewicht der Ladungszustandsverteilung von NV-Ensembles bzw. des Ladungszustands eines einzelnen NV-Zentrums. Dies wirkt sich in einer Änderung der spektralen Emissionseigenschaften aus.

Der Betrag des Gatepotentials, der für ein aktives Umschalten eines einzelnen NV-Zentrums in einen definierten Ladungszustand benötigt wird, hängt hierbei vom Abstand des NV-Zentrums relativ zur Al-Kante und zur Diamantoberfläche ab. Liegt die Flächendichte der Löcher im zweidimensionalen Kanal in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und ist die Hintergrunddotierung an Stickstoff und Bor kleiner als  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , können laut Simulationsergebnissen - bei einem Gatepotential von bis zu rund 30 V - einzelne NV-Zentren innerhalb eines Bereichs von ca.  $2 \mu\text{m}$  relativ zur Al-Kante und bis zu einer Tiefe von ca.  $60 \mu\text{m}$  aktiv und mit vergleichbaren Zeitkonstanten manipuliert werden.

Die experimentell gemessenen Schaltraten betragen für den Übergang von  $NV^-/NV^0$  nach  $NV^+$  bzw. für den Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^0/NV^-$  ca. 100 MHz bzw. 2 – 10 MHz. Diese Raten des kombinierten optischen und elektrischen Schaltens sind mindestens um drei Größenordnungen größer als die Rate der Hyperfein-Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin und einem Kernspin von 2.6 kHz. Auch sind sie um mehrere Größenordnungen schneller im Vergleich zu anderen Technologien. So

wird beispielsweise für ein optisch induziertes Schalten eines einzelnen NV-Zentrums zwischen  $NV^-$  und  $NV^0$  wegen der Zwei-Photonen-Absorption eine Schaltrate von rund 1 MHz erreicht. Auf rein elektrischem Wege wird in der intrinsischen Schicht einer pin-Diode aus Diamant eine Schaltrate von 0,7 MHz erreicht [23, 55, 59].

Mit einer pin-Diode [59, 62, 63] bzw. einem ionischen Feldeffekt-Transistor [64] kann ein einzelnes NV-Zentrum nur zwischen den Zuständen  $NV^-$  und  $NV^0$  bzw.  $NV^+$  und  $NV^0$  geschaltet werden. Bei diesen Technologien ist es nicht möglich, mittels eines externen Potentials das Fermi-Niveau über alle Ladungsübergangsniveaus eines NV-Zentrums zu verschieben.

Aus der Simulation der zeitaufgelösten Änderung des Ladungszustandes von NV-Zentren konnte ein theoretisches Modell für den Mechanismus aufgestellt werden, bei dem das NV-Zentrum durch eine Wechselwirkung mit dem zweidimensionalen Löcherkanal umgeladen wird. Durch die Variation der Gatespannung wird eine Änderung der lokalen Löcherdichte hervorgerufen, so dass beim NV-Zentrum die Emission eines Lochs in das bzw. der Einfang eines Lochs aus dem Valenzband induziert wird. Dadurch ändert sich sein Ladungszustand entsprechend.

Für eine Simulation des schnellen Umschaltens eines einzelnen NV-Zentrums wurde der Parameterwert für die Falltiefe  $E_T$  auf 0,3 eV oberhalb der Valenzbandkante festgesetzt, was dem in der Literatur angegebenen Wertebereich für Simulationen entspricht [47, 57, 64, 124].

Bei einem Einfangquerschnitt zwischen  $10^{-14} \text{ cm}^2$  und  $10^{-15} \text{ cm}^2$  wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die Zeitkonstante von 10 ns bzw. 100 ns erzielt. Dies entspricht typischen Literaturwerten [121, 125–127]. Die Zeitkonstante für den Übergang von  $NV^-$  nach  $NV^+$  wird durch die Konzentration und die Lebensdauer eines Lochs im Valenzband bzw. im zweidimensionalen Löcherkanal und für den Übergang von  $NV^+$  nach  $NV^-$  durch die thermische Emission eines Lochs vom NV-Zentrum in das Valenzband bestimmt.

Zur Realisierung einer zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant für eine reproduzierbare, langzeitstabile aktive und schnelle Manipulation von einzelnen NV-Zentren werden folgende zusätzliche Prozessschritte bei der Diodenherstellung zur Optimierung vorgeschlagen:

Zum einen kann durch eine kontrollierte Teiloxidation der H-terminierten Oberfläche mittels Ozon eine definierte Flächendichte im Löcherkanal erzeugt werden [106], zum anderen kann durch eine Passivierung der H-terminierten Diamantoberfläche mittels einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nach dem ALD-Verfahren (für englisch *Atomic Layer Deposition*) [118] auf der Diamantoberfläche für die Stabilität der H-Terminierung und somit der Diodeneigenschaften gesorgt werden.

Eine zweidimensionale Al-Schottky-Diode aus Diamant kann für viele quantenoptische Anwendungen eingesetzt werden, die eine aktive und schnelle Manipulation - d.h. mit einer Zeitkonstante zwischen 10 und 100 ns - des Ladungszustandes bzw. der spektralen Emissionseigenschaften von NV-Zentren als Einzelphotonenemitter erfordern. Sie kann in elektronische Schaltkreise bzw. in hybride Architekturen [129] integriert werden. Anwendungsbeispiele dieser Technologie werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

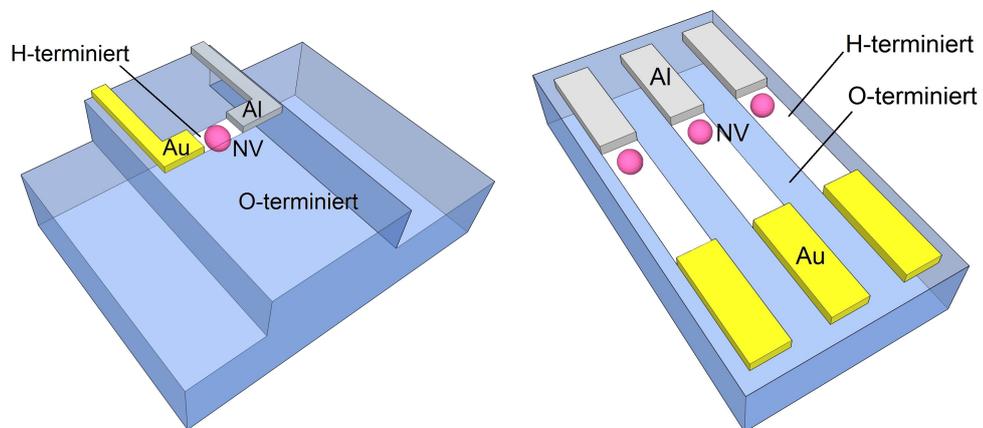
### **Fazit**

Im Rahmen dieser Arbeit konnten alle experimentellen und technologischen Ziele umgesetzt werden, die in Kap. 2.2.3 formuliert wurden. Diese erreichten Ziele sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

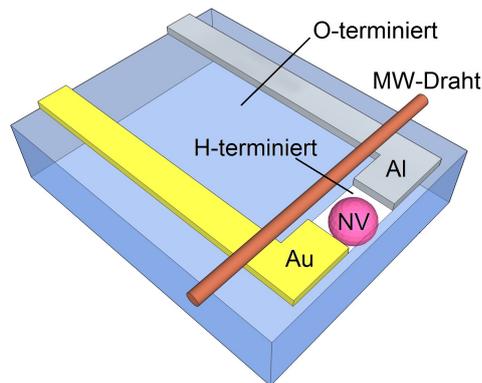
- Einfacher Herstellungsprozess
- Möglichkeit einer Integration in hybride Architekturen
- Zweidimensionale Struktur für eine leichtere Miniaturisierung
- Möglichkeit der individuellen Adressierbarkeit einzelner NV-Zentren
- Aktive Stabilisierung der Ladungszustände  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$
- Aktives Schalten zwischen allen drei Ladungszuständen  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$
- Schaltfrequenzen höher als 1 MHz

## 9.1. Ausblick

Die im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit vorgestellte Technologie für eine aktive und hochfrequente Manipulation des Ladungszustandes und der spektralen Emissionseigenschaften eines einzelnen NV-Zentrums als Einzelphotonenemitter kann auch auf andere Einzelphotonenemitter wie z.B. das SiV-Zentrum (Silizium-Vakanzzentrum) angewendet werden [130, 131]. Somit ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Im Folgenden werden potentielle Anwendungsfelder aufgezeigt, die in Abb. 9.1 schematisch dargestellt sind.



(a) Steuerung der Einzelphotonenemitter (b) Realisierung eines Quantenregisters



(c) Technologie für die Metrologie

**Abbildung 9.1.:** Schematische Darstellung einiger potentieller Anwendungsfelder für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Technologie der zweidimensionalen Al-Schottky-Diode aus Diamant zur aktiven und hochfrequenten Manipulation von Defektzentren.

### Steuerung der Einzelphotonenemitter

Die zweidimensionale Al-Schottky-Diode aus Diamant kann dazu genutzt werden, mit dem Gatepotential eine **Steuerung der spektralen Emissionseigenschaften** eines Einzelphotonenemitters für die optische Kommunikation und Quantenkryptographie zu realisieren. Wie in Abb. 9.1(a) schematisch dargestellt, können Einzelphotonenemitter in photonische Strukturen, Netzwerke oder Kavitäten integriert werden, um beispielsweise quantenelektrodynamische Experimente durchzuführen oder als Quantenrepeater eingesetzt zu werden [129, 132–134].

Des Weiteren bedeutet dies eine **Erweiterung der experimentellen Flexibilität für eine Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener, noch unbekannter oder wenig erforschter Defektzentren**. Durch eine Variation des Gatepotentials und der damit einhergehenden aktiven Verschiebung des Fermi-Niveaus kann ermittelt werden, welche Ladungszustände und Emissionseigenschaften ein Defektzentrum annehmen kann. Diese Vorgehensweise wird den experimentellen Aufwand und den Zeitfaktor erheblich verringern, da die Untersuchung an ein und demselben Zentrum durchgeführt werden kann und eine systematische Untersuchung von Defektzentren mittels einer passiven Kontrolle (unterschiedliche Oberflächenterminierung sowie p- und n-Dotierung) entfällt.

### Realisierung eines Quantenregisters

Für die Realisierung eines Quantenregisters mit NV-Zentren können die Al-Gates derart strukturiert werden, dass einzelne Zentren separat adressiert werden können (Abb. 9.1(b)).

Wie in Kapitel 8 bereits erwähnt, eröffnet die Manipulation eines einzelnen NV-Zentrums über einen großen Tiefenbereich die Möglichkeit, das Zentrum nahe der Kante des Al-Gates tiefer im Volumenkristall zu platzieren. Durch die hiermit verbundene Zunahme der Spin-Kohärenzzeit nimmt die Linienbreite der Elektronenspinresonanz ab, was eine **präzisere Initialisierung, Manipulation sowie ein Abspeichern und Auslesen von Quanteninformationen ermöglicht**.

Über die optische Polarisierung und das Auslesen des Spinzustands des Elektronenspins eines NV-Zentrums kann mittels der magnetischen Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspin oder mittels der Hyperfein-Wechselwirkung der Kernspin eines benachbarten Defektzentrums ebenfalls polarisiert und ausgelesen werden, obwohl dieses optisch nicht aktiv ist [45, 46]. Des Weiteren kann über eine Verschränkung der Quantenzustände von Quantenbits und Photonen ein Quantennetzwerk über große räumliche Distanzen (mehrere Meter) etabliert werden [134].

Mit Hilfe dieser quantenmechanischen Eigenschaften bzw. Effekte kann eine räumliche Trennung der zweidimensionalen Al-Schottky-Diodenstruktur mit einem NV-Zentrum von einem (dunklen) Quantenregister für die Verarbeitung und das Abspeichern von Quanteninformationen realisiert werden. Dadurch können störende Effekte vermieden werden, die durch das Laserlicht oder durch das elektrische Feld im Bereich der planaren Diodenstruktur hervorgerufen werden könnten.

### Technologie für Metrologie

Die entwickelte Technologie kann - wegen der Stabilisierung des  $NV^-$ -Zustands durch eine definierte Gatespannung - auch im Bereich der Metrologie, d.h. der Messung von magnetischen und elektrischen Feldern sowie der lokalen Temperatur eingesetzt werden [1, 38, 39]. Hierzu kann beispielsweise, wie schematisch in Abb. 9.1(c) gezeigt, die Diode so realisiert werden, dass das  $NV^-$ -Zentrum möglichst nahe an der Oberfläche (d.h. nahe der Seitenfläche der Diode) platziert wird. Ein leitender Draht dient für die Einkopplung von Mikrowellenstrahlung für eine Elektronenspinresonanz.

Diese Diodenstruktur kann sogar für eine **photoelektrische Detektion der magnetischen Resonanz** eingesetzt werden [135]. Bei dieser Methode wird der Elektronenspin des  $NV^-$ -Zentrums photoelektrisch mittels des Zwei-Photonen-Ionisationsprozesses eines Elektrons vom  $NV^-$ -Zentrum in das Leitungsband ausgelesen. Bei den Resonanzfrequenzen der Mikrowelle werden wegen der spinabhängigen Dynamik der Photoionisation (spinabhängige strahlungslose Übergänge in den metastabilen Singlett-Zustand) Minima im Photostrom detektiert. Die hierbei entstehenden freien Photoelektronen werden in Richtung des Al-Schottky-Kontaktes beschleunigt, weil die zweidimensionale Diode in Sperrrichtung betrieben wird (Bandschema, siehe Abb. 6.2(b) in Kap. 6.1 und Abb. 8.7(c) in Kap. 8.4). Mit dieser Methode kann die - wegen der Optik des Konfokalmikroskops und des großen Brechungsindex von Diamant - **geringe Effizienz sowie Beugungsbegrenzung der optischen Detektion der magnetischen Resonanz überwunden werden**. Bourgeois et al. konnten zeigen, dass selbst bei einer elektrischen Feldstärke in der Größenordnung von 10 kV/cm kein messbarer Einfluss der Stark-Verschiebung auf das ODMR- (für englisch Optical Detection of Magnetic Resonance) bzw. PDMR-Spektrum (für englisch Photocurrent Detection of Magnetic Resonance) zu beobachten ist [135].

Gali et al. [136] sagen durch ab-initio-Berechnungen der optoelektronischen Eigenschaften eines  $NV^-$ -Zentrums voraus, dass der neutrale Zustand - im Vergleich zum negativen - einen Magnetfeldsensor mit höherer Sensitivität darstellt. Durch Anwendung einer Sensorstruktur, die wie in Abb. 9.1(c) gezeigt ist, kann durch ein aktives Umschalten zwischen dem negativen und neutralen Zustand des  $NV^-$ -Zentrums die Vorhersage der magnetometrischen Eigenschaften unter gleichen Bedingungen experimentell überprüft und direkt miteinander verglichen werden.

Wegen der oben beschriebenen Kopplung des Elektronenspins eines  $NV^-$ -Zentrums mit dem Kernspin eines Atoms im Diamantgitter kann diese Konfiguration, in Verbindung mit der Stabilisierung des Ladungszustandes durch die Diodenstruktur, als ein **Navigationsensor bzw. als ein Rotationsensor in tragbaren Geräten und im Automobilbereich** eingesetzt werden [137].

Anhand der genannten Beispiele wird deutlich, dass die zweidimensionale Schottky-Diode - bestehend aus einem Al-Kontakt auf einer H-terminierten Diamantoberfläche - für eine aktive und hochfrequente Manipulation von einzelnen  $NV^-$ -Zentren sowie anderer Defektzentren einen entscheidenden Schritt für eine Vielzahl quantenphysikalischer Anwendungen und Experimenten darstellt.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. *Nature*, 455(7213):648–651, Oct 2008.
- [2] A. C. Johnson, J. R. Petta, J. M. Taylor, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson, and A. C. Gossard. Triplet-singlet spin relaxation via nuclei in a double quantum dot. *Nature*, 435(7044):925–928, Jun 2005.
- [3] F. H. L. Koppens, C. Buizert, K. J. Tielrooij, I. T. Vink, K. C. Nowack, T. Meunier, L. P. Kouwenhoven, and L. M. K. Vandersypen. Driven coherent oscillations of a single electron spin in a quantum dot. *Nature*, 442(7104):766–771, Aug 2006.
- [4] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tisler, V. Jacques, P. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nat. Mater.*, 8(5):383–387, May 2009.
- [5] T. Staudacher, F. Ziem, L. Haeussler, R. Stoehr, S. Steinert, F. Reinhard, J. Scharpf, A. Denisenko, and J. Wrachtrup. Enhancing the spin properties of shallow implanted nitrogen vacancy centers in diamond by epitaxial overgrowth. *Appl. Phys. Lett.*, 101(21):212401, 2012.
- [6] A. Tallaire, M. Lesik, V. Jacques, S. Pezzagna, V. Mille, O. Brinza, J. Meijer, B. Abel, J.F. Roch, A. Gicquel, and J. Achard. Temperature dependent creation of nitrogen-vacancy centers in single crystal CVD diamond layers. *Diam. Relat. Mater.*, 51:55–60, Jan 2015.
- [7] P. P. Altermatt, A. Schenk, F. Geelhaar, and G. Heiser. Reassessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing. *J. Appl. Phys.*, 93(3):1598, 2003.
- [8] S. M. Sze and K. N. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-V C H Verlag GmbH, third edition, 2006.
- [9] L. S. Pan and D. R. Kania, editors. *Diamond: Electronic Properties and Applications*. Springer USA, Boston, MA, 1995.
- [10] A. Faraon, P. E. Barclay, C. Santori, K.-M. C. Fu, and R. G. Beausoleil. Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity. *Nat. Photonics*, 5(5):301–305, May 2011.

- [11] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer Verlag, 2001.
- [12] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, and B. Burchard. Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 39(1):37–41, Jan 2006.
- [13] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Stable single-photon source in the near infrared. *New J. Phys.*, 6:98–98, Jul 2004.
- [14] S. Lal, T. Dallas, S. Yi, S. Gangopadhyay, M. Holtz, and F. G. Anderson. Defect photoluminescence in polycrystalline diamond films grown by arc-jet chemical-vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 54(19):13428–13431, Nov 1996.
- [15] A. Gruber. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, Jun 1997.
- [16] G. Davies and M. F. Hamer. Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 348(1653):285–298, Feb 1976.
- [17] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports Prog. Phys.*, 41(8):1201–1248, Aug 1978.
- [18] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup, A. Nizovtsev, and S. Kilin. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12):2160, 2002.
- [19] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup. Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin. *Phys. Rev. Lett.*, 92(7):076401, Feb 2004.
- [20] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup. Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate. *Phys. Rev. Lett.*, 93(13):130501, Sep 2004.
- [21] M. T. Wolfer. *Mikro-Photolumineszenz an fluoreszierenden Defektzentren in CVD-gewachsenen einkristallinen Diamantschichten*. Dissertation, Universität Freiburg, 2012.
- [22] J. P. Goss, P. R. Briddon, M. J. Rayson, S. J. Sque, and R. Jones. Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond. *Phys. Rev. B*, 72(3):035214, Jul 2005.
- [23] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection. *New J. Phys.*, 15(1):013064, Jan 2013.
- [24] C. F. O Graeff, E. Rohrer, C. E. Nebel, M. Stutzmann, H. Guettler, and R. Zachai. Optical excitation of paramagnetic nitrogen in chemical vapor deposited diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 69(21):3215, 1996.

- [25] A. T. Collins. The Fermi level in diamond. *J. Phys. Condens. Matter*, 14(14):3743–3750, Apr 2002.
- [26] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. *Phys. Rev. B*, 82(11):115449, Sep 2010.
- [27] Y. Mita. Change of absorption spectra in type-I b diamond with heavy neutron irradiation. *Phys. Rev. B*, 53(17):11360–11364, May 1996.
- [28] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter. Stable Solid-State Source of Single Photons. *Phys. Rev. Lett.*, 85(2):290–293, Jul 2000.
- [29] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J.-F. Roch. Photoluminescence of single colour defects in 50nm diamond nanocrystals. *Phys. B Condens. Matter*, 376-377(1):926–929, Apr 2006.
- [30] A. T. Collins, M. F. Thomaz, and M. I. B. Jorge. Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 16(11):2177–2181, Apr 1983.
- [31] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt. Lett.*, 25(17):1294, Sep 2000.
- [32] M. W. Doherty, F. Dolde, H. Fedder, F. Jelezko, J. Wrachtrup, N. B. Manson, and L. C. L. Hollenberg. Theory of the ground-state spin of the NV- center in diamond. *Phys. Rev. B*, 85(20):205203, May 2012.
- [33] M. W. Doherty, V. V. Struzhkin, D. A. Simpson, L. P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T. J. Karle, R. J. Hemley, N. B. Manson, L. C. L. Hollenberg, and S. Prawer. Electronic Properties and Metrology Applications of the Diamond NV- Center under Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 112(4):047601, Jan 2014.
- [34] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Read-out of single spins by optical spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter*, 16(30):R1089–R1104, Aug 2004.
- [35] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond: A review. *Phys. status solidi*, 203(13):3207–3225, Oct 2006.
- [36] N. Aslam, M. Pfender, R. Stöhr, P. Neumann, M. Scheffler, H. Sumiya, H. Abe, S. Onoda, T. Ohshima, J. Isoya, and J. Wrachtrup. Single Spin Optically Detected Magnetic Resonance with E-Band Microwave Resonators. *ArXiv*, pages 1–7, Mar 2015.
- [37] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 455(7213):644–647, Oct 2008.

- [38] L. Rondin, J. P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond. *Reports Prog. Phys.*, 77(5):056503, May 2014.
- [39] P. Neumann, I. Jakobi, F. Dolde, C. Burk, R. Reuter, G. Waldherr, J. Honert, T. Wolf, A. Brunner, J. H. Shim, D. Suter, H. Sumiya, J. Isoya, and J. Wrachtrup. High-Precision Nanoscale Temperature Sensing Using Single Defects in Diamond. *Nano Lett.*, 13(6):2738–2742, Jun 2013.
- [40] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nat. Phys.*, 7(6):459–463, Jun 2011.
- [41] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Multipartite Entanglement Among Single Spins in Diamond. *Science*, 320(5881):1326–1329, Jun 2008.
- [42] P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid. *Nat. Phys.*, 6(4):249–253, Apr 2010.
- [43] P. Neumann, J. Beck, M. Steiner, F. Rempp, H. Fedder, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup, and F. Jelezko. Single-Shot Readout of a Single Nuclear Spin. *Science*, 329(5991):542–544, Jul 2010.
- [44] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J. R. Rabeau, N. Stavrias, A. D. Greentree, S. Praver, J. Meijer, J. Twamley, P. R. Hemmer, and J. Wrachtrup. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond. *Nat. Phys.*, 2(6):408–413, Jun 2006.
- [45] J. Wrachtrup and F. Jelezko. Processing quantum information in diamond. *J. Phys. Condens. Matter*, 18(21):S807–S824, May 2006.
- [46] F. Shi, Q. Zhang, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Du, F. Reinhard, and J. Wrachtrup. Quantum logic readout and cooling of a single dark electron spin. *Phys. Rev. B*, 87(19):195414, May 2013.
- [47] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom. Quantum computing with defects. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107(19):8513–8518, May 2010.
- [48] D. P. DiVincenzo. The Physical Implementation of Quantum Computation. *Fortschritte der Phys.*, 48(9-11):771–783, sep 2000.
- [49] R. Kolesov, B. Grotz, G. Balasubramanian, R. J. Stöhr, A. A. L. Nicolet, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nat. Phys.*, 5(7):470–474, Jul 2009.

- [50] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson. Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal-Diamond Hybrid Structure at Room Temperature. *Nano Lett.*, 9(4):1694–1698, Apr 2009.
- [51] L. T. Hall, G. C. G. Beart, E. A. Thomas, D. A. Simpson, L. P. McGuinness, J. H. Cole, J. H. Manton, R. E. Scholten, F. Jelezko, J. Wrachtrup, S. Petrou, and L. C. L. Hollenberg. High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond. *Sci. Rep.*, 2:401, May 2012.
- [52] C. Mousoulis, T. Maleki, B. Ziaie, and C. P. Neu. Atomic force microscopy-coupled microcoils for cellular-scale nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 102(14):143702, 2013.
- [53] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P.R. Hemmer, and J. Wrachtrup. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Appl. Phys. B*, 82(2):243–246, Feb 2006.
- [54] N. B. Manson and J. P. Harrison. Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond. *Diam. Relat. Mater.*, 14(10):1705–1710, Oct 2005.
- [55] G. Waldherr, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, A. Gali, T. Frauenheim, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Dark States of Single Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Unraveled by Single Shot NMR. *Phys. Rev. Lett.*, 106(15):157601, Apr 2011.
- [56] K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, and R. G. Beausoleil. Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 96(12):121907, 2010.
- [57] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido. Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Phys. Rev. B*, 83(8):081304, Feb 2011.
- [58] P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac, and M. D. Lukin. Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second. *Science (80-. )*, 336(6086):1283–1286, Jun 2012.
- [59] Y. Doi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, S. Yamasaki, P. Neumann, J. Wrachtrup, Y. Suzuki, and N. Mizuochi. Deterministic Electrical Charge-State Initialization of Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond. *Phys. Rev. X*, 4(1):011057, Mar 2014.
- [60] S. Cui and E. L. Hu. Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 103(5):051603, 2013.
- [61] K. Beha, A. Batalov, N. B. Manson, R. Bratschitsch, and A. Leitenstorfer. Optimum Photoluminescence Excitation and Recharging Cycle of Sin-

- gle Nitrogen-Vacancy Centers in Ultrapure Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 109(9):097404, Aug 2012.
- [62] N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Notthaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and S. Yamasaki. Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond. *Nat. Photonics*, 6(5):299–303, Apr 2012.
- [63] H. Kato, M. Wolfer, C. Schreyvogel, M. Kunzer, W. Mueller-Sebert, H. Obloh, S. Yamasaki, and C. Nebel. Tunable light emission from nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond PIN diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 102(15):151101, 2013.
- [64] B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido. Charge state manipulation of qubits in diamond. *Nat. Commun.*, 3:729, Mar 2012.
- [65] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Room temperature stable single-photon source. *Eur. Phys. J. D - At. Mol. Opt. Phys.*, 18(2):191–196, Feb 2002.
- [66] R. H. Webb. Confocal optical microscopy. *Reports Prog. Phys.*, 59(3):427–471, Mar 1996.
- [67] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, and S. M. Woollard. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(36):364221, Sep 2009.
- [68] W. Windl, P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, P. Giannozzi, and S. Baroni. Second-order Raman spectra of diamond from ab initio phonon calculations. *Phys. Rev. B*, 48(5):3164–3170, Aug 1993.
- [69] J. Wagner, C. Wild, and P. Koidl. Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films. *Appl. Phys. Lett.*, 59(7):779, 1991.
- [70] M. Berthel, O. Mollet, G. Dantelle, T. Gacoin, S. Huant, and A. Drezet. Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 91(3):035308, Jan 2015.
- [71] R. Hanbury Brown and R.Q. Twiss. A new type of interferometer for use in radio astronomy. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 45(366):663–682, Jul 1954.
- [72] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light. *Nature*, 177(4497):27–29, Jan 1956.
- [73] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. Man-Made Diamonds. *Nature*, 176(4471):51–55, Jul 1955.

- [74] A. Paoletti and A. Tucciarone. *The Physics of Diamond*. IOS Press, Amsterdam (Netherlands), 1997.
- [75] J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, and A. Gicquel. Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates. *Phys. status solidi*, 211(10):2264–2267, Oct 2014.
- [76] M. Wolfer. *Homoepitaktische Abscheidung von Diamant mittels Mikrowellenplasma-CVD*. Diploma thesis, Universität Freiburg, 2008.
- [77] M. Fuener, C. Wild, and P. Koidl. Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis. *Appl. Phys. Lett.*, 72(10):1149, 1998.
- [78] M. Yamamoto, T. Teraji, and T. Ito. Improvement in the crystalline quality of homoepitaxial diamond films by oxygen plasma etching of mirror-polished diamond substrates. *J. Cryst. Growth*, 285(1-2):130–136, Nov 2005.
- [79] A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, and R.J. Cruddace. Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition. *Diam. Relat. Mater.*, 15(10):1700–1707, Oct 2006.
- [80] F. Omnès, P. Muret, P.-N. Volpe, M. Wade, J. Pernot, and F. Jomard. Study of boron doping in MPCVD grown homoepitaxial diamond layers based on cathodoluminescence spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and capacitance-voltage measurements. *Diam. Relat. Mater.*, 20(7):912–916, Jul 2011.
- [81] R. Samlenski, C. Haug, R. Brenn, C. Wild, R. Locher, and P. Koidl. Incorporation of nitrogen in chemical vapor deposition diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 67(19):2798, 1995.
- [82] Q. Liang, C. Y. Chin, J. Lai, C.-S. Yan, Y. Meng, H.-K. Mao, and R. J. Hemley. Enhanced growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high gas pressures. *Appl. Phys. Lett.*, 94(2):024103, 2009.
- [83] K. Ohno, F. Joseph Heremans, L. C. Bassett, B. A. Myers, D. M. Toyli, A. C. Bleszynski Jayich, C. J. Palmstrom, and D. D. Awschalom. Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping. *Appl. Phys. Lett.*, 101(8):082413, 2012.
- [84] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Appl. Phys. Lett.*, 87(26):261909, 2005.
- [85] S. Pezzagna, D. Rogalla, H.-W. Becker, I. Jakobi, F. Dolde, B. Naydenov, J. Wrachtrup, F. Jelezko, C. Trautmann, and J. Meijer. Creation of colour

- centres in diamond by collimated ion-implantation through nano-channels in mica. *Phys. status solidi*, 208(9):2017–2022, Sep 2011.
- [86] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and J. Meijer. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond. *New J. Phys.*, 12(6):065017, Jun 2010.
- [87] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, and A. Zaitsev. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission - overview and critical remarks. *New J. Phys.*, 13(3):035024, Mar 2011.
- [88] I. Ruge and H. Mader. *Halbleiter-Technologie*. Springer Verlag, 1991.
- [89] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiott. Range Concepts and Heavy Ion Ranges. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33(14), 1963.
- [90] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 268(11-12):1818–1823, Jun 2010.
- [91] C. Santori, P. E. Barclay, K.-M. C. Fu, and R. G. Beausoleil. Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing. *Phys. Rev. B*, 79(12):125313, Mar 2009.
- [92] K. Iakoubovskii and G. J. Adriaenssens. Trapping of vacancies by defects in diamond. *J. Phys. Condens. Matter*, 13:6015–6018, 2001.
- [93] J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, E. Snidero, and P. Bergonzo. Capacitance-voltage studies of Al-Schottky contacts on hydrogen-terminated diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 81(4):637, 2002.
- [94] B. Gelmont, M. Shur, and C. Moglesture. Theory of junction between two-dimensional electron gas and p-type semiconductor. *IEEE Trans. Electron Devices*, 39(5):1216–1222, May 1992.
- [95] M. I. Landstrass and K. V. Ravi. Resistivity of chemical vapor deposited diamond films. *Appl. Phys. Lett.*, 55(10):975, 1989.
- [96] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura. Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 68(3):376, 1996.
- [97] C. E. Nebel, B. Rezek, and A. Zrenner. Electronic properties of the 2D-hole accumulation layer on hydrogen terminated diamond. *Diam. Relat. Mater.*, 13(11-12):2031–2036, Nov 2004.
- [98] C. E. Nebel, B. Rezek, and A. Zrenner. Electronic properties of the 2D-hole accumulation layer on hydrogen terminated diamond. *Diam. Relat. Mater.*, 13(11-12):2031–2036, Nov 2004.
- [99] C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, and H. Watanabe. Surface electronic properties of H-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes. *Phys. status solidi*, 203(13):3273–3298, Oct 2006.

- [100] B. Rezek and C. E. Nebel. Kelvin force microscopy on diamond surfaces and devices. *Diam. Relat. Mater.*, 14(3-7):466–469, Mar 2005.
- [101] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley. Origin of Surface Conductivity in Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 85(16):3472–3475, Oct 2000.
- [102] R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler, J. Ristein, L. Ley, and A. Stampfl. Dispersions of surface states on diamond (100) and (111). *Phys. Rev. B*, 55(16):10841–10847, Apr 1997.
- [103] F. Maier, J. Ristein, and L. Ley. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. *Phys. Rev. B*, 64(16):165411, Oct 2001.
- [104] J. Robertson and M. J. Rutter. Band diagram of diamond and diamond-like carbon surfaces. *Diam. Relat. Mater.*, 7(2-5):620–625, Feb 1998.
- [105] J. Ristein, F. Maier, M. Riedel, J. B. Cui, and L. Ley. Surface Electronic Properties of Diamond. *Phys. status solidi*, 181(1):65–76, Sep 2000.
- [106] M. R. Dankerl. *Electronic properties of electrolyte-gated diamond FETs for bio-electronic applications*. Dissertation, Technische Universität München, 2012.
- [107] S. Ri, K. Tashiro, S. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kimura, T. Kurosu, and M. Iida. Hall Effect Measurements of Surface Conductive Layer on Undoped Diamond Films in NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> Atmospheres. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(Part 1, No. 6A):3492–3496, Jun 1999.
- [108] H. Kawarada. High-Current Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors on H-Terminated Diamond Surfaces and Their High-Frequency Operation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51(9):090111, Sep 2012.
- [109] M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley. Recovery of surface conductivity of H-terminated diamond after thermal annealing in vacuum. *Phys. Rev. B*, 69(12):125338, Mar 2004.
- [110] H. J. Looi, R. B. Jackman, and J. S. Foord. High carrier mobility in polycrystalline thin film diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 72(3):353, 1998.
- [111] C. E. Nebel, H. Kato, B. Rezek, D. Shin, D. Takeuchi, H. Watanabe, and T. Yamamoto. Electrochemical properties of undoped hydrogen terminated CVD diamond. *Diam. Relat. Mater.*, 15(2-3):264–268, Feb 2006.
- [112] J. Isberg. High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond. *Science*, 297(5587):1670–1672, Sep 2002.
- [113] S. G. Petrosyan. Contact phenomena in low-dimensional electron systems. *Sov. Phys. JETP*, 69(6):1261–1266, 1990.
- [114] E. H. Rhoderick and R. H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon, Oxford, 1988.

- [115] K. Tsugawa, H. Noda, K. Hirose, and H. Kawarada. Schottky barrier heights, carrier density, and negative electron affinity of hydrogen-terminated diamond. *Phys. Rev. B*, 81(4):045303, Jan 2010.
- [116] B. Rezek, C. Sauerer, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, E. Snidero, and P. Bergonzo. Scribing into hydrogenated diamond surfaces using atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 82(19):3336, 2003.
- [117] P. Siyushev, H. Pinto, M. Vörös, A. Gali, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Optically Controlled Switching of the Charge State of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond at Cryogenic Temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 110(16):167402, Apr 2013.
- [118] A. Hiraiwa, A. Daicho, S. Kurihara, Y. Yokoyama, and H. Kawarada. Refractory two-dimensional hole gas on hydrogenated diamond surface. *J. Appl. Phys.*, 112(12):124504, 2012.
- [119] Silvaco Inc. Atlas: Device simulation software, user’s manual, 2014.
- [120] D. Takeuchi, H. Kato, G. S. Ri, T. Yamada, P. R. Vinod, D. Hwang, C. E. Nebel, H. Okushi, and S. Yamasaki. Direct observation of negative electron affinity in hydrogen-terminated diamond surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 86(15):152103, 2005.
- [121] A. M. O. D. Da Costa. *Investigation of Properties of High Purity Synthetic Single Crystal Type IIa Diamond for Electronic Applications*. Dissertation, University of Witwatersrand, Johannesburg, 2007.
- [122] A. Trellakis, T. Andlauer, and P. Vogl. Efficient Solution of the Schrödinger-Poisson Equations in Semiconductor Device Simulations. In *Large-Scale Sci. Comput. 5th Int. Conf. LSSC 2005, Sozopol, Bulg. June 6-10, 2005*, pages 602–609. Springer Verlag, 2006.
- [123] M. Gabrysch. *Electronic properties of diamond*. Dissertation, Uppsala University, 2008.
- [124] M. V. Hauf, P. Simon, N. Aslam, M. Pfender, P. Neumann, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido. Addressing Single Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond with Transparent in-Plane Gate Structures. *Nano Lett.*, 14(5):2359–2364, May 2014.
- [125] C. E. Nebel. Electronic properties of CVD diamond. *Semicond. Sci. Technol.*, 18(3):S1–S11, Mar 2003.
- [126] M. Pomorski. *Electronic Properties of Single Crystal CVD Diamond and its Suitability for Particle Detection in Hadron Physics Experiments*. Dissertation, Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2008.
- [127] J. Pernot. *Electrical transport in doped diamond*. Habilitation, Institut Néel, CNRS-UJF, 2010.

- [128] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido. Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Phys. Rev. B*, 83(8):081304, Feb 2011.
- [129] A. V. Tsukanov. Quantum memory based on ensemble states of NV centers in diamond. *Russ. Microelectron.*, 42(3):127–147, May 2013.
- [130] A. Gali and J. R. Maze. Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties. *Phys. Rev. B*, 88(23):235205, Dec 2013.
- [131] E. K. Neu. *Silicon vacancy color centers in chemical vapor deposition diamond: new insights into promising solid state single photon sources*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2012.
- [132] M. Barth, N. Nüsse, B. Löchel, and O. Benson. Controlled coupling of a single-diamond nanocrystal to a photonic crystal cavity. *Opt. Lett.*, 34(7):1108, Apr 2009.
- [133] P. E. Barclay, K.-M. C. Fu, C. Santori, and R. G. Beausoleil. Chip-based microcavities coupled to nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 95(19):191115, 2009.
- [134] H. Bernien, B. Hensen, W. Pfaff, G. Koolstra, M. S. Blok, L. Robledo, T. H. Taminiau, M. Markham, D. J. Twitchen, L. Childress, and R. Hanson. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres. *Nature*, 497(7447):86–90, Apr 2013.
- [135] E. Bourgeois, A. Jarmola, P. Siyushev, M. Gulka, J. Hruby, F. Jelezko, D. Budker, and M. Nesladek. Photoelectric detection of electron spin resonance of nitrogen-vacancy centres in diamond. *Nat. Commun.*, 6:8577, Oct 2015.
- [136] A. Gali. Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit. *Phys. Rev. B*, 79(23):235210, Jun 2009.
- [137] A. Ajoy and P. Cappellaro. Stable three-axis nuclear-spin gyroscope in diamond. *Phys. Rev. A*, 86(6):062104, Dec 2012.



# A. Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
<b>Al</b>	Aluminium (aluminium)
<b>ALD</b>	Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition)
<b>APD</b>	Avalanche-Photodiode (avalanche photodiode)
<b>Au</b>	Gold (gold)
<b>CL</b>	Kathodolumineszenz (cathodoluminescence)
<b>CPD</b>	Kontaktpotentialdifferenz (contact potential difference)
<b>CVD</b>	Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
<b>2DHG</b>	Zweidimensionaler Löcherkanal (two-dimensional hole gas)
<b>FPGA</b>	feldprogrammierbare Gatteranordnung (field programmable gate array)
<b>GaAs</b>	Galliumarsenid (gallium arsenide)
<b>Ge</b>	Germanium (germanium)
<b>HBT</b>	Hanbury-Brown und Twiss
<b>HPHT</b>	Hochdruck-Hochtemperatur (high pressure high temperature)
<b>IR</b>	Infrarot (infrared)
<b>ISFET</b>	ionischer Feldeffekt-Transistor (ionic solution field effect transistor)
<b>MWPECVD</b>	Mikrowellenplasma CVD (microwave-plasma enhanced CVD)
<b>NA</b>	Numerische Apertur (numerical aperture)
<b>NPL</b>	Null-Phononen-Linie (zero-phonon line)
<b>NV-Zentrum</b>	Stickstoff-Vakanz-Zentrum (nitrogen vacancy center)
<b>ODMR</b>	optisch detektierbare magnetische Resonanz (optical detection of magnetic resonance)
<b>OES</b>	optische Emissionsspektroskopie (optical emission spectroscopy)
<b>PDMR</b>	photoelektrische Detektion der magnetischen Resonanz (photocurrent detection of magnetic resonance)
<b>PES</b>	Photoemissionsspektroskopie (photo-emission spectroscopy)

<b>PL</b>	Photolumineszenz (photoluminescence)
<b>PMT</b>	Photoelektronenvervielfacher (photomultiplier tube)
<b>PSB</b>	Phononen-Seitenbande (phonon side band)
<b>SIMS</b>	Sekundärionen-Massenspektroskopie (secondary ion mass spectroscopy)
<b>RMS</b>	quadratisches Mittel (root mean square)
<b>Si</b>	Silizium (silicon)
<b>SiV-Zentrum</b>	Silizium-Vakanz-Zentrum (silicon vacancy center)
<b>SRH</b>	Shockley-Read-Hall
<b>UV</b>	Ultraviolett (ultraviolet)

## B. Publikationen

### Beiträge in Fachzeitschriften

C. Schreyvogel, V. Polyakov, S. Burk, H. Fedder, A. Denisenko, F. Favaro de Oliveira, R. Wunderlich, J. Meijer, V. Zuerbig, J. Wrachtrup, C. E. Nebel, „Active and fast charge state switching of single NV centres in diamond by in-plane Al-Schottky junctions“, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 7, 1727-1735 (2016).

C. Schreyvogel, V. Polyakov, R. Wunderlich, J. Meijer, C. E. Nebel, „Active charge state control of single NV centres in diamond by in-plane Al-Schottky junctions“, *Scientific Reports* 5, 12160 (2015).

C. Schreyvogel, M. Wolfer, H. Kato, M. Schreck, C. E. Nebel, „Tuned NV emission by in-plane Al-Schottky junctions on hydrogen terminated diamond“, *Scientific Reports* 4, 3634 (2014).

H. Kato, M. Wolfer, C. Schreyvogel, M. Kunzer, W. Müller-Sebert, H. Obloh, S. Yamasaki, C. E. Nebel, „Tunable light emission from nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond pin diodes“, *Applied Physics Letters* 102 (15), 151101 (2013).

B. Tegetmeyer, C. Schreyvogel, N. Lang, W. Müller-Sebert, D. Brink, C. E. Nebel, „Electroluminescence from silicon vacancy centers in diamond p-i-n Diodes“, *Diamond and Related Materials* 65, 42-46 (2016).

B. Tegetmeyer, G. Lewes-Malandrakis, M. Wernet, C. Schreyvogel, N. Lang, T. Yoshikawa, C. E. Nebel, „Incorporation of SiV-centers in diamond nanoparticles using silicon background doping“, *Diamond and Related Materials* 65, 87-90 (2016).

C. Schreyvogel et al., „Simulation of charge state switching of single NV centers in diamond by in-plane Al-Schottky junctions“, Publikation in Bearbeitung.

### Vorträge

C. Schreyvogel, V. Polyakov, S. Burk, R. Wunderlich, J. Wrachtrup, J. Meijer, N. Lang, C. E. Nebel, „Dynamic charge state switching of single NV centers by in-plane diamond Al-Schottky diodes“, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Bad Homburg (Deutschland), 6. - 10. September 2015.

C. Schreyvogel, C. Burk, R. Wunderlich, J. Wrachtrup, J. Meijer, C. E. Nebel, „Active charge state switching of single NV centers by in-plane Al-Schottky diodes“, 9<sup>th</sup> International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2015, Shizuoka (Japan), 24. - 28. Mai 2015.

C. Schreyvogel, M. Wolfer, J. Meijer, C. E. Nebel, „Tuned NV emission by in-plane Al-Schottky junctions on hydrogen terminated diamond“, Hasselt Diamond Workshop XIX, Hasselt (Belgien), 19. - 21. Februar 2014.

C. Schreyvogel, M. Wolfer, H. Kato, C. E. Nebel, M. Schreck, „Charge state control of NV centers by Al Schottky contacts on H-terminated diamond surfaces“, Hasselt Diamond Workshop XVIII, Hasselt (Belgien), 27. Februar - 1. März 2013.

C. Schreyvogel, M. Wolfer, H. Kato, C. E. Nebel, M. Schreck, „Tuned NV emission by Al Schottky contacts on H-terminated diamond“, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Riva del Garda (Italien), 2. - 5. September 2013.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben. Mein herzlicher Dank gilt insbesondere...

- dem Institutsleiter des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg, Herrn Prof. Dr. Oliver Ambacher, für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen und für seine Unterstützung.
- Herrn Dr. habil. Christoph Nebel für die Vergabe des interessanten Themas für meine Doktorarbeit, sowie für die fachliche Betreuung und seine stete Gesprächsbereitschaft. Seine konstruktiven und positiven Anregungen während der letzten dreieinhalb Jahren haben meine Arbeit bereichert.
- Herrn Prof. Dr. Jörg Wrachtrup, Dr. Helmut Fedder und Christian Burk vom 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart für die Messungen des zeitaufgelösten Schaltens von NV-Zentren. Sie haben einen wertvollen Beitrag zu meiner Doktorarbeit geleistet! Vielen Dank für die Unterstützung.
- Herrn Dr. Vladimir Polyakov für die Simulationen und die vielen bereichernden Diskussionen.
- Meinen Kolleginnen Nicola Lang, Verena Züribig und Claudia Widmann für die wunderbare Unterstützung und Zusammenarbeit.
- Dr. Christian Giese, Karin Schäuble, Carmen Ruh und Marina Preschle für die Arbeit im Reinraum, u.a. um die zweidimensionale Al-Schottky-Diode herzustellen.
- Dietmar Brink und Dr. Wolfgang Müller-Sebert sowie Michaela Fritz, Carmen Schomas und Tanja Kummerer für die Unterstützung in technischen sowie wissenschaftlichen Fragen.
- Meinen Kollegen Taro Yoshikawa, Björn Tegetmeyer, Fang Gao und Dr. René Hoffmann für die vielen interessanten Diskussionen, die wertvolle Unterstützung sowie die tolle Arbeitsatmosphäre.
- Prof. Dr. Hiroshi Kwarada von der Waseda University, Tokyo / Japan für die interessanten Diskussionen und den Gedankenaustausch. Doumo Arigatou Gozaimasu.
- Allen weiteren Kollegen der Abteilung möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre und ihre Unterstützung danken.
- Einen ganz besonderen Dank gilt auch meinen Eltern und meiner Freundin für ihre geduldige, liebevolle Unterstützung.

