Nicolas Wöhrl. Foto: Max Greve

Mit der Frage nach Kristallgitterverunreinigungen im Diamanten beschäftigt sich dieser Text. Diese so genannten NV-Zentren haben ein enormes Potenzial fur Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik oder Quantencomputer.

Farbzentren im Kristall

NV(Stickstoff-Fehlstellen)-Zentren in hochreinen Diamant-Einkristallen

Von Nicolas Wöhrl, Volker Buck, Ulrich Köhler und Dieter Suter

Salz, Metalle oder Schneeflocken – Kristalle begegnen uns ständig im Alltag. Obwohl sie so unterschiedlich aussehen, haben sie eine Gemeinsamkeit: Ihre Moleküle sind in Gittern angeordnet. Vor etwa hundert Jahren wurde der unendlich ausgedehnte Einkristall durch die bahnbrechenden Arbeiten Max von Laues zum Modell des Festkörpers. Einkristalle und Einkristallzucht — bis dahin eher Themen für Kristallographen — wurden nun zum Untersuchungsgegenstand von Physikern. Einer der großen Pioniere der Festkörperphysik, Robert Wichard Pohl (Erstes Physikalisches Institut der Universität Göttingen), erkannte schon früh die Bedeutung von Gitterfehlern, das heißt die Abweichungen vom perfekten Einkristall, für die physikalischen Eigenschaften. Er prägte auch den Begriff „Farbzentrum“ (englisch F-center) für Gitterfehler, die sichtbares Licht absorbieren und emittieren und so die Farbe des Kristalls bestimmen.

Wissenschaftlich haben diesen Defekte allerdings eine weit größere Bedeutung als reine Farbzentren zu sein: So konnten Defekte im Diamantkristall jüngst sogar einen langen und erbitterten Streit in Fachkreisen der grundlegenden Quantenmechanik lösen, der einen tieferen Blick in die Struktur unserer Realität zulässt. Die Frage nach Realität und Lokalität physikalischer Größen vor einer Messung führte zu dem bekannten Disput zwischen Einstein [1] und Bohr [2], der durch die Arbeiten von Bell [3] experimentell entscheidbar wurde. Ein endgültiger Beweis, der keine Schlupflöcher mehr offen lässt, wurde schließlich erst 2015 mittels so genannter NV-Zentren in Diamant zu Ungunsten Einsteins – erbracht [4].

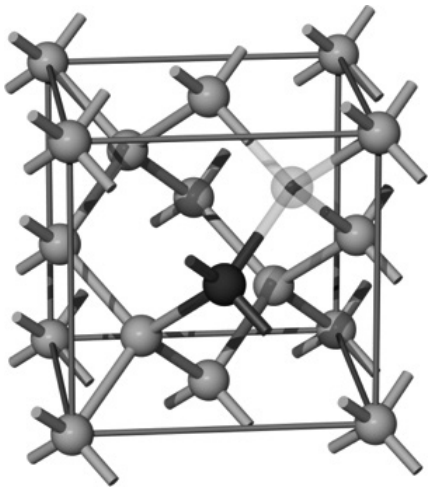
Um diese NV-Zentren soll es auch in diesem Artikel gehen. Doch was genau sind diese NV-Zentren, die einen so tiefen Einblick in die Struktur unserer Welt zulassen?

Der idealisierte Diamantkristall besteht ausschließlich aus Kohlenstoffatomen, die mit tetraedrisch ausgerichteten Bindungen in einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur angeordnet sind (Diamantstruktur). Sowohl natürliche als auch synthetische Diamanten weisen allerdings Defekte und Verunreinigungen auf.

Stickstoff ist dabei das häufigste Element, das im Diamantgitter als Verunreinigung auftritt. Diamanten werden üblicherweise nach dem Maß der Verunreinigung klassifiziert. Eine wichtige Klasse ist dabei der Typ Ib, bei dem Stickstoff nicht als Agglomeration im Kristall vorliegt, sondern substitutionell, das heißt auf den Gitterplätzen, an denen sonst der Kohlenstoff sitzt. Die Kombination eines solchen Stickstoffatoms mit einer Nächsten-Nachbar-Fehlstelle (engl. vacancy) im Kristallgitter nennt man NV-Zentrum. Abbildung (1) zeigt ein solches NV-Zentrum im Diamantgitter.

Negativ geladene NV-Zentren, NV^-, sind paramagnetische (Spin = 1) Punktdefekte, die einzeln optisch oder elektrisch polarisiert und ausgelesen werden können. Das NV-Zentrum weist dabei eine starke Photolumineszenz mit der Wellenlänge λ_{ZPL} = 637nm auf, wodurch es möglich ist, selbst einzelne NV-Zentren mittels einfacher Konfokalmikroskopie bei Raumtemperatur zu detektieren. Aufgrund der hohen Photostabilität und der langen Spin-Kohärenzzeit bei Raumtemperatur werden NV^--Zentren für eine Vielzahl von Anwendungen erforscht. Die Kohärenzzeit ist dabei die Zeit in der sich der Zustand der NV^--Zentren in einem überlagerten Zwischenzustand befindet. Beispielsweise wäre sein Spin weder nach oben noch nach unten gerichtet, sondern eine Überlagerung dieser beiden Zustände. Dieser Zustand wird auch Superposition genannt. Durch eine Messung geht der Spin dann in einen der beiden klar definierten Zustände über und dieser Verlust der Superposition wird Dekohärenz genannt.

Das Potenzial für den Einsatz als Quanten-Logikschaltungen und als hochempfindliche Sensoren wurde bereits demonstriert. Durch die einfache Nachweisbarkeit, die hohe Photostabilität bei Raumtemperatur sowie die gute Bioverträglichkeit erstrecken sich die Anwendungen für einzelne NV-Zentren heute von der Verwendung als Sensor und



(1) NV-Zentrum im Diamant. Die hellen Kugeln stellen Kohlenstoffatome dar, die dunkle Kugel den Stickstoff und die transparente die Leerstelle.
Quelle: Dieter Suter, TUD

Biomarker über die Realisierungen einzelner Qubits beziehungsweise Qubitregister bis hin zu Einzelphotonenquellen in der Quantenkryptographie. Spezielle Anordnungen von Sensoren könnten Temperaturen oder elektrische und magnetische Felder mit hoher Sensitivität und hoher Ortsauflösung messen. Das genauere Verständnis der Eigenschaften und des Verhaltens der NV-Zentren ermöglicht dabei die Optimierung im Hinblick auf spezifische Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik. Die Vorteile des hier untersuchten Materialsystems für solche Anwendungen liegen darin begründet, dass der Diamant inert und ungiftig ist.

Wo liegt die Herausforderung bei der Anwendung von NV-Zentren?

Um NV^--Zentren im Diamant für Anwendungen wie die Quantenmetrologie (z. B. als Sensor für Temperatur oder elektrische und magnetische Felder) oder zum Ausführen von Algorithmen in der Quanteninformationsverarbeitung nutzen zu können, müssen die Defektzentren entweder sehr nah an das zu untersuchende Objekt gebracht werden oder in direkter Nähe zu anderen NV-Zentren sein. Die räumliche Nähe ist nötig, um eine ausreichende Kopplung zwischen den Spin-Zuständen zu gewährleisten, da die Stärke der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der dritten Potenz des Abstandes abnimmt. Damit liegt der nutzbare Abstand in einem Bereich von wenigen Nanometern. Dies kann dadurch erreicht werden, dass NV^--Zentren nah der Diamantoberfläche in Nanodiamanten oder Einkristallen eingebracht werden. Die Erzeugung von geeigneten oberflächennahen NV^--Zentren mit langer Kohärenzzeit bleibt allerdings schwierig. Wie frühere Arbeiten zeigen, haben oberflächennahe Zentren kürzere Kohärenzzeiten als diejenigen im Inneren des Kristalls. In Nanodiamantkristalliten und in Einkristallen wurde ein Einfluss von paramagnetischen Zentren an der Oberfläche auf die Kohärenzzeiten gefunden. Weitere mögliche Mechanismen umfassen bewegliche Ladungen und Verunreinigungen nahe der Oberfläche sowie Kristallgitterdefekte.

Die Zahl der Defekte in natürlichen Diamanten ist zu hoch, und sie sind zu zufällig über den Kristall verteilt, um sie für technologische Anwendungen zu nutzen. Die Herausforderung dieses Projektes ist also dreigeteilt und verbindet in idealer Weise die Kompetenzen der drei UA Ruhr-Universitäten:

- zunächst werden hochreine Diamantkristalle künstlich erzeugt
- in diese Kristalle werden dann ortsaufgelöst gezielt NV-Zentren eingebracht
- diese werden dann optisch oder elektrisch angesteuert und ausgelesen.

Jeder einzelne dieser drei Schritte ist eine technologische und wissenschaftliche Herausforderung. Das durch die Untersuchungen geschaffene grundlegende Verständnis für die Erzeugung und Beeinflussung der Eigenschaften oberflächennaher Zentren ermöglicht zukünftig die gezielte Optimierung bezüglich vieler Anwendungen, nicht nur in der Grundlagenforschung, sondern auch in Medizin und Biologie. Erste

Volker Buck. Foto: Max Greve

Messungen zeigten bereits die Verwendung oberflächennaher NV-Zentren als hochempfindliche Sensoren für die magnetische Resonanz mit bisher unerreichter räumlicher Auflösung im Nanometer-Bereich. Diese Weiterentwicklung könnte helfen, verbreitete medizinische Methoden wie die Magnetresonanztomographie auf sehr kleine Objekte wie lebende Zellen anzuwenden.

Besser als die Natur – Diamanten aus dem Labor

In der Diamantstruktur sind die Atome durch eine starke kovalente Bindung miteinander verbunden. Diese Bindung und die Struktur bedingen viele der außerordentlichen Eigenschaften des Diamanten. Durch diese Eigenschaften, sein seltenes natürliches Vorkommen und dem daraus resultierenden Wert ist die synthetische Herstellung von Diamant schon lange Gegenstand intensiver Forschung. Die einfache Umwandlung von Graphit in Diamant stellte sich allerdings als schwierig heraus, da Graphit bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs ist. Der Grund, warum sich Diamant bei Raumtemperatur nicht spontan in das bei diesen Bedingungen eigentlich energetisch bevorzugte Graphit umwandelt, liegt in der hohen Energiebarriere zwischen dem stabilen Graphit und dem metastabilen Diamanten. Um Kohlenstoff von der einen in die andere Phase umzuwandeln, bedarf es daher nicht nur der eher geringen Energiedifferenz von 2,9 kJ/mol zwischen diesen beiden Modifikationen, sondern zusätzlich noch der hohen Energie zur Überwindung der Energiebarriere. Zur Erzeugung synthetischer Diamanten ist es also notwendig, solche Rahmenbedingungen zu schaffen, unter denen Diamant die stabilere Modifikation für den Kohlenstoff darstellt. Eine naheliegende Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Nachahmung der natürlichen Umgebungsbedingungen für Diamantwachstum. Diamant entsteht in der Natur unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen in tiefen Gesteinsschichten des Erdmantels. Diese Bedingungen werden beim sogenannten High-pressure-high-temperature-(HPHT)-Verfahren nachgebildet. Hierzu wird Graphit auf eine Temperatur von etwa 2000 K geheizt, während er in einer hydraulischen Presse einem Druck von mehreren Gigapascal (GPa) ausgesetzt wird. Dies entspricht dem Druck dem auch Graphit bei der natürlichen Bildung einige hundert Kilometer im oberen Erdmantel ausgesetzt ist. Trotz Weiterentwicklung des Prozesses bleiben die auf diese Weise gewonnenen Diamanten in ihrer Reinheit und daraus resultierend in ihren Anwendungsmöglichkeiten stark beschränkt. Insbesondere für die Anwendung in diesem Projekt sind die HPHT Diamanten sogar noch schlechter geeignet als natürliche Diamanten.

Ein weiterer Ansatzpunkt für die Herstellung synthetischer Diamanten waren die Überlegungen von William G. Eversole, der schon ein Jahr vor der ersten HPHT-Synthese Vorschläge für eine Niederdrucksynthese machte. Die Niederdrucksynthese von Diamant basiert auf der Idee, ein tetraedrisches Gitter aus einzelnen sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen sukzessive weiterzuführen. Die ersten Diamantschichten erzeugten William G. Eversole in den USA und etwa zeitgleich Boris V. Deryagin et al. in der UDSSR, indem sie Kohlenwasserstoffe bei etwa 900° C bei Unterdruck zersetzten und auf einem Diamantsubstrat abschieden. Die bei diesen Versuchen erreichten Abscheideraten waren sehr gering und die gewonnenen Diamantschichten sehr stark durch Graphit verunreinigt. Eine massive Verbesserung der Schichtqualität wurde erreicht, als in den späten sechziger Jahren die Bedeutung von atomarem Wasserstoff im Abscheideprozess von einer Gruppe um John Angus in den USA erkannt wurde. Atomarer Wasserstoff ätzt sowohl den abgeschiedenen Graphit als auch den Diamanten. Der Graphit wird hierbei allerdings um Größenordnungen stärker geätzt als der Diamant, so dass reine Diamantschichten zurückbleiben.

Waren bis dahin die Arbeiten zur Niederdrucksynthese von Diamant auf Diamantsubstrate beschränkt, zeigten Boris V. Spitsyn et al. und Boris V. Deryagin et al. in den späten 1970er-Jahren, dass auch andere Substratmaterialien wie Silizium (Si), Molybdän (Mo) oder Wolfram (W) genutzt werden können. Aufbauend auf diesen Ergebnissen veröffentlichten Forscher des National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) 1982 das Prinzip des Heißwand-Reaktors, mit dem es möglich war, Diamantschichten mit einer Abscheiderate von ungefähr 1 µm/h auf Nicht-Diamantsubstraten wachsen zu lassen. Im folgenden Jahr veröffentlichte die gleiche Gruppe eine Möglichkeit zur Abscheidung von Diamantschichten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PA-CVD) in einem Mikrowellenreaktor. Mikrowellen (MW)-Reaktoren zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten verwenden dabei ähnliche Bedingungen wie Heißdraht-Reaktoren. Anders als bei den Heißdraht-Reaktoren werden die Moleküle der Prozessgase in einem MW-Reaktor allerdings nicht thermisch an einem glühendem Wolframdraht zersetzt, sondern durch Elektronenstöße dissoziiert. Dies geschieht durch Mikrowellen mit einer Frequenz von üblicherweise 2,45 GHz, die durch ein dielektrisches Fenster in die Vakuumkammer eingekoppelt werden. Die Reaktoren sind dabei so konstruiert, dass sie als Resonanzraum der Mikrowellen fungieren, wodurch sich eine stabile Mode ausbildet. Das Maximum des elektromagnetischen Feldes dieser Mode liegt hierbei kurz oberhalb des Substrathalters.

Die in den Reaktor eingekoppelten Mikrowellen übertragen ihre Energie nicht direkt an die Gasmo-

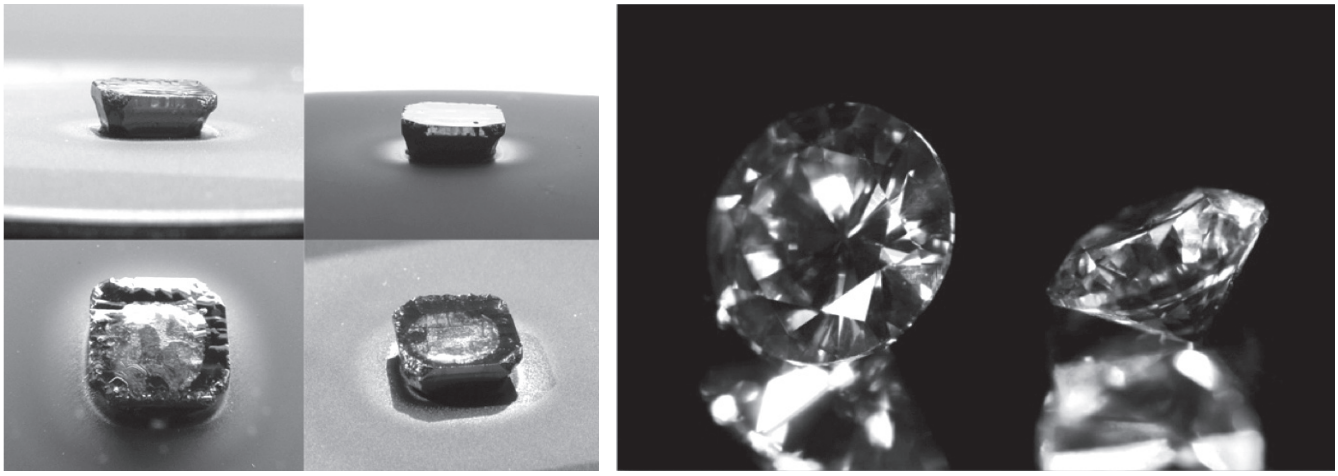
leküle, sondern beschleunigen die durch ihre geringe Masse viel beweglicheren Elektronen, die wiederum ihre Energie durch Stöße an die Gasmoleküle übertragen. Auf diese Weise wird das Gas geheizt und die viel trägeren Moleküle werden durch Elektronenstöße dissoziiert. Das so entstandene Plasma besteht nun aus neutralen Gasmolekülen, freien Elektronen, atomarem Wasserstoff und den reaktiven Spezies der dissoziierten Gase, die das Diamantwachstum ermöglichen.

Da bei MW-Reaktoren zur Erzeugung der reaktiven Spezies kein heißes Filament benötigt wird und das Plasma so maximal mit dem Substrathalter oder den Reaktorwänden wechselwirken kann, ist es möglich, hochreine Diamantschichten zu erzeugen, die auch den hohen Ansprüchen der Halbleiterindustrie genügen.

Die plasmagestützte Synthese von Diamantschichten bietet mit der Möglichkeit, durch spektroskopische Methoden die Plasmabedingungen zu messen und diese mit den Schichteigenschaften der wachsenden Schicht zu korrelieren, einen weiteren signifikanten Vorteil. Es erlaubt eine sehr einfache Prozesskontrolle und die Möglichkeit, gezielt Schichteigenschaften zu designen. Beim Übergang energetisch angeregter Spezies eines Plasmas in einen energieärmeren Zustand emittieren diese eine charakteristische Strahlung und bieten so eine relativ einfache Möglichkeit, zumindest einen Teil der beteiligten Spezies im Plasma zu erfassen. Da die Prozessgase für die Abscheidung von Diamant aus wenigen Gasarten bestehen (typisch Wasserstoff H_2, Methan CH_4, Stickstoff N), zeigen sich in den aufgenommenen Spektren meist sehr scharfe Emissionslinien, die den jeweiligen Atomarten oder ihren Verbindungen zugeordnet werden können. Gegenüber anderen plasmaanalytischen Verfahren besitzt die Optische Emissionsspektroskopie (OES) den Vorteil, das Plasma nicht zu beeinflussen, und ermöglicht so eine Plasmacharakterisierung während der Abscheidung. Für eine umfassende chemische Analyse eines Plasmas ist die OES alleine allerdings nicht ausreichend, da nur die Spezies mit strahlenden Übergängen detektiert werden. Trotz dieser starken Einschränkung zeigt sich aber, dass die OES eine praktikable Methode zur Charakterisierung von Abscheidebedingungen ist, um gezielt die Strukturierung, die Defektdichte und die Dotierung der wachsenden Schichten einzustellen.

Mit der beschriebenen Mikrowellen-Plasmaquelle wurden vor etwa zehn Jahren auch Arbeiten zur Epitaxie von Diamant begonnen; hier stand allerdings zunächst die Erzeugung hoher Wachstumsraten unter Beimischung von N_2 als Wachstumsbeschleuniger zum Prozessgas im Vordergrund. Durch die Entwicklung einer aerosolbasierten Substratkühlung war es dabei erstmals möglich, die relevanten Prozessparameter Mikrowellenleistung, Prozessdruck und Substrattemperatur unabhängig voneinander einzustellen. Das ist insbesondere zum präzisen Einstellen der Textur interessant. Abbildung (2) zeigt unter N_2-Beimischung epitaktisch in einer MW-Plasmaquelle hergestellte Diamanten.

Für die Abscheidung hochreiner Diamantschichten wird nun ebenfalls ein mikrowellengestütztes Plasmaverfahren verwendet, bei dem die Diamantschichten homoepitaktisch auf Diamantsubstraten erzeugt werden. Als Prozessgas dient dabei ein CH_4/H_2-Gemisch mit einem sehr niedrigen Anteil an Methan (<0,15 %). Um die Prozessgasreinheit zu gewährleisten und möglichst wenig Fremdatome über das Gas in die Diamantschichten einzubauen, wird der benötigte Wasserstoff mit einem Wasserstoffgenerator mit einer hohen Reinheit von 99,99999 % (Wasserstoff 7.0) zur Verfügung gestellt. Das Methan als Kohlenstofflieferant wird mittels eines Methanreinigers nachgereinigt. Er reduziert die Verunreinigungen im Ausgangsgas (Methan 5.0) auf einen Gehalt von < 1 ppb.



(2) Diamanteinkristalle aus dem CVD-Prozess. Links: Diamantschicht auf HTHP Substrat nach dem Abscheideprozess, etwa 5 mm hoch, 10 mm Durchmesser. Rechts: Einkristall in optischer Qualität als Brillant geschliffen, 0,5 ct.
Quelle: Nicolas Wöhrl, UDE

Um die Dephasierungszeit (also die Zeit, in der die NV-Zentren ihre überlagerten Quantenzustände verlieren) in den Diamantschichten weiter zu steigern, werden schließlich möglichst isotopenreine Diamantschichten erzeugt. Dies geschieht durch Einsatz von isotopenreinem (^{12}C)-Methan. Das Methan (Isotopenreinheit 99,999 %) wird ebenfalls mittels Methanreiniger von Fremdstoffen gereinigt und dem Prozessgas als Kohlenstofflieferant beigegeben.

Da mit 99,7 Prozent isotopenreinem Methan in der Literatur bereits Schichten mit einem auf 0,3 Prozent reduzierten Anteil des ^{13}C-Isotops synthetisiert wurden ist zu erwarten, dass in diesem Projekt der Anteil an Kernspins durch das ^{13}C-Isotop noch weiter reduziert werden kann.

Damit stehen nun hochreine Diamantschichten als Basismaterial zur Verfügung. Nun müssen gezielt Defekte in diesen „perfekten“ Kristall eingebracht werden.

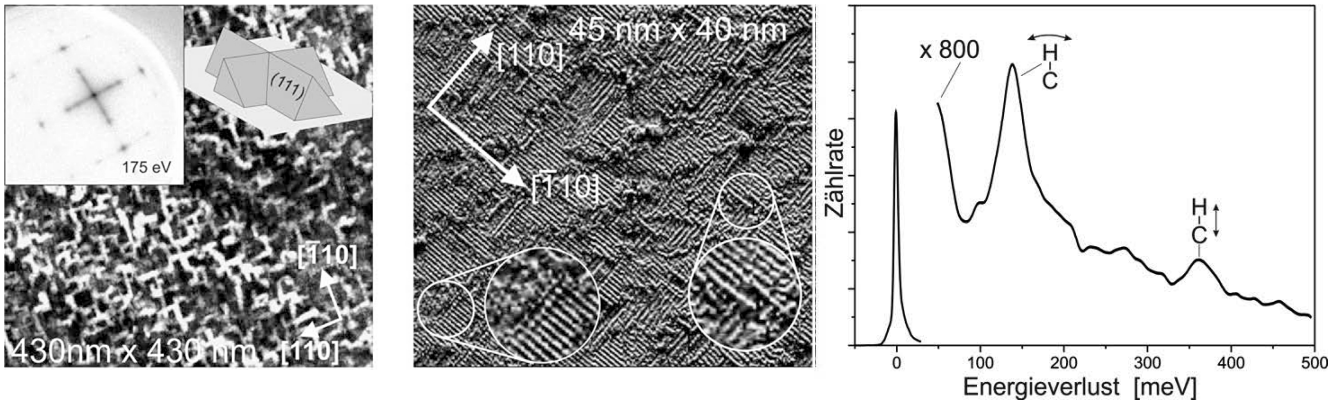
Gezielte Defekte im Kristall

In jüngster Zeit wurden zwei Methoden beschrieben, um oberflächennahe NV-Zentren in Einkristallen zu erzeugen: Stickstoff-Implantation mit niedrigen Energien und in situ ‚delta-doping‘ mit Stickstoff während des CVD-Abscheideprozesses.

Die erste Methode verwendet niederenergetische Stickstoff-Ionen (von 0.4 bis 5 keV) und erzeugt direkt NV-Zentren in einer Tiefe von 1 bis 10 Nanometern Diamantsubstrat. Der zweite Ansatz nutzt die oben beschriebene plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD), bei der gezielt Stickstoff dem Prozessgas beigegeben wird, um während des Wachstumsprozesses eine dünne (1–2 nm) mit Stickstoff dotierte Diamantschicht zu erzeugen, die anschließend weiter mit reinem Diamant überwachsen wird. Die Tiefe dieser Schicht kann über die Wachstumsparameter praktisch beliebig variiert werden, mit typischen Werten im Bereich von 5 bis 100 Nanometern. Die erforderlichen Fehlstellen zur Erzeugung von NV-Zentren befinden sich wachstumsbedingt üblicherweise bereits im Kristall oder werden durch Elektronenbestrahlung erzeugt. Bei beiden Methoden schließt sich ein thermischer Ausheilschritt (Tempern) an, durch den sich substituierender Stickstoff und Leerstelle zu einem NV-Zentrum kombinieren.

Beide Prozesse weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. Bei der Ionenimplantation werden auch bei niedrigen Energien ungewollte strukturelle Fehlstellen erzeugt, wie zum Beispiel sp^2-sp^2-Bindungen, welche die Eigenschaften der NV-Zentren negativ beeinflussen, wenn sie sich in der Nähe befinden. Bei der zweiten Methode ist die laterale Strukturierung kaum möglich, sie ist dadurch nicht geeignet für Anwendungen, die systematisch angeordnete und gekoppelte NV-Zentren benötigen, wie beispielsweise bei der Quanten-Informationsverarbeitung.

In der Bochumer Arbeitsgruppe stehen für die Präparation und Analyse der Diamantproben ein Ultrahochvakuum (UHV)-Oberflächenanalyse- und Präparationssystem mit Rastertunnelmikroskop (STM) oder Rasterkraftmikroskop (AFM) zur Verfügung. In dem gleichen UHV-System sind auch die Präparationsmöglichkeiten für die Diamanteinkristalle vorhanden (MBE-Schichten, Gasbelegung, thermische Behandlung). Zusätzlich wurde eine fokussierbare Ionenquelle mit Wien-Filter zur isotopenreinen Implantation (^{15}N) oberflächennaher NV-Zentren (Maximalenergie 5 keV) in das UHV-System integriert. Weiter kann die Gasbelegung der Diamantoberfläche mittels hochauflösender Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (HR-EELS) untersucht werden. Zusätzlich steht der Bochumer Ionenbeschleuniger (RUBION) für hochenergetischere Ionenimplantation (auch zur Dotierung der Diamantproben) zur Verfügung.

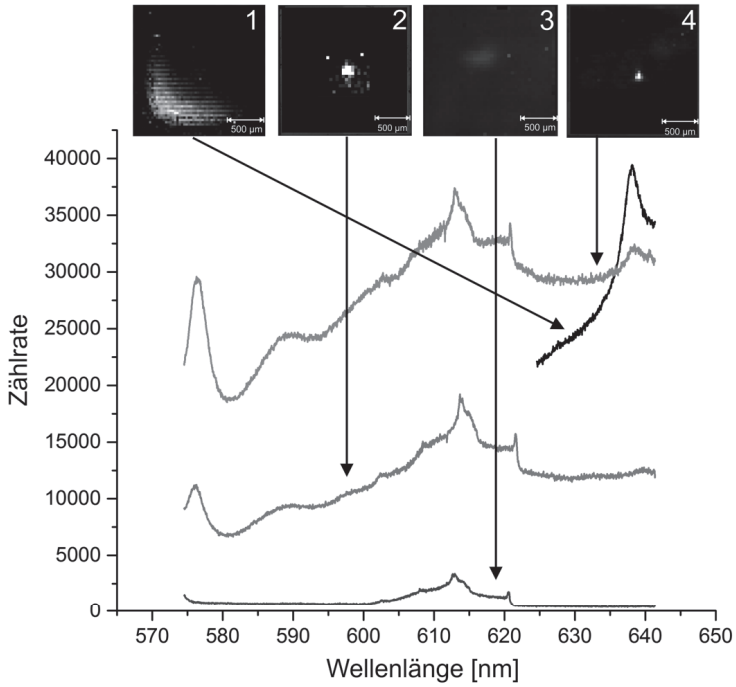


(3) Links: STM-Aufnahme eines Diamanten nach Wasserstoffbehandlung (filament-aktiviert) mit Beugungsbild und Modell der Oberflächenstruktur. Mitte: atomar aufgelöste STM-Aufnahme einer homoepitaktisch gewachsenen Diamantschicht. Rechts: HR-EEL-Spektrum eines Wasserstoff-terminierten Diamanten direkt nach der Plasmabehandlung.
Quelle: Ulrich Köhler, RUB

Diamanteinkristallproben wurden mit STM in-situ direkt nach der Präparation charakterisiert. Hiermit lassen sich an dotierten oder H-terminierten Proben die strukturellen Veränderungen während der unterschiedlichen Terminierungsrezepte untersuchen. Abbildung (3) zeigt zwei Beispiele: In der Mitte ist die atomare aufgelöste Dimer-Reihenstruktur einer CVD-gewachsenen Diamantschicht zu sehen. Der links gezeigte Ib-Diamant ist nach Behandlung mit Filament-aktiviertem Wasserstoff unter Ausbildung von (111)-Facetten aufgeraut. Rechts wird ein HR-EEL-Spektrum nach einer Wasserstoffpräparation gezeigt.

Die nur wenige Nanometer tiefen NV-Zentren reagieren sehr stark auf die Beschaffenheit der Diamantoberfläche. Graphitisierungen entstehen während des Ausheilprozesses bei 800 ° C bei Atmosphärendruck bis hin in den Hochvakuumbereich. So muss die Oberfläche gewöhnlich anschließend durch ein nasschemisches Ätzverfahren gereinigt werden. Außerdem haben sogenannte Oberflächenterminierungen einen großen Einfluss auf den Ladungszustand des NV-Zentrums. Dabei gehen die Atome an der Diamantoberfläche eine Bindung mit Elementen wie Wasserstoff, Fluor oder Sauerstoff ein. Um diese Einflüsse genauer zu untersuchen, wird in dem speziellen Ultrahochvakuumaufbau in Bochum die Erzeugung von NV-Zentren unter hochreinen Bedingungen durchgeführt. Dabei wird der Diamant durch direktes Erhitzen auf ungefähr 800 ° C für mehrere Stunden von Oberflächenterminierungen gereinigt. Die Implantation wird so wie auch das Ausheizen unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt.

Wie sich gezeigt hat, entstehen unter diesen Bedingungen wie gewünscht keine Graphitisierung an der Diamantoberfläche. Die reinen Diamantoberflächen führen jedoch zu anderen Problemen. Zum Beispiel führt die komplette Reinigung der Oberfläche vor der Implantation dazu, dass der Diamant seine Oberflächenleitfähigkeit verliert, welche durch eine Kombination aus einer Wasserstofterminierung und einer Schicht Wasser (aus der Luft) zustande kommt. Bei der Implantation führt diese Abwesenheit der Oberflächenleitfähigkeit zu einer lokalen Aufladung der Oberfläche und einer Ablenkung des Ionenstrahles. Dies konnte durch optisches Auslesen des NV-Spektrums im Diamanten sichtbar gemacht werden. Dazu wurden über den kompletten Diamanten 500 mal 500 Spektren aufgenommen um ein Graustufenbild zu erzeugen (s. Abb. 4). Die Helligkeit ist dabei abhängig von der Intensität des Signals der NV-Zentren. Die erste Karte zeigt sehr eindeutig, dass sich die NV-Zentren weit verteilt im linken unteren Bereich gebildet haben, obwohl der Ionenstrahl in die Mitte des Diamanten gerichtet war. Bild 2 in Abbildung (4) zeigt dagegen eine mittige Implantation bei einem mit Wasserstoff terminierten Diamanten. Das Problem der Aufladung bei den gereinigten Diamanten lässt sich lösen, indem die Implantation an einem auf 800 ° C erhitzen Diamanten durchgeführt. Die erhöhte Temperatur führt zu einer Leitfähigkeit des sonst isolierenden Diamanten. Wie in Bild 4 in Abbildung (4) zu sehen ist, konnte eine sehr gezielte und auf einen Punkt fokussierte Implantation durchgeführt werden. Ziel ist es nun unter anderem, den Einfluss der Temperatur auf die Aktivierung und den Ladungszustand der NV-Zentren zu untersuchen.



(4) Übersichtskarte eines 2x2 mm² Diamant (500x500 px). Der Kontrast ist durch die Zählrate des NV0 ZPL bei 575 (2-4) nm oder NV- ZPL bei 637 nm (1) gegeben. Die Spektren wurden vom Pixel mit der höchsten Intensität genommen.
Quelle: Ulrich Köhler, RUB

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Einfallswinkel bei der Stickstoffimplantation variiert werden. Hierbei sollen größere Winkel gegenüber der Flächennormalen als sie üblicherweise verwendet werden, um Channeling-Effekte zu verhindern. Bei größeren Winkeln wird bei geringerer Implantationstiefe eine höhere Defektdichte (Leerstellen) erwartet, die positiven Einfluss auf die Zahl der gebildeten NV-Zentren haben kann.

Der Bochumer Ionenbeschleuniger (RUBION) soll genutzt werden, um nach der Implantation des Stickstoffs durch Beschuss mit C-Atomen zusätzlich Leerstellen zu erzeugen

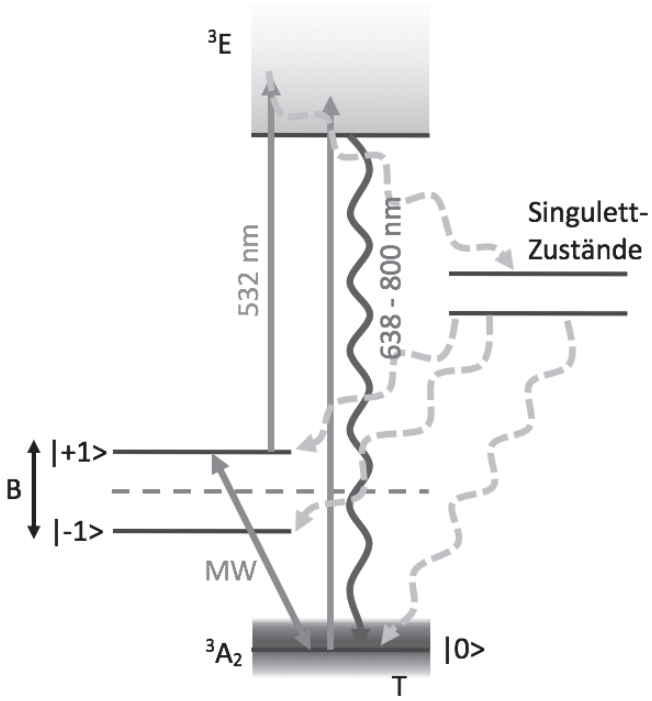
und deren Einfluss auf die Konversion des Stickstoffs zu NV-Zentren zu untersuchen. Das gleiche Verfahren soll auch bei den N-Dotierungen angewandt werden, die direkt beim Wachstum mit eingebrachten wurden.

Prinzipiell wurde gezeigt, dass einzelne NV-Zentren in Diamanten die längste Dephasierungszeit (s. o.) aufweisen die bisher bei Raumtemperatur gemessen wurden.

Für NV-Zentren, die mit niederenergetischen Ionen implantiert wurden, sind in der Literatur kürzere Kohärenzzeiten gemessen worden als bei Zentren, die durch delta-doping hergestellt wurden. Es war jedoch möglich, diese zu verlängern, indem eine dünne (~30 nm) Deckschicht aus Diamant darüber gewachsen wurde. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Nähe der Oberfläche zu einer Verschlechterung der Kohärenz-Eigenschaften der NV-Zentren führt.

Darum wird in einem anschließenden Schritt damit begonnen, durch PACVD (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition, deutsch: Plasma-unterstützte chemische Dampfabscheidung) abgeschiedene hochreine Bufferschichten auf den implantierten Substraten den Abstand der NV-Zentren von der Oberfläche unabhängig von der Implantationsenergie einzustellen und den Einfluss des Abstandes auf die Kohärenzzeiten der Zentren zu ermitteln. Die Variation der Schichtdicke ermöglicht auch eine eindeutige Trennung von Oberflächenabstandseffekten von solchen, die durch eine Vorreinigung durch H-Plasmabehandlung vor dem Schichtwachstumsschritt entstanden sind. Bei einer nachträglichen Temperbehandlung ist auch von Interesse, inwieweit Zentren in unterschiedlicher Tiefe verschieden reagieren.

Es ist also möglich, räumlich getrennte NV-Zentren in das Gitter eines Diamanten einzubringen. Auch kann man den Abstand zur Oberfläche variieren, um die erzeugten NV-Zentren für unterschiedliche Anwendungen zu optimieren. Doch wie kann man überhaupt die Eigenschaften von NV-Zentren im Kristall untersuchen?



(5) Energieschema des NV-Zentrums. Angedeutet ist der Einfluss der Temperatur und der Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf die Energieniveaus.
Quelle: Nicolas Wöhrl, UDE

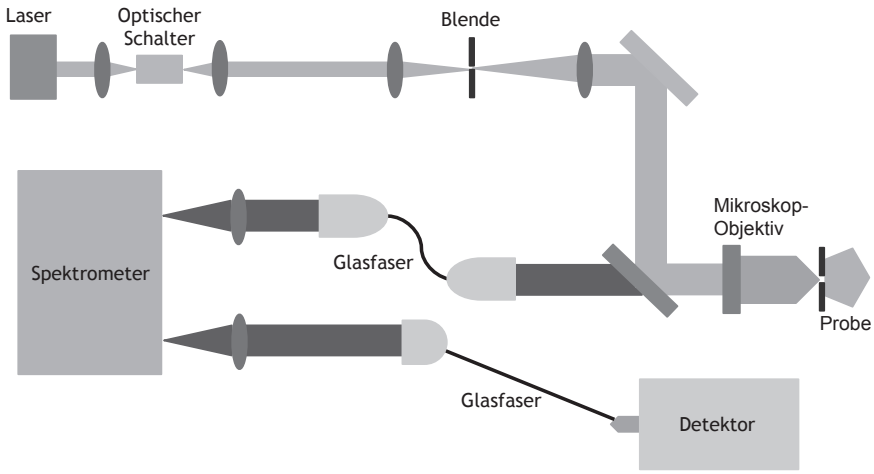
Auslesen der Defekte

Die Kombination von optischen Techniken mit den Methoden der magnetischen Resonanz ermöglicht es, die Ursachen zu klären, welche die Kohärenzzeiten verkürzen. Doppelresonanzmethoden sind geeignet, die Zentren zu identifizieren, welche mit dafür verantwortlich sind.

Möglich sind diese Untersuchungen durch die einzigartige elektronische Struktur des NV-Zentrums (siehe Abb. 5). Der Grundzustand des NV-Zentrums ist in einen Singulett-Zustand mit $m_s = 0$ und einen Duplett-Zustand mit $m_s = \pm 1$ aufgespalten. Ohne ein äußeres Magnetfeld beträgt die Aufspaltung des Grundzustandes zwischen $m_s = 0$ und $m_s = \pm 1$ genau $D_g = 2{,}88$ GHz und kann daher leicht mittels Mikrowellenstrahlung $m_s = 0$ in $m_s = \pm 1$ überführt werden. Neben der Anregung durch Mikrowellen ist es ebenfalls möglich, das NV-Zentrum durch optische Anregung spinerhaltend durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 637$nm in in einen angeregten Zustand zu bringen. Dieser Zustand besteht ebenfalls aus einem Singulett und einem Duplett-Zustand deren Energieniveaus bei gleicher Quantisierungsrichtung ohne äußeres Magnetfeld $D_E = 1{,}42$ GHz auseinanderliegen.

Aus dem angeregten ^{3}E-Zustand kann das NV-Zentrum auf zwei verschiedenen Wegen wieder in den Grundzustand zurückkehren: Eine Möglichkeit ist die Abgabe eines Photons im Bereich des sichtbaren Spektrums, woraus die breite Photolumineszenz resultiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination aus der Änderung der Multiplizität (ISC), also des Übergangs von einem Duplett in einen Singulett-Zustand und der Abgabe eines Photons im nicht sichtbaren IR-Bereich.

Da der Übergang über die Singulettzustände im sichtbaren Bereich



(6) Skizze des experimentellen Messaufbaus für die optisch detektierte magnetische Resonanz an einzelnen NV-Zentren.
Quelle: Dieter Suter, TUD

nicht strahlend ist, fällt das PL-Signal des NV-Zentrums deutlich ab, wenn es zuvor durch passende Mikrowellen vom $m_s = 0$ in den $m_s = \pm 1$ Zustand gebracht wird. Wirkt dann ein äußeres Magnetfeld auf das NV-Zentrum, ergeben sich durch die Zeemanaufspaltung von $m_s = \pm 1$ zwei Frequenzen bei denen das PL-Signal ein Minimum einnimmt. Aus dem Abstand der Minima lässt sich die Stärke des anliegenden Magnetfeldes mit sehr hoher räumlicher Auflösung bestimmen.

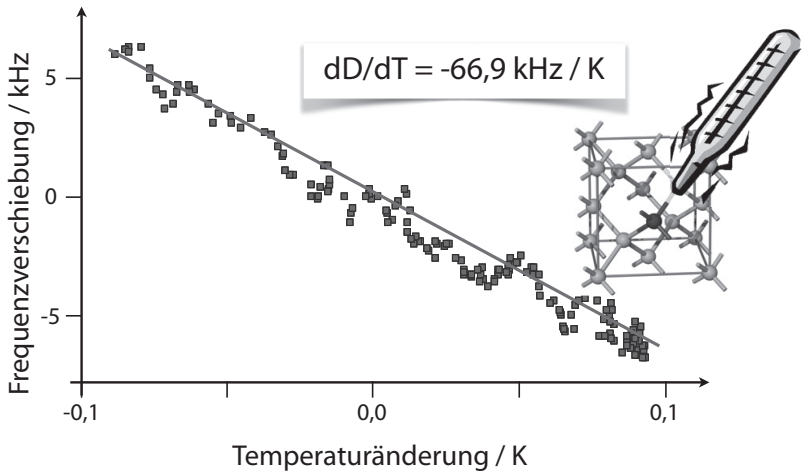
Neben der beschriebenen optischen Detektion der NV-Zentren ist es auch möglich diese elektronisch auszulesen. Dies wurde beispielsweise durch Energieübertragung an Graphen demonstriert. Dabei wurden Ströme im Graphen mit einer zeitlichen Auflösung von Pikosekunden gemessen, die ihren Ursprung in einem Energieübertrag durch einen nicht-strahlenden Übergang des NV-Zentrum haben.

Am Lehrstuhl E3 der Fakultät Physik der TUDo wurde in den letzten sechs Jahren ein Labor für laserunterstützte magnetische Resonanz an einzelnen Spins eingerichtet. Das Labor verfügt über drei konfokale Mikroskope, die Untersuchungen mit einer lateralen Auflösung von 300 Nanometern erlauben. Die zugehörigen Anregungskanäle für Mikrowellen- und Radiofrequenzpulse, mit denen die Spin-Übergänge angeregt werden können, sind durch den konsequenten Einsatz von moderner Digitaltechnik so flexibel gestaltet, dass alle berechenbaren Pulssequenzen auch implementiert werden können. Der Aufbau erlaubt es, Messungen in Magnetfeldern mit Stärken von bis zu 1 T und variabler Richtung durchzuführen. Mit diesen Geräten wurden umfangreiche Untersuchungen an NV-Zentren durchgeführt, deren Ziel primär die Speicherung und Verarbeitung von Quantenzuständen in diesem Zentrum war. Es wurden Pulssequenzen entwickelt, mit denen die Speicherzeit für beliebige (auch unbekannte) Quantenzustände um mehrere Größenordnungen verlängert werden konnte. Neben dem Elektronenspin des NV-Zentrums wurde auch der Kernspin eines ^{13}C-Atoms verwendet, wodurch die Speicherzeit weiter anstieg.

Für diese Experimente wurden verschiedene Techniken entwickelt, um das Spinsystem in die gewünschten Quantenzustände zu initialisieren. Für die Anregung von sehr breiten Spektren wurde eine neue Pulstechnik entwickelt, deren spektrale Auflösung trotzdem nur durch die natürliche Linienbreite beschränkt ist.

Die Arbeitsgruppe konnte auch zeigen, dass einzelne NV-Zentren in Diamant sehr empfindliche Sensoren darstellen, beispielsweise für den Nachweis von Temperaturschwankungen (siehe Abb. 7) oder Magnetfeldern.

Aktuell laufende Arbeiten zeigen, wie geeignete Pulstechniken die Empfindlichkeit für die verschiedenen Messgrößen optimieren können: dabei kann es wichtig sein, den Einfluss einer Größe zu maximieren und den einer anderen zu minimieren, zum Beispiel um einen Temperatursensor zu erhalten, der von Magnetfeldern möglichst nicht gestört wird.



(7) Messung der Verschiebung der Resonanzfrequenz an einem einzelnen NV-Zentrum durch Temperaturänderung.
Quelle: Dieter Suter, TUD

Ausblick

Die zentralen Ziele des Projektes sind die Erzeugung und Untersuchung oberflächennaher Spin-Zentren in hochreinen Diamanteinkristallen und -schichten. Diese NV-Zentren haben ein enormes Potenzial für Anwendungen wie Biosensoren für die Medizintechnik oder Quantencomputer.

In Zukunft soll systematisch der Einfluss der Oberflächenmorphologie und -zusammensetzung des Diamanten auf die oberflächennahen NV-Zentren untersucht werden. Dazu wird die Oberfläche nach der Implantation der Zentren durch Adsorption von Gasen, durch Aufdampfen von Schichten oder durch thermische Behandlung modifiziert. Die Kenntnis der Morphologie, insbesondere der Oberflächenrauigkeit nach den verschiedenen Präparationsmethoden ist gerade für flach implantierte Zentren sehr wichtig und bisher nicht in Untersuchungen mit einbezogen worden. Bei Implantationstiefen von nur 5 bis 10 Nanometern kann die Rauigkeit leicht die Implantationstiefe übersteigen. Dies würde beispielsweise dazu führen, dass sich ein Teil des implantierten Stickstoffs nicht unterhalb des mittleren Oberflächenniveaus befindet.

Daran anschließend werden NV-Ensembles und Einzelzentren in PACVD-Schichten mit implantierten Zentren oberflächenmodifiziert, um dann die Eigenschaften der Zentren in Abhängigkeit von der Art der Oberfläche spektroskopisch zu untersuchen. Dabei werden Doppelresonanzexperimente zur Identifikation von Oberflächen-Zentren genutzt.

NV-Zentren mit einer im UHV präparierten reinen H-Terminierung werden dazu einer gezielten Gasatmosphäre (H_2O, NO_2, Cl_2) ausgesetzt und dabei wird zeitaufgelöst spektroskopisch der Ladungszustand verfolgt.

Schließlich werden Experimente zur Adsorption paramagnetischer Moleküle durchgeführt. Ein guter Molekülkandidat ist 4-Hydroxy-TEMPO (TEMPOL). Interessant ist es hier herauszufinden, ob über die Spektroskopie an den NV-Zentren Informationen über den Bindungszustand und den Erhalt des paramagnetischen Charakters des mit der Oberfläche reagierten Moleküls zu erhalten sind.

Weiterhin soll getestet werden, inwieweit sich Terminierungszustände durch Aufbringen einer dünnen Schutzschicht (z. B. Al_2O_3, MgO) dauerhaft konservieren lassen und trotzdem noch Spektroskopie an den NV-Zentren möglich ist.

Praktisches Ziel bei diesen Untersuchungen ist es, „Rezepte“ für Oberflächenterminierungen zu finden, die es erlauben, die NV-Zentren möglichst dicht unter der Oberfläche mit dem gewünschten Ladungszustand NV- (oder einstellbarem Ladungszustand) und möglichst langen Kohärenzzeiten zu stabilisieren.

Summary

Photons from ideal single-photon sources exhibit quantum mechanical characteristics and are therefore suited to applications in novel fields, including quantum cryptography and spintronics. However, the biggest challenge for the implementation of this concept is maintaining the coherence of the quantum states for a sufficiently long time. One promising candidate for this task is the nitrogen-vacancy center in diamond. The N-V center is a point defect in diamond and one of its properties is strong photoluminescence, which can be detected spectroscopically. The electron spins at N-V centers can be manipulated at room temperature by applying magnetic or electric fields, microwave radiation or light, or a combination of these, resulting in sharp resonances in the intensity and wavelength of the photoluminescence. An individual N-V center can thus be viewed as a very sensitive sensor for these effects.

The main aim of this project is the fabrication and investigation of near-surface N-V centers in high-purity single-crystal diamond films. Preparation of these active elements close to the surface with good properties is a task which has not yet been sufficiently accomplished, especially when read-out is desired to be performed using both optical and electronical means. In this project the influence of diamond properties, as well as the structure and termination of the diamond surface at the spin centers, is investigated. Pure single-crystal diamond films are homoepitaxially grown by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition and the film quality is characterized by standard methods. N-V centers are produced by ion implantation and properties of these are spectroscopically investigated.

Anmerkungen/Literatur

[1] A. Einstein, B. Podolsky und N. Rosen: Phys.Rev. 47 (1935) 777
[2] N. Bohr: Phys. Rev. 48 (1935) 696
[3] J. S. Bell: Pysics 1.3 (1964) 195
sowie: Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics, Cambridge University Press 2004
[4] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenberg, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, R. Hanson, Nature 526 (2015) 682

Die Autoren

Nicolas Wöhrl, Jahrgang 1974, studierte Physik in Essen und war anschließend für den Hersteller von mikrowellenangeregten Plasmaquellen iplas GmbH tätig. 2010 promovierte er bei Volker Buck an der Universität Duisburg-Essen zum Thema „Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films“. Er arbeitet nun in der Arbeitsgruppe „Experimentalphysik“ von Prof. Lorke unter anderem im Verbundprojekt NETZ (NanoEnergieTechnikZentrum) und beschäftigt sich dort sowohl mit der Plasmabehandlung von Oberflächen als auch mit der Synthese von nanostrukturierten Materialien.

Volker Buck studierte Physik in Göttingen, promovierte 1974 und war danach bis 1979 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ersten Physikalischen Institut. Von 1980 bis 1985 arbeitete er am Institut für Technische Physik der DFVLR in Stuttgart bei dem Plasmaphysiker Peters. Seit 1985 ist er Professor für Physik an der jetzigen Universität Duisburg-Essen. Schwerpunkt der Arbeiten sind dünne Schichten und Nanostrukturen.

Ulrich Köhler, Jahrgang 1956, studierte Physik an der Universität Hannover und promovierte 1986. Nach einem Forschungsaufenthalt am IBM T.J. Watson Research Center in Yorktown Heights (USA) war danach bis 1993 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik (M. Henzler) in Hannover. Nach der Habilitation 1993 ging er zunächst als Hochschuldozent an die Universität Kiel. Seit 1997 ist er Professor für Oberflächenphysik an der Ruhr-Universität Bochum. Er beschäftigt sich mit der Herstellung und der Analyse von Nanostrukturen mit besonderen strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften.

Dieter Suter, Jahrgang 1956, studierte Chemie an der ETH Zürich und promovierte 1985 über die Dynamik von Spinnsystemen in Festkörpern. Seine Habilitation an der ETH Zürich erfolgte 1994 im Bereich der Quantenelektronik und 1995 wurde er nach Dortmund auf einen Lehrstuhl für experimentelle Festkörperphysik berufen. Suters Forschungsinteressen umfassen die magnetische Resonanz, die Laserspektroskopie, Quanteninformation und Medizinphysik.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts bibliothek

Dieser Text wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

DOI: 10.17185/duepublico/70418
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20190816-110543-4

Erschienen in: UNIKATE 48 (2016), S. 20-31

Alle Rechte vorbehalten.