

Masterarbeit

Magnetometrie nicht klassischer Leitungsmechanismen in amorphen Halbleitern mit Hilfe einzelner NV-Zentren

22. September 2015

Universität Leipzig

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

Abteilung Nukleare Festkörperphysik

eingereicht von:
Robert Staacke
2146988

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Der Diamant	3
2.1.1	Kristallgitter	3
2.1.2	Elektronische Struktur	5
2.1.3	Das NV-Zentrum	6
2.2	Leitungsmechanismen in amorphen Halbleitern	11
2.2.1	Leitfähigkeit in erweiterten Zuständen	12
2.2.2	Leitfähigkeit in den Ausläufern der Bandkanten	13
2.2.3	Leitfähigkeit im Bereich der lokalisierten Defektzustände	14
2.2.4	Zink-Zinn-Oxid	17
2.2.5	Magnetische Flussdichte eines dünnen quaderförmigen Leiters	18
3	Methoden	21
3.1	Messmethoden	21
3.1.1	NV-Magnetometrie	21
3.1.2	Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Messungen	28
3.1.3	Röntgenbeugung an Kristallebenen	29
3.1.4	Rasterkraftmikroskopie	31
3.1.5	Lasermikroskopie	32
3.2	Herstellungsmethoden	33
3.2.1	Linearbeschleuniger	33
3.2.2	Ofen	34
3.2.3	Gepulste Laserdeposition	35
3.2.4	Photolithographie	35
3.2.5	Sputteranlage	36
3.2.6	Plasmaanlage	37
4	Probencharakterisierung	39
4.1	Verwendete Proben und Herstellungsparameter	39
4.1.1	Glassubstrat	39
4.1.2	Diamantsubstrate	39
4.1.3	Proben-Prozessierung und Probenliste	39
4.2	Oberflächenbeschaffenheiten	44
4.3	Kristallstrukturen	46
4.4	Elektrische Eigenschaften	49
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Autokorrelationsmessungen	52
5.2	Feinstrukturaufspaltung und Rabi-Oszillation	53
5.3	Magnetometrie	55

6 Zusammenfassung und Ausblick	59
Literaturverzeichnis	61
Selbstständigkeitserklärung	72
Danksagung	73

Kapitel 1

Einleitung

Der Magnetismus wurde zum ersten Mal im antiken Griechenland von Thales von Milet (624-547 v. Chr.) erwähnt [142]. Die Existenz von Magnetfeldern war zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht bekannt. Die erste wissenschaftliche Erwähnung von Magnetfeldern geht auf Petrus Peregrinus de Maharncuria im Jahr 1269 zurück [29]. Der wohl bedeutendste Meilenstein in der modernen Magnetfeldtheorie sind die 1864 erstmals veröffentlichten Maxwell-Gleichungen, welche den Zusammenhang zwischen Materie, elektrischen und magnetischen Feldern beschreiben [101]. Heute, über 150 Jahre später, sind die Auswirkungen und die Entstehung von magnetischen Feldern noch immer nicht völlig verstanden.

Der Stromfluss in einem klassischen Leiter kann durch die Bewegung delokalisierter Elektronen und Löcher erklärt werden [50]. Es existieren jedoch auch Leitungsmechanismen, welche nicht durch delokalisierte Ladungsträger beschrieben werden können. Dazu zählen z.B. die Perkulationsleitung und das Variable-Range-Hopping [1, 135]. Es handelt sich dabei um eine von Gitterdefekten getragene Leitung lokalisierter Ladungsträger. Der Hall-Effekt, als einer der meist genutzten Effekte zur Untersuchung von Leitungsmechanismen, beschreibt den Einfluss von externen Magnetfeldern auf Ladungsträger in einem stromdurchflossenen Leiter [53]. Der Einfluss von Magnetfeldern auf nicht klassische Leitungsmechanismen und der damit verbundene Hall-Effekt wurden in der Vergangenheit viel diskutiert [36]. Erste Berechnungen haben gezeigt, dass der Hall-Effekt bei nicht klassischen Leitungsmechanismen, in Bezug auf bestimmte Parameter, den „normalen“ Hall-Effekt an Stärke sogar übertreffen könnte [42, 49, 60]. Messungen zeigen sowohl von den theoretischen Vorhersagen abweichende [32, 129] als auch übereinstimmende [83] Ergebnisse. Ebenso wurden temperaturabhängige Effekte und umgekehrte Vorzeichen der Hallkonstante beobachtet [152]. Allgemein lässt sich resümieren, dass die Wirkung externer Magnetfelder auf nicht klassische Leitungsmechanismen nicht gänzlich verstanden ist [36]. Eine interessante Frage ist z.B., inwiefern sich das durch die nicht klassische Leitung erzeugte Magnetfeld von dem eines klassischen Leiters unterscheidet.

Für eine zeitlich konstante Stromdichte \vec{J} ergibt sich aus den Maxwellgleichungen das Biot-Savart'sche Gesetz zur Berechnung der statischen magnetischen Flussdichte \vec{B} . Ob diese Relation auch für nicht klassische Leitungsmechanismen gilt, ist nicht trivial, da es nicht möglich ist, den Ladungsträgern eine klassische Geschwindigkeit zuzuordnen [129]. Die einfachste Struktur zur Erzeugung eines solchen Magnetfeldes ist ein gerader Leiter, in dem nicht klassische Leitungsmechanismen vorherrschen und der gleichmäßig von einem konstanten Strom durchflossen wird. Mittels Magnetometrie kann die magnetische Flussdichte des dabei entstehenden Feldes ermittelt werden.

Es gibt verschiedenste Techniken zur Bestimmung von magnetischen Flussdichten. Dazu zählen z.B. die Gruppe der supraleitenden Quanteninterferenzgeräte (kurz SQUID von engl. *superconducting quantum interference device*) [71], Hallsensoren [117], Anisotroper-

Magnetoresistiver-Effekt-Magnetometer (kurz AMR) [104], Riesenmagnetowiderstand-Sensoren (kurz GMR von engl. *giant magnetoresistance*) [6], sowie optisch detektierte Verfahren, wie das Spin-Austausch-Relaxionsfreie Magnetometer (kurz SERF von engl. *spin exchange relaxation-free*). SQUIDs können magnetische Flussdichten von bis zu $100 \text{ nT/Hz}^{-1/2}$ auflösen, müssen jedoch meist bei Temperaturen von flüssigem Helium betrieben werden [70, 126]. Hallsensoren können über einen großen Temperaturbereich eingesetzt werden und erreichen ebenfalls Auflösungen von $100 \text{ nT/Hz}^{-1/2}$. Die Größe eines Hallsensors liegt jedoch oft im Bereich mehrerer Mikrometer, was eine detaillierte Ortsauflösung verhindert [75]. AMR-Sensoren können magnetische Flussdichten von bis zu 10 nT bei Raumtemperatur auflösen, haben aber Detektorgrößen im Millimeterbereich und sind daher ungeeignet für ortsaufgelöste Messungen [12]. GMR-Magnetometer finden häufig Anwendung in Leseköpfen von Festplatten [111] und können Sensorgrößen von wenigen 10 Nanometern erreichen. Bei hohen Auflösungen von $150 \text{ pT/Hz}^{-1/2}$ erreichen die Sensoren jedoch Dimensionen im Millimeterbereich, was auch sie ungeeignet für ortsaufgelöste Messungen macht [118]. SERF-Magnetometer besitzen derzeit mit $0,54 \text{ fT/Hz}^{-1/2}$ eine der besten Auflösungen zur Detektion von magnetischen Flussdichten, benötigen jedoch eine Sensorgröße im Zentimeterbereich [82]. Zur Bestimmung des Magnetfeldes wird jedoch eine Methode benötigt, die mit hoher Ortsauflösung in unmittelbarer Nähe des Leiters messen kann, wo die erwarteten Felder noch vergleichsweise hoch sind. Das damit deutlich werdende Problem der Sensorgröße kann durch die Verwendung einzelner atomarer Defektzentren als Magnetometer behoben werden [8, 31, 103, 146]. Die Magnetometrie mittels einzelner Stickstoff-Fehlstellen-Zentren (kurz NV-Zentrum von engl. *nitrogen-vacancy center*) im Diamant vereint hier die Vorteile optischer Detektionsverfahren, einen Betriebsbereich von tiefen Temperaturen über Raumtemperatur hinaus, sowie eine Ortsauflösung im Nanometerbereich [63, 91]. Es können dabei magnetische Flussdichten mit einer Auflösung von $120 \text{ nT/Hz}^{-1/2}$ bestimmt werden [144]. Damit ist das NV-Zentrum die optimale Wahl zur Detektion von schwachen Magnetfeldern in kleinen nanodimensionalen Bereichen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Magnetfeldeigenschaften nicht klassischer Leitungsmechanismen untersucht werden. Als Basis dafür dienen NV-Zentren, welche durch Implantation von Stickstoffionen erzeugt wurden. An diesen Zentren werden anschließend optisch detektierte magnetische Resonanz-Messungen durchgeführt. In den folgenden Kapiteln soll zuerst näher auf die Eigenschaften des Diamanten, der NV-Zentren und der nicht klassischen Leitung in Halbleitern eingegangen werden. Anschließend werden die genutzten Mess- und Herstellungsmethoden beschrieben. Es folgt eine Charakterisierung der Proben und die Präsentation sowie Diskussion der Messergebnisse. Abschließend wird die Arbeit zusammengefasst und es wird ein kurzer Ausblick auf weitere Forschungen gegeben.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Der Diamant

2.1.1 Kristallgitter

Das Kristallgitter des Diamanten weist die nach ihm benannte Diamant-Struktur auf (siehe Abbildung 2.1). Diese besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern, welche entlang der (111)-Raumdiagonalen um $\frac{a}{4}$ zueinander verschoben sind. a beschreibt dabei die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle der Diamantstruktur und beträgt für natürlich vorkommende Diamanten ($^{12}\text{C}_{0.989} + ^{13}\text{C}_{0.011}$) $3,56714 \text{ \AA}$ [59]. Die Diamantstruktur gehört damit zur Raumgruppe 227 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$).

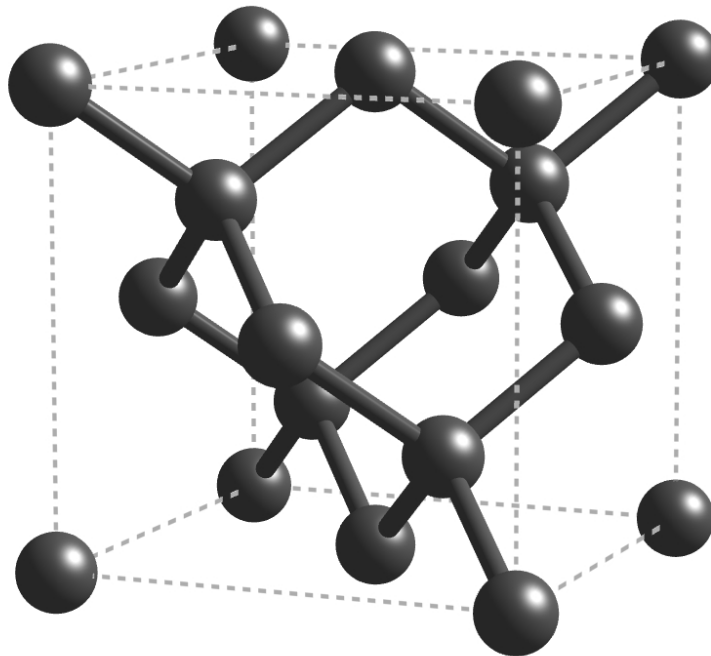


Abbildung 2.1: Einheitszelle der Diamantstruktur (erstellt mit Hilfe von [107])

Neben Kohlenstoff können z.B. auch Germanium, Silizium und α -Zinn in der Diamantstruktur kristallisieren. Die Radien der Wellenfunktionen der Gruppe-IV Elemente nehmen mit steigender Ordnungszahl zu, wodurch auch die Gitterkonstante für schwerere Elemente steigt (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Kubische Gitterkonstante a verschiedener Gruppe-IV Elemente in Diamantstruktur bei 298,15 °C

Element	Gitterkonstante a [Å]	
$^{12}\text{C}_{0.989} + ^{13}\text{C}_{0.011}$	3,56714	[59]
^{12}C	3,56662	[59]
^{13}C	3,56715	[59]
Si	5,48094	[62]
Ge	5,65791	[7]
(α)-Sn	6,489	[5]

Die Valenzelektronen der in Tabelle 2.1 aufgeführten Elemente der IV. Hauptgruppe befinden sich in einer s^2p^2 -Konfiguration. Für Kohlenstoff handelt es sich um ein voll besetztes $2s$ Orbital und zwei einfach besetzte $2p_{x,y,z}$ Orbitale. Die Wellenfunktionen der $2s$ und $2p_{x,y,z}$ Orbitale $|\psi_{2s}\rangle$ und $|\psi_{2p_{x,y,z}}\rangle$ überlagern sich und hybridisieren dabei zu vier sogenannten sp^3 Orbitalen:

$$\begin{aligned}
 |\psi_{sp^3}^{(1)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} (|\psi_{2s}\rangle + |\psi_{2p_x}\rangle + |\psi_{2p_y}\rangle + |\psi_{2p_z}\rangle) \\
 |\psi_{sp^3}^{(2)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} (|\psi_{2s}\rangle + |\psi_{2p_x}\rangle - |\psi_{2p_y}\rangle - |\psi_{2p_z}\rangle) \\
 |\psi_{sp^3}^{(3)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} (|\psi_{2s}\rangle - |\psi_{2p_x}\rangle - |\psi_{2p_y}\rangle + |\psi_{2p_z}\rangle) \\
 |\psi_{sp^3}^{(4)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} (|\psi_{2s}\rangle - |\psi_{2p_x}\rangle + |\psi_{2p_y}\rangle - |\psi_{2p_z}\rangle)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Die vier entstehenden Hybridorbitale sind keulenförmig und ordnen sich tetraedrisch an (siehe Abbildung 2.2).

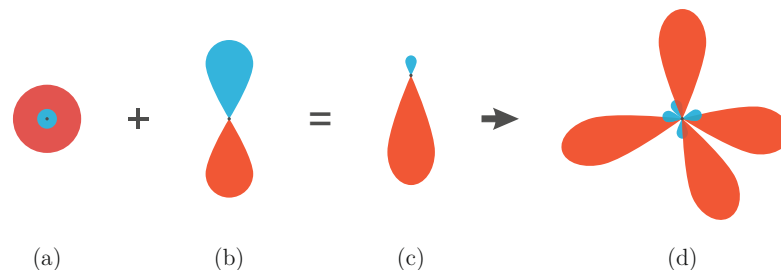


Abbildung 2.2: Schema der Bildung eines der vier sp^3 Orbitale (c) durch die Überlagerung des $2s$ Orbitals (a) und der $2p_{x,y,z}$ Orbitale (b). Die Hybridorbitale ordnen sich tetraedrisch im Raum um das Kohlenstoffatom an (d). Die dargestellten Bereiche beschreiben die Isoflächen von $|\psi_i|^2$ des zugehörigen Orbitals i , in dem sich ein Elektron mit 90 %iger Wahrscheinlichkeit aufhält. Die verschiedenen Farben kennzeichnen das Vorzeichen der Wellenfunktion ψ_i .

Der Winkel γ zwischen zwei benachbarten Hybridorbitalen in der Diamantstruktur ist durch die tetraedrische Symmetrie vorgegeben und beträgt:

$$\begin{aligned}
 \gamma &= 180^\circ - 2 \arcsin \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\
 &\approx 109,47^\circ
 \end{aligned}$$

Dieser Winkel ist zugleich der Bindungswinkel in der Diamantstruktur. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen in der Diamantstruktur ist damit $d = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ und es

2.1. DER DIAMANT

ergibt sich ein vergleichsweise geringer Raumfüllungsfaktor von $f_{\text{dia}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0,34$. Der Raumfüllungsfaktor in einem einfachen kubisch flächenzentrierten Kristall beträgt $f_{\text{fcc}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0,74$ und ist damit mehr als doppelt so groß wie in der Diamantstruktur.

2.1.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur des Diamanten ist durch die Gitterstruktur gegeben und ähnelt daher der elektronischen Struktur der in Tabelle 2.1 genannten Elemente. Aufgrund der Periodizität des Kristallgitters ist die Betrachtung der Umgebung eines Punktes im reziproken Gitter ausreichend, um auf die elektronische Struktur des gesamten Kristalls zu schließen. Anhand der ersten Brillouinzone (siehe Abbildung 2.3) lässt sich somit die Bandstruktur des Diamanten für verschiedene Wellenvektoren \vec{k} berechnen. Der Ursprung im reziproken Raum $\vec{k} = [000]$ 1/m wird mit Γ bezeichnet und befindet sich im Zentrum der ersten Brillouinzone. Weitere wichtige Punkte in der ersten Brillouinzone sind der K-, L- und der X-Punkt. Der K-Punkt liegt auf dem Schnittpunkt der ersten Brillouinzone mit der $[110]$ -Richtung, der L-Punkt befindet sich am Schnittpunkt der ersten Brillouinzone mit der $[111]$ -Richtung und der X-Punkt befindet sich am Schnittpunkt der ersten Brillouinzone mit der $[100]$ -Richtung. Die Verbindungslinien zwischen Γ - und K-, L-, X-Punkt werden als Σ , Δ und Δ bezeichnet. In Abbildung 2.3 ist die Bandstruktur für Wellenvektoren \vec{k} entlang der Δ - und Δ -Linie dargestellt.

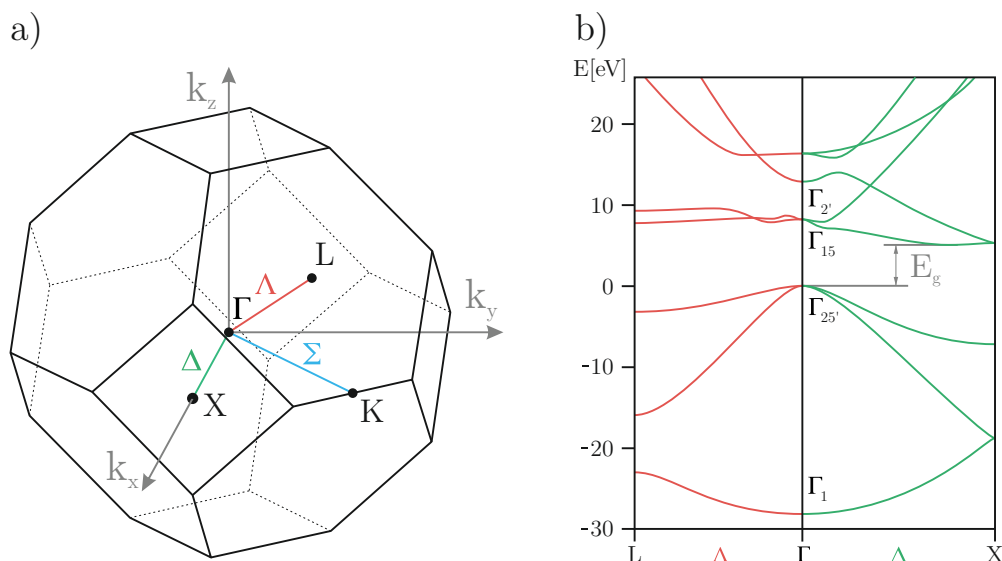


Abbildung 2.3: a) Erste Brillouinzone der Diamantstruktur im reziproken Raum [18], b) Bandstruktur des Diamanten zwischen L-, Γ - und X-Punkt entlang der Geraden Δ und Δ . Mit Γ_i werden die Energien am Γ -Punkt bezeichnet, E_g ist die indirekte Bandlückenenergie [130].

Die obere Valenzbandkante ist durch $\Gamma_{25'}$ gegeben. Zustände, die energetisch höher liegen als $\Gamma_{25'}$, zählen damit zum Leitungsband. Aufgrund von verschiedenen möglichen Interbandübergängen zwischen Valenzbandkante und dem ersten und zweiten Leitungsband erweist sich die experimentelle Bestimmung der direkten Bandlücke als schwierig. Experimentelle Werte der direkten Bandlücke liegen im Bereich von 6,0 eV bis 7,4 eV [3, 21, 57, 90, 120, 121, 127, 147]. Das Minimum des Leitungsbandes befindet sich auf der Δ -Linie bei einem Wellenvektor $\vec{k}_{\text{min}} = (0,76 \pm 0,02) \cdot \vec{k}(\text{X})$ [24]. Die indirekte Bandlücke bei Raumtemperatur ist gegeben durch [21]:

$$E_g(295\text{K}) = \Gamma_{25'} - E(\vec{k}_{\text{min}}) = 5,470 \pm 0,005 \text{ eV} \quad (2.2)$$

Der Impuls eines Photons ist mit $\frac{h}{\lambda}$ sehr klein, daher muss zusätzlich ein Phonon absorbiert werden, damit die indirekte Bandlücke überwunden werden kann. Ein Photon benötigt daher mindestens die Energie $E_g - E_{\text{Phon}}(\vec{k}_{\text{min}})$, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband zu bringen. $E_{\text{Phon}}(\vec{k}_{\text{min}})$ ist die Energie eines Phonons mit dem Impuls $\hbar\vec{k}_{\text{min}}$.

Die Phononendispersion im Diamant lässt sich wie die elektronische Bandstruktur anhand der ersten Brillouinzone (siehe Abbildung 2.3) berechnen. In Abbildung 2.4 ist die Phononendispersion für Wellenvektoren \vec{k} auf den Verbindungslinien zwischen Γ -Punkt und K-, L- und X-Punkt gezeigt.

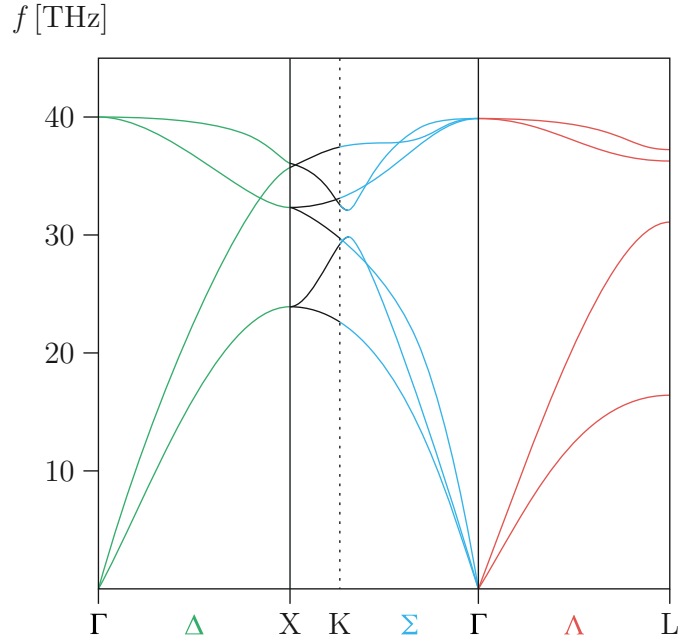


Abbildung 2.4: Berechnete Phononendispersion im Diamant zwischen Γ -, K-, L- und X-Punkt entlang der Geraden Σ , Λ und Δ [150].

Dabei lässt sich zwischen akustischen (A) und optischen (O) sowie zwischen longitudinalen (L) und transversalen (T) Phononen unterscheiden. Bei einem Impuls von $\vec{k} = \vec{k}_{\text{min}}$ besitzen diese Phononen folgende Energien [30]:

$$\begin{aligned} E_{\text{TA}}(\vec{k}_{\text{min}}) &= 0,087 \pm 0,002 \text{ eV} \\ E_{\text{TO}}(\vec{k}_{\text{min}}) &= 0,141 \pm 0,001 \text{ eV} \\ E_{\text{LO}}(\vec{k}_{\text{min}}) &= 0,163 \pm 0,001 \text{ eV} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Um die indirekte Bandlücke zu überwinden, wird daher ein Photon mit einer Energie von mindestens $E_g - E_{\text{LO}}(\vec{k}_{\text{min}}) = 5,307 \text{ eV}$ benötigt. Die Debye-Temperatur des Diamanten liegt bei $\Theta_D = 1871 \text{ K}$ [28], wodurch bei Raumtemperatur gegenüber anderen Kristallen in der Diamantstruktur deutlich weniger besetzte Phononenmoden existieren.

2.1.3 Das NV-Zentrum

Das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (kurz NV-Zentrum von engl. *nitrogen-vacancy center*) ist einer der vielen intrinsischen Defekte im Diamant. Es besteht aus einer Fehlstelle und einem benachbarten Stickstoffatom, welches eines der Kohlenstoffatome des Diamantgitters ersetzt (siehe Abbildung 2.5). Im Folgenden bezieht sich diese Arbeit auf das negativ geladene NV-Zentrum (NV^-), da dieses besonders für magnetische Untersuchungen geeignet ist.

2.1. DER DIAMANT

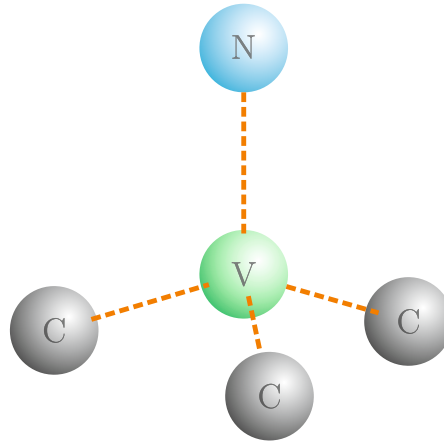


Abbildung 2.5: Darstellung des NV-Zentrums im Diamantgitter. Im Zentrum befindet sich die Vakanz (V) umgeben von drei Kohlenstoffatomen (C) und einem Stickstoffatom (N).

Aufgrund der Symmetrie der Diamantstruktur existieren vier mögliche Orientierungen des NV-Zentrums je nach Lage des Stickstoffatoms zur Vakanz (siehe Abbildung 2.5). Durch das Fehlen eines Kohlenstoffatoms existieren vier freie Bindungen, je eine am Stickstoffatom und den drei Kohlenstoffatomen. In Abbildung 2.6 sind die Orbitale der freien Bindungen dargestellt. Das NV-Zentrum mit der Vakanz als Ursprung kann der C_{3v} -Punktgruppe zugeordnet werden. Das System kann mit Hilfe der Ortsvektoren der Bindungorbitale σ_1 , σ_2 , σ_3 und σ_N als Basis beschrieben werden, diese vier Vektoren spannen den Raum G auf. Die sechs Symmetrieeoperationen der C_{3v} -Punktgruppe (Identität E, zwei dreizählige Drehungen C_3^+ und C_3^- , drei Spiegelungen σ_d , σ_e und σ_f) sind in dieser Darstellung Γ_σ 4×4 Matrizen.

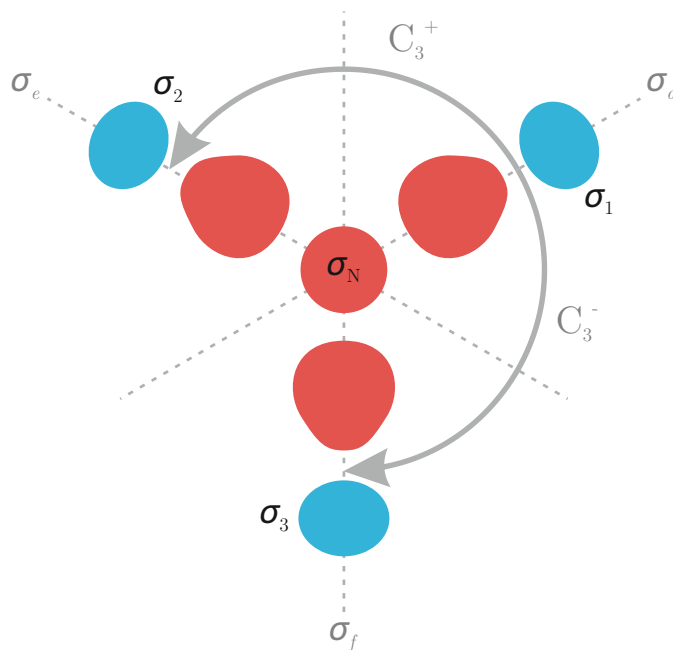


Abbildung 2.6: Ortsvektoren der Orbitale der freien Bindungen σ_1 , σ_2 , σ_3 und σ_N aus der σ_N -Richtung gesehen. Es sind die drei Spiegelebenen σ_d , σ_e und σ_f , sowie die beiden dreizähligen Drehungen C_3^+ und C_3^- der C_{3v} -Punktgruppe dargestellt [102]

Diese Darstellung ist jedoch reduzibel, da invariante Unterräume von G unter den C_{3v} -Operationen existieren. Elektronen halten sich aufgrund der Symmetrien in den Räumen der irreduziblen Darstellungen auf. Die irreduziblen Darstellungen des NV-Zentrums können mit Hilfe der Darstellungstheorie berechnet werden. Es ergeben sich folgende Basisvektoren der jeweiligen Räume der irreduziblen Darstellungen für das NV-Zentrum [44, 102]:

$$\begin{aligned}
 A_1 : a_1(1) &= \sqrt{1-\alpha^2} - \frac{\alpha(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)}{\sqrt{3}} \\
 A_1 : a_1(2) &= \alpha\sigma_N + \frac{\sqrt{1-\alpha^2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)}{\sqrt{3}} \\
 E : e_x &= \frac{2\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3}{\sqrt{6}} \\
 E : e_y &= \frac{\sigma_2-\sigma_3}{\sqrt{2}}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Dabei ist $0 \leq \alpha \leq 1$ ein Parameter, der die Stärke der Wechselwirkung mit σ_N angibt. Die irreduziblen Darstellungen werden nach R. S. Mulliken [110] bezeichnet. Dabei steht A für eine eindimensionale und E für eine zweidimensionale Darstellung. Der Index 1 steht für eine symmetrische und der Index 2 für eine antisymmetrische Darstellung unter Spiegelung.

Um eine Darstellung für das gesamte System Γ_ψ zu erhalten, muss der Spin der Elektronen beachtet werden. Das System besteht aus sechs Elektronen bzw. zwei Löchern. Wählt man eine Darstellung aus zwei Löchern, so bildet sich die Darstellung des gesamten Systems Γ_ψ aus dem direkten Produkt der Spin-Darstellung $D_{1/2}$ und der Darstellung der Löcher $\Gamma_{h,i}$:

$$\Gamma_\psi = \prod_i \Gamma_{h,i} \otimes D_{1/2} \tag{2.5}$$

Dabei wird in der Darstellung Γ_ψ das Kristallfeld des Diamanten, Spin-Bahn-Wechselwirkung und Spin-Spin-Wechselwirkung beachtet. Die Besetzungsmöglichkeiten der vier Orbitale $a_1(1)$, $a_1(2)$, e_x und e_y und die dazugehörigen Bezeichnungen sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

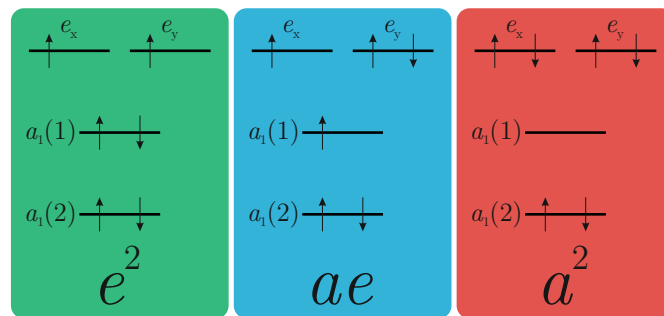


Abbildung 2.7: Besetzungsmöglichkeiten der vier Orbitale $a_1(1)$, $a_1(2)$, e_x und e_y . In der ersten angeregten Konfiguration ea kann auch e_y mit einem und e_x mit zwei Elektronen besetzt sein.

2.1. DER DIAMANT

Alle möglichen Zustände des Systems sind in Tabelle 2.2 gegeben.

Tabelle 2.2: Besetzungszustände der Löcher im NV-Zentrum in verschiedenen Konfigurationen mit der dazugehörigen Symmetrie. Dabei steht α für Spin-up (\uparrow) und β für Spin-down (\downarrow). Mit $|E_{\pm}\rangle = |\mp a_1(e_x \pm ie_y) \pm (e_x \pm ie_y)a_1\rangle$ und $|Y\rangle = \frac{|E_{-}\rangle - |E_{+}\rangle}{\sqrt{2}}$ sowie $|X\rangle = \frac{|E_{-}\rangle + |E_{+}\rangle}{\sqrt{2}}$ [102].

Konfiguration	Zustand	Name	Symmetrie
a^2 (Singulett)	$ a_1a_1\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1A_1	A_1
ea (Singulett)	$ a_1e_x + e_xa_1\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_x	E_1
	$ a_1e_y + e_ya_1\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_y	E_2
ea (Triplet)	$ E_{-}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle - E_{+}\rangle \otimes \beta\beta\rangle$	A_1	A_1
	$ E_{-}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle + E_{+}\rangle \otimes \beta\beta\rangle$	A_2	A_2
	$ E_{-}\rangle \otimes \beta\beta\rangle - E_{+}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle$	E_1	E_1
	$ E_{-}\rangle \otimes \beta\beta\rangle + E_{+}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle$	E_2	E_2
	$ Y\rangle \otimes \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	E_x	E_1
	$ X\rangle \otimes \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	E_y	E_2
	$ e_xe_x - e_ye_y\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_1	E_1
e^2 (Singulett)	$ e_xe_y - e_ye_x\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_2	E_2
	$ e_xe_x + e_ye_y\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1A_1	A_1
	$ e_xe_y - e_ye_x\rangle \otimes \beta\beta\rangle$	${}^3A_{2-}$	$E_1 + E_2$
e^2 (Triplet)	$ e_xe_y - e_ye_x\rangle \otimes \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	${}^3A_{20}$	A_1
	$ e_xe_y - e_ye_x\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle$	${}^3A_{2+}$	$E_1 - E_2$

In den Tripletzuständen ($S=1$) in der Konfiguration ea muss mindestens je ein Zustand mit $m_s = 0, \pm 1$ existieren. Die energetische Lage dieser Niveaus und alle erlaubten Übergänge ohne Berücksichtigung der Spin-Spin-Wechselwirkung sind in Abbildung 2.8 gegeben. Wird zusätzlich die Spin-Spin-Wechselwirkung berücksichtigt, so vermischen sich die ea Tripletzustände mit $E_{x,y}$ und neue Zustände entstehen. Zu jedem $m_s = 0, \pm 1$ entstehen je zwei Zustände, wobei jeweils ein Zustand e_x - und ein Zustand e_y -Symmetrie besitzt [44].

Tabelle 2.3: Prozentualer Anteil der Isotopen am jeweiligen Element sowie deren Kernspins und magnetischen Quantenzahlen [114].

Isotop	Elementanteil	Kernspin I	magnetische Quantenzahl m_I
${}^{15}\text{N}$	0,365 %	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\}$
${}^{14}\text{N}$	99,635%	1	$\{1, 0, -1\}$
${}^{13}\text{C}$	1,108 %	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\}$
${}^{12}\text{C}$	98,892%	0	$\{0\}$

Wird zusätzlich die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen betrachtet, so können die in Abbildung 2.8 gezeigten Niveaus weiter unterteilt werden. Diese sogenannte Hyperfeinstruktur hängt dabei vom Kernspin des Stickstoffatoms I_N und dem Kernspin benachbarter Atome I_{be} ab. Meist sind benachbarte Atome Kohlenstoff- oder Stickstoffatome. In Tabelle 2.3 ist die prozentuale Häufigkeit der verschiedenen stabilen Isotope sowie deren Kernspin und magnetische Quantenzahlen dargestellt.

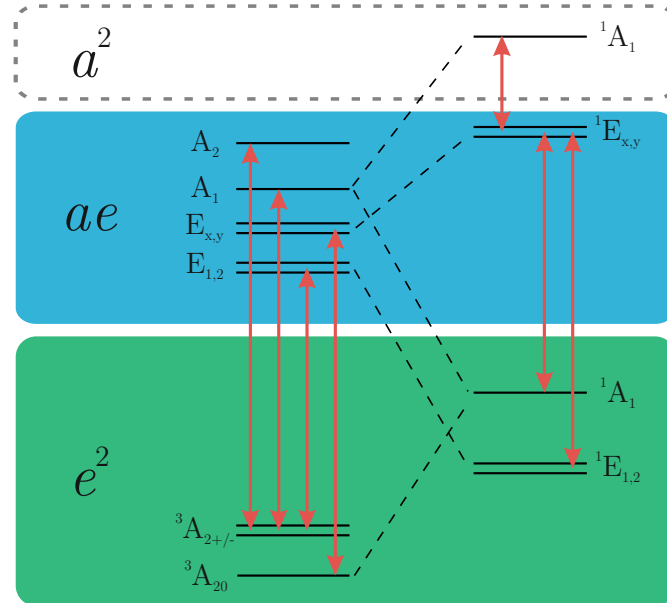


Abbildung 2.8: Schema der Energieniveaus der entarteten (\equiv) und nicht entarteten (—) Zustände des NV-Zentrums. Auf der linken Seite sind die Triplettzustände und auf der rechten Seite die Singulettzustände dargestellt. Erlaubte optische Übergänge (\longleftrightarrow) und nicht strahlende Übergänge (\nearrow) sind dargestellt. Die Konfiguration a^2 ist optisch nicht zugänglich und spielt daher eine untergeordnete Rolle [102].

Die Anzahl der entstehenden Zustände entspricht dabei dem Produkt aus der Anzahl der möglichen magnetischen Quantenzahlen der beteiligten Atome. In einem ^{12}C -reinen Diamanten, in dem sich ein ^{14}NV -Zentrum befindet, spalten die Zustände, welche in Abbildung 2.8 dargestellt sind, dreifach auf. Befindet sich in der Nähe eines solchen ^{14}NV -Zentrums ein ^{13}C -Atom, dann spaltet jedes Niveau in Abbildung 2.8 in sechs Niveaus auf. Anhand der Wechselwirkungsstärke können dabei Rückschlüsse auf die Position eines benachbarten Atoms gemacht werden [33].

2.2 Leitungsmechanismen in amorphen Halbleitern

In amorphen Halbleitern ist die periodische Ordnung des Kristallgitters gestört. Auf kleinen Skalen stimmt die Struktur der amorphen Phase jedoch sehr gut mit der Struktur der kristallinen Phase überein. Durch kleine Abweichungen der Bindungslänge und des Bindungswinkels geht die Periodizität verloren. Dadurch können vereinzelt keine Bindungspartner vorhanden sein und es bilden sich offene Bindungen (siehe Abbildung 2.9).

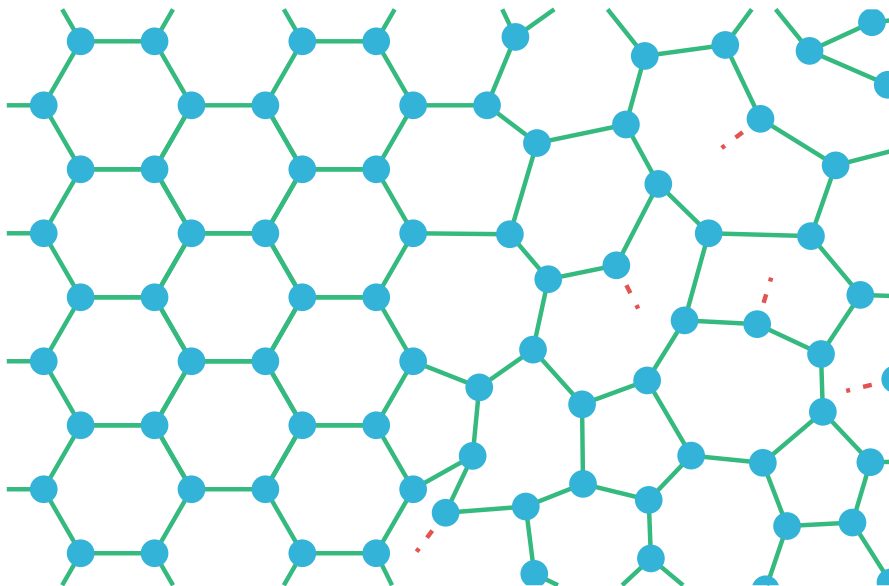


Abbildung 2.9: Geordnete (links) und ungeordnete (rechts) Bereiche eines Kristallgitters. Die Bindungslängen (—) und Bindungswinkel zwischen Atomen (•) im ungeordneten Bereich weisen untereinander kleine Abweichungen auf. Dabei können auch offene Bindungen (•••) entstehen [98].

Identische Defekte in amorphen Halbleitern besitzen nicht immer exakt gleiche Energieniveaus, da sich das Kristallpotential für jeden Defekt leicht unterscheidet. Aufgrund der fehlenden Periodizität ist das Bloch-Theorem [15] ungültig und das darauf basierende Bändermodell beschreibt den Halbleiter nur unzureichend. In amorphen Halbleitern existieren trotz fehlender Periodizität ein Valenz- und Leitungsband [149]. Die Zustandsdichten $N(E)$ an den Bandkanten fallen exponentiell ab und bilden Ausläufer in die Bandlücke. Diese Ausläufer bestehen aus lokalisierten Zuständen, während Zustände im Valenz- und Leitungsband delokalisiert sind. Basierend auf einem Modell von N. F. Mott und E. A. Davis [113] beschreibt das Cohen-Fritzsche-Ovshinsky-Modell (CFO) diese lokalisierten Zustände hinreichend gut [23]. Die Zustandsdichte sinkt innerhalb der Bandlücke nicht auf Null, jedoch ist die Elektronen- und Lochbeweglichkeit in den lokalisierten Zuständen verschwindend gering (siehe Abbildung 2.10). Es existiert daher keine echte Bandlücke, man spricht von einer Beweglichkeitslücke.

Oft erzeugen Defekte hohe Zustandsdichten bei bestimmten Energien, was nicht durch das CFO-Modell beschrieben werden kann. Das heute anerkannte Modell für amorphe Halbleiter ist das Marshall-Owen-Modell (MO) und beschreibt die Ausläufer der Bandkanten sowie die hohen Zustandsdichten der lokalisierten Defekte. Die Zustandsdichte in der Bandlücke kann in diesem Modell auch auf Null abfallen (siehe Abbildung 2.11).

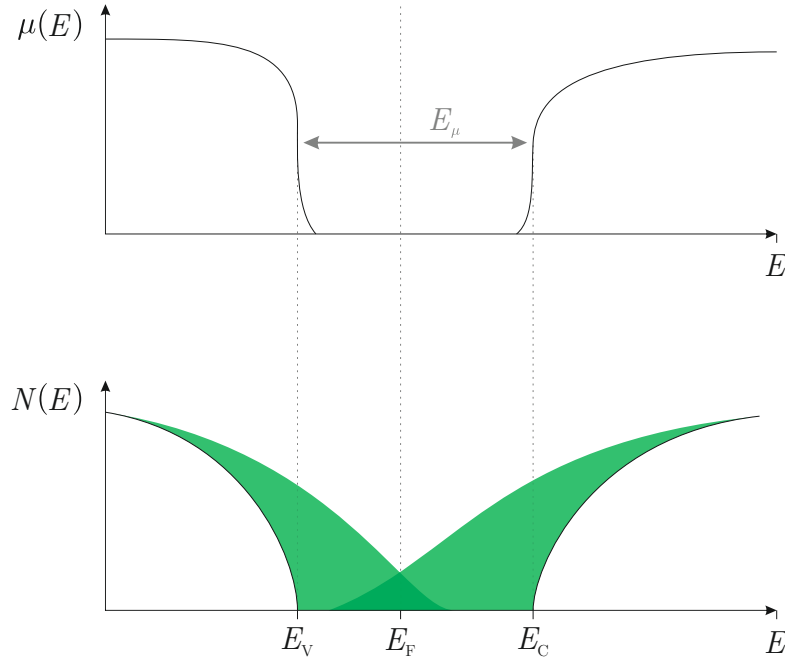


Abbildung 2.10: Beweglichkeit $\mu(E)$ und Zustandsdichte $N(E)$ in Abhängigkeit der Energie E im CFO-Modell. Zustände unter der Valenzbandkante E_V und über der Leitungsbandkante E_C der kristallinen Phase sind größtenteils delokalisiert. Die Fermienergie E_F befindet sich dabei in den Ausläufern der Bandkanten (■) in denen die Zustände lokalisiert sind. Im Bereich der lokalisierten Zustände fällt die Beweglichkeit stark ab, man spricht von einer Beweglichkeitslücke E_μ .

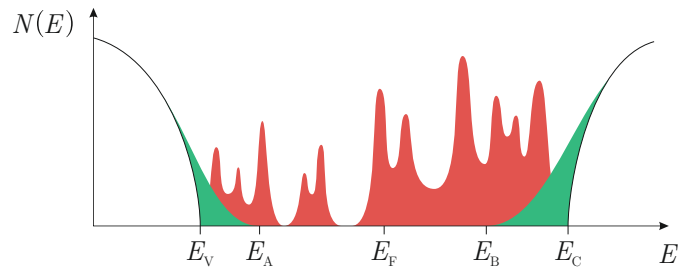


Abbildung 2.11: Zustandsdichte $N(E)$ des MO-Modells in Abhängigkeit der Energie E im Bereich der Valenzbandoberkante E_V und Leitungsbandunterkante E_C der kristallinen Phase. Es sind die exponentiell abfallenden Ausläufer der Bandkanten (■) und die bei bestimmten Energien auftretenden Zustandsdichten der lokalisierten Defektzustände (■) dargestellt. Die Energien, bei denen die Zustandsdichten der Bandkantausläufer auf Null fallen, sind mit E_A und E_B bezeichnet. Die Fermienergie E_F liegt dabei in der Mitte der Beweglichkeitslücke [99].

2.2.1 Leitfähigkeit in erweiterten Zuständen

Die Zustände oberhalb der Leitungsbandunterkante E_C und unterhalb der Valenzbandoberkante E_V werden als erweiterte Zustände (engl.: *extended states*) bezeichnet. Diese Zustände sind delokalisiert und man kann die elektrische Leitfähigkeit σ_{ext} wie in einem nicht entarteten Halbleiter berechnen:

$$\sigma_{\text{ext}} = qn\mu \quad (2.6)$$

2.2. LEITUNGSMECHANISMEN IN AMORPHEN HALBLEITERN

Dabei beschreibt n die Ladungsträgerdichte und q deren Ladung. In einem n-Typ Halbleiter sind keine freien Zustände im Valenzband verfügbar, daher betrachten wir im Folgenden eine Leitung oberhalb von E_C :

$$\sigma_{\text{ext}}^{(n)} = q \int_{E_F}^{\infty} N(E) \mu(E) f(E) dE \quad (2.7)$$

Die Fermiverteilung $f(E)$ kann durch eine Boltzmannverteilung genähert werden, da die Fermienergie E_F sich in der Mitte der Beweglichkeitslücke befindet [16]:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Unter der Annahme einer konstanten Beweglichkeit $\mu(E) \approx \mu(E_C)$ und Zustandsdichte $N(E) \approx N(E_C)$ oberhalb von E_C ergibt sich:

$$\sigma_{\text{ext}}^{(n)} = e k_B T \mu(E_C) N(E_C) \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit kann dann über die Einsteinrelation hergeleitet werden und ergibt [16]:

$$\sigma_{\text{ext}}^{(n)}(T) \propto \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

2.2.2 Leitfähigkeit in den Ausläufern der Bandkanten

Die Ausläufer der Bandkanten beschränken sich auf zwei Energiebereiche unterhalb von E_A und oberhalb von E_B (siehe Abbildung 2.11). In diesen Bereichen sind die Wellenfunktionen der Zustände lokalisiert und es kann nur eine Leitung durch thermisch aktiviertes Hopping zwischen nächsten Nachbarn stattfinden. Jedes Mal, wenn sich ein Elektron von einem lokalisiertem Zustand zum nächsten bewegt, tauscht es Energie W mit einem Phonon aus. Die Beweglichkeit μ_{hop} ist dann gegeben durch [16]:

$$\mu_{\text{hop}} = \mu_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

Die Leitfähigkeit für ein Elektron der Energie E_x in dem Ausläufer der Leitungsbandunterkante ergibt sich zu [94]:

$$\sigma_{\text{hop}} = e \mu_{\text{hop}} \int_{E_B}^{\infty} N(E_x) \exp\left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T}\right) dE \quad (2.12)$$

Mit Hilfe der Einsteinrelation kann die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ_{hop} abgeschätzt werden [22]:

$$\mu_{\text{hop}} = \frac{e R^2}{6 k_B T} \nu_{\text{ph}} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

Dabei beschreibt ν_{ph} die Phononenfrequenz und R^2 das quadratische Mittel der Entfernungen der Zustände. Nimmt man an, dass $(E_x - E_F)(T)$ linear von der Temperatur abhängt, so ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu:

$$\sigma_{\text{hop}}(T) \propto \exp\left(-\frac{E_x + 2W - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

2.2.3 Leitfähigkeit im Bereich der lokalisierten Defektzustände

Perkulationspfadmodell

Die Perkulationstheorie beschreibt allgemein das Verhalten von Partikeln, die sich durch ein zufälliges Netzwerk von Pfaden bewegen. Beschriebene Netzwerke sind z.B. poröse Gesteine durch die Flüssigkeiten rinnen, Ausbreitungen von Waldbränden oder Wurzelwachstum in steinigem Untergrund. Zur Darstellung solcher Systeme wird ein periodisches Gitter in ein zufälliges Netzwerk umgewandelt, in dem zufällig Gitterpunkte oder Bindungen besetzt werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit von Gitterpunkten oder Bindungen wird mit p bezeichnet. Eine Verbindung von einem zum anderen Ende des Netzwerks wird erst ab einer bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeit p erreicht, der kritischen Perkulationsschwelle p_c . Zur Bestimmung der Leitfähigkeit in Halbleitern mit großer Defektkonzentration wird ein zufälliges Netzwerk aus Widerständen mit zufälligem Widerstand modelliert (siehe Abbildung 2.12). Jeder lokalisierte Defekt wird durch einen Punkt im Netzwerk dargestellt und die Verbindungen zwischen diesen Punkten werden durch Widerstände beschrieben.

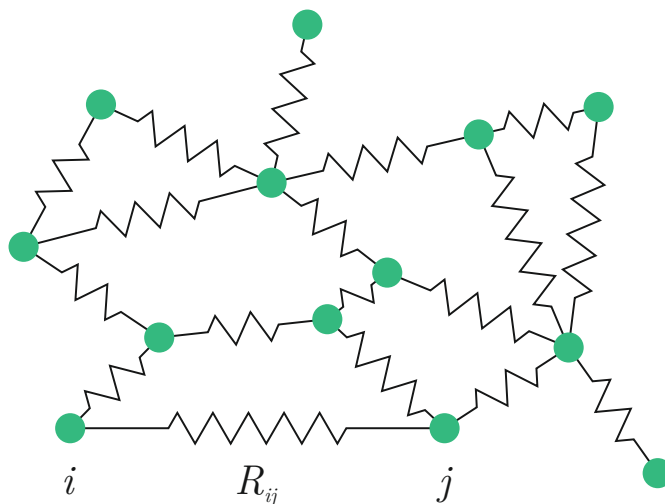


Abbildung 2.12: Zufälliges Netzwerk von zufälligen Widerständen R_{ij} zwischen den einzelnen Defekten i und j [135].

Der Anteil der leitenden Verbindungen ist dabei die Besetzungswahrscheinlichkeit p und die Perkulationsleitfähigkeit σ_{per} ist proportional zu diesem Anteil [159]. In drei Dimensionen hängt σ_{per} quadratisch von p ab [1]:

$$\sigma_{\text{per}} \propto (p - p_c)^2 \quad \text{für} \quad p_c \leq p \leq 1 \quad (2.15)$$

Der Anteil der leitenden Verbindungen p ist durch das Potential $V(r)$ bestimmt. Das Potential $V(r)$ beschreibt die potentielle Energie eines Ladungsträgers in einem zufälligen Netzwerk von Widerständen in Abhängigkeit seiner Position r . Durch die Thomas-Fermi-Näherung (gleichmäßige lokale Elektronenverteilung) ist $V(r)$ gaußverteilt [74] und die Potentialverteilung $\phi(V)$ lautet [1]:

$$\phi(V) = (2\pi E_0^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(V - E_c)^2}{2E_0^2}\right) \quad (2.16)$$

Dabei beschreibt E_c den Mittelwert und E_0^2 die Varianz des Potentials V . Für einen Ladungsträger mit der Energie E existiert ein bestimmter Anteil $p(E)$ von möglichen

2.2. LEITUNGSMECHANISMEN IN AMORPHEN HALBLEITERN

Verbindungen im System, die er nutzen kann. Die Leitfähigkeit $\sigma_{\text{per}}(E)$ dieser Ladungsträger ist damit proportional zu $p(E)$ [1]:

$$p(E) = \int_{-\infty}^E \phi(E') dE' \quad (2.17)$$

$$= (2\pi E_0^2)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^E \exp\left(-\frac{(E' - E_c)^2}{2E_0^2}\right) dE' \quad (2.18)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma_{\text{per}}(T)$ ist gegeben durch [1]:

$$\sigma_{\text{per}}(T) = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{\text{per}}(E) f(E) (1 - f(E)) dE \quad (2.19)$$

Die Fermiverteilung (siehe Gleichung 2.8) ist dabei mit $f(E)$ bezeichnet. Eine Näherung der Fermiverteilung durch die Boltzmannverteilung ist jedoch nicht gegeben, da sich E nahe der Fermienergie E_{F} befindet.

Bei einer großen Defektdichte ergibt sich für die Leitfähigkeit $\sigma_{\text{per}}(T)$ folgende Abhängigkeit [1]:

$$\ln(\sigma_{\text{per}}(T)) \propto T^{-\frac{1}{4}} \quad (2.20)$$

Leitfähigkeit des Variable Range Hoppings

Zwischen lokalisierten Zuständen nahe der Fermienergie E_{F} kann es zum sogenannten Variable Range Hopping (VRH) kommen. Dabei springen Ladungsträger mit Hilfe eines Phonons von Zustand zu Zustand, wobei diese Zustände nicht immer nächste Nachbarn sind. Wie beim Perkolationspfadmodell geht man von einem Netzwerk von Widerständen R_{ij} aus (siehe Abbildung 2.12). Der Widerstand R_{ij} ist definiert als [135]:

$$R_{ij} = \frac{k_{\text{B}}T}{e^2 \gamma_{ij}^0} \exp\left(\frac{2r_{ij}}{a} + \frac{|E_i - E_j| + |E_i - E_{\text{F}}| + |E_j - E_{\text{F}}|}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.21)$$

Dabei ist a der Bohrradius, r_{ij} der räumliche Abstand zweier Zustände, E_i und E_j die Energien der Zustände, zwischen denen der Ladungsträger springt und γ_{ij}^0 ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen diesen zwei Zuständen. γ_{ij}^0 hängt dabei von der Energie des beteiligten Phonons E_{Ph} und dem räumlichen Abstand der Zustände r_{ij} ab. Bei ausreichend hoher Dichte an lokalisierten Zuständen kann die Zustandsdichte $N(E)$ in der Umgebung der Fermienergie E_{F} als konstant angenommen werden:

$$N(E_{\text{F}}) \approx N(E) \quad (2.22)$$

Die Leitung findet daher nur in einem schmalen Band $E_{\text{F}} \pm E_0$ statt (siehe Abbildung 2.13).

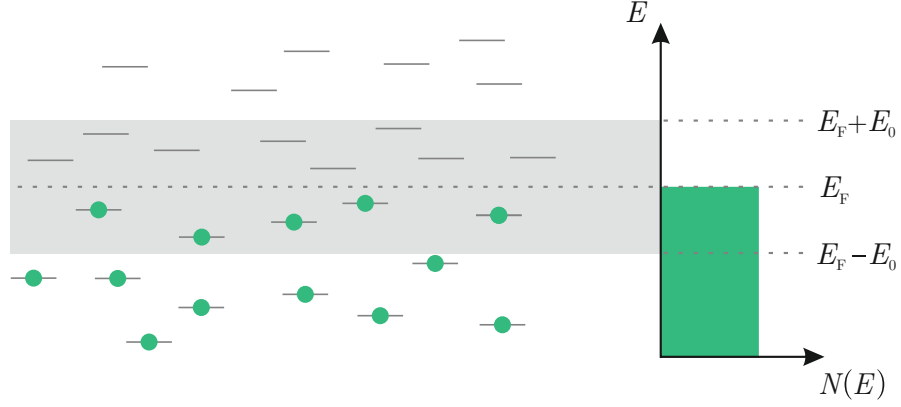


Abbildung 2.13: Schema der lokalisierten Zustände, welche zur Leitung im Bereich $E_F \pm E_0$ beitragen. Die Zustandsdichte $N(E)$ ist in diesem Bereich konstant und nur Zustände unter der Fermienergie sind besetzt [135].

Die Konzentration $n(E)$ von Zuständen in diesem Bereich ist gegeben durch:

$$n(E_0) = 2E_0N(E_F) \quad (2.23)$$

Der Abstand der Zustände r_{ij} kann durch deren mittleren Abstand $n^{-1/3}(E_0)$ genähert werden. Der energetische Abstand $|E_i - E_j|$ zweier Zustände ist gering gegenüber E_0 und es gilt $|E_i - E_F| \leq E_0$. Der Widerstand R_{ij} ist indirekt proportional zur Leitfähigkeit σ_{ij} und es ergibt sich für die gesamte Leitfähigkeit σ_{VRH} [135]:

$$\sigma_{\text{VRH}} = \sigma_{\text{VRH}}^0 \exp\left(-\frac{2}{n^{1/3}(E_0)a} - \frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

Die maximale Leitfähigkeit $\sigma_{\text{VRH}}(E_{\text{max}})$ erhält man für einen bestimmten Wert $E_0 = E_{\text{max}}$:

$$E_{\text{max}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{N}} \left(\frac{k_B T}{3a}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.25)$$

Setzt man Gleichung 2.25 in Gleichung 2.24 ein, so erhält man das Leitfähigkeitsgesetz von Mott [108]:

$$\sigma_{\text{VRH}}(T) = \sigma_{\text{VRH}}^0(T) \exp\left(-T^{-\frac{1}{4}} \underbrace{\frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{a^3 N(E_F)} k_B}}_{= T_0^{1/4}} (\sqrt[4]{3} + 1)\right) \quad (2.26)$$

$$= \sigma_{\text{VRH}}^0(T) \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (2.27)$$

Damit ist wie beim Perkolationspfadmodell $\ln(\sigma(T)) \propto T^{-1/4}$. Wodurch diese beiden Leitungsmechanismen nur schwer unterschieden werden können.

2.2.4 Zink-Zinn-Oxid

Zink-Zinn-Oxid ist ein Gemisch aus ZnO und SnO₂ und wird allgemein als ZTO (engl. *zinc-tin-oxide*) bezeichnet. ZTO kann bei verschiedenen Drücken und Temperaturen in verschiedenen Strukturen kristallisieren (siehe Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4: Mögliche Kristallstrukturen von ZTO nach [46] und [156].

Zusammensetzung	Kristallstruktur	Raumgruppe
Zn ₂ SnO ₄	kubisches Spinel	227 (<i>Fd3m</i>) [156]
	kubischer Perowskit	221 (<i>Pm3̄m</i>) [153]
ZnSnO ₃	trigonaler LiNbO ₃ -Typ	161 (<i>R3c</i>) [68]
	trigonaler Ilmenit-Typ	148 (<i>R3̄</i>) [84]
	orthorhombischer CdSnO ₃ -Typ	62 (<i>Pnma</i>) [106]
	trigonaler HgSnO ₃ -Typ	167 (<i>R3̄c</i>) [155]
	orthorhombischer Post-Perowskit	63 (<i>Cmcm</i>) [67]

Es ist auch möglich, dass verschiedene Phasen nebeneinander existieren. Hauptsächlich kommen jedoch der Ilmenit-Typ, der LiNbO₃-Typ und der CdSnO₃-Typ vor.

ZTO ist ein ionischer Halbleiter mit den Kationen Zn²⁺ und Sn⁴⁺. Die Elektronenkonfiguration ist gegeben durch:

$$\text{Zn}^{2+} : 3d^{10}4s^0 \quad (2.28)$$

$$\text{Sn}^{4+} : 4d^{10}5s^05p^0 \quad (2.29)$$

Es kann gezeigt werden, dass bei einer Elektronenkonfiguration von $(n-1)d^{10}ns^0$ mit $n \geq 4$ eine deutlich erhöhte Elektronenbeweglichkeit μ auftritt [64]. Die sich dabei überlappenden s-Orbitale der Kationen bilden den Boden des Leitungsbandes. In der amorphen Phase spielt durch die Kugelsymmetrie der s-Orbitale deren Ausrichtung und Abstand nur eine geringe Rolle, da meist ein genügend großer Orbitalüberlapp vorhanden ist (siehe Abbildung 2.14).

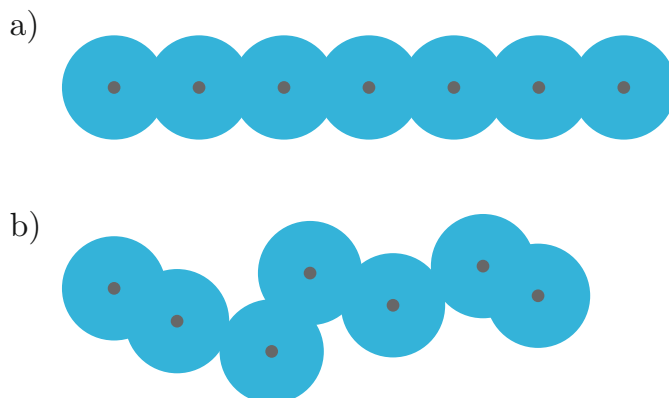


Abbildung 2.14: a) Anordnung der ns -Orbitale (●) im Kristallgitter, b) Anordnung der ns -Orbitale im amorphen Halbleiter [64].

2.2.5 Magnetische Flussdichte eines dünnen quaderförmigen Leiters

Die magnetische Flussdichte \vec{B} eines quaderförmigen Leiters am Punkt \vec{r} lässt sich mit Hilfe des Biot-Savart-Gesetzes berechnen. In integraler Form lautet es:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{J}(\vec{r}_0) \times (\vec{r} - \vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|^3} dV_0 \quad (2.30)$$

Dabei beschreibt V das Volumen des Leiters, $\vec{J}(\vec{r}_0)$ die Stromdichte an der Stelle \vec{r}_0 und μ_0 die magnetische Feldkonstante. Die Stromdichte $\vec{J}(\vec{r}_0)$ ist näherungsweise konstant und zeigt nur in Stromrichtung. Es ergibt sich:

$$\vec{J}(\vec{r}_0) \approx \begin{pmatrix} 0 \\ J_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Das Kreuzprodukt in Gleichung 2.30 ergibt mit der Näherung 2.31:

$$\vec{J}(\vec{r}_0) \times (\vec{r} - \vec{r}_0) = \begin{pmatrix} 0 \\ J_0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x - x_0 \\ y - y_0 \\ z - z_0 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

$$= J_0 \begin{pmatrix} z - z_0 \\ 0 \\ x_0 - x \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Für einen in y -Richtung unendlich ausgedehnten Leiter lässt sich anhand der Gleichungen 2.30 und 2.33 leicht erkennen, dass die magnetische Flussdichte in y -Richtung $B_y(\vec{r})$ für alle Werte \vec{r} gleich Null ist. Nimmt man eine konstante Stromdichte J_0 im gesamten Querschnitt des Leiters der Breite a und Dicke b an, so lässt sich diese aus dem gesamten Strom I berechnen:

$$J_0 = \frac{I}{ab} \quad (2.34)$$

Die magnetischen Flussdichten $B_z(\vec{r})$ und $B_x(\vec{r})$ in z - und x -Richtung ergeben sich für einen in y -Richtung unendlichen Leiter aus den Gleichungen 2.30, 2.33 und 2.34:

$$B_z(\vec{r}) = \frac{\mu_0 I}{4\pi ab} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^b \frac{x_0 - x}{((x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2)^{\frac{3}{2}}} dx_0 dy_0 dz_0 \quad (2.35)$$

$$B_x(\vec{r}) = \frac{\mu_0 I}{4\pi ab} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^b \frac{z - z_0}{((x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2)^{\frac{3}{2}}} dx_0 dy_0 dz_0 \quad (2.36)$$

Das Vektorfeld der magnetischen Flussdichte $\vec{B}(B_x(\vec{r}), B_z(\vec{r}))$ in der x - z -Ebene ist in einem unendlichen Leiter in y -Richtung konstant und in Abbildung 2.15 dargestellt. Für die Berechnung wurde ein 200 nm hoher und 20 μm breiter unendlich langer quaderförmiger Leiter angenommen, welcher von 10 μA bei einer homogenen Stromverteilung durchflossen wird. Der Koordinatenursprung befindet sich in der Mitte des Leiters an der Grenzfläche zum Substrat

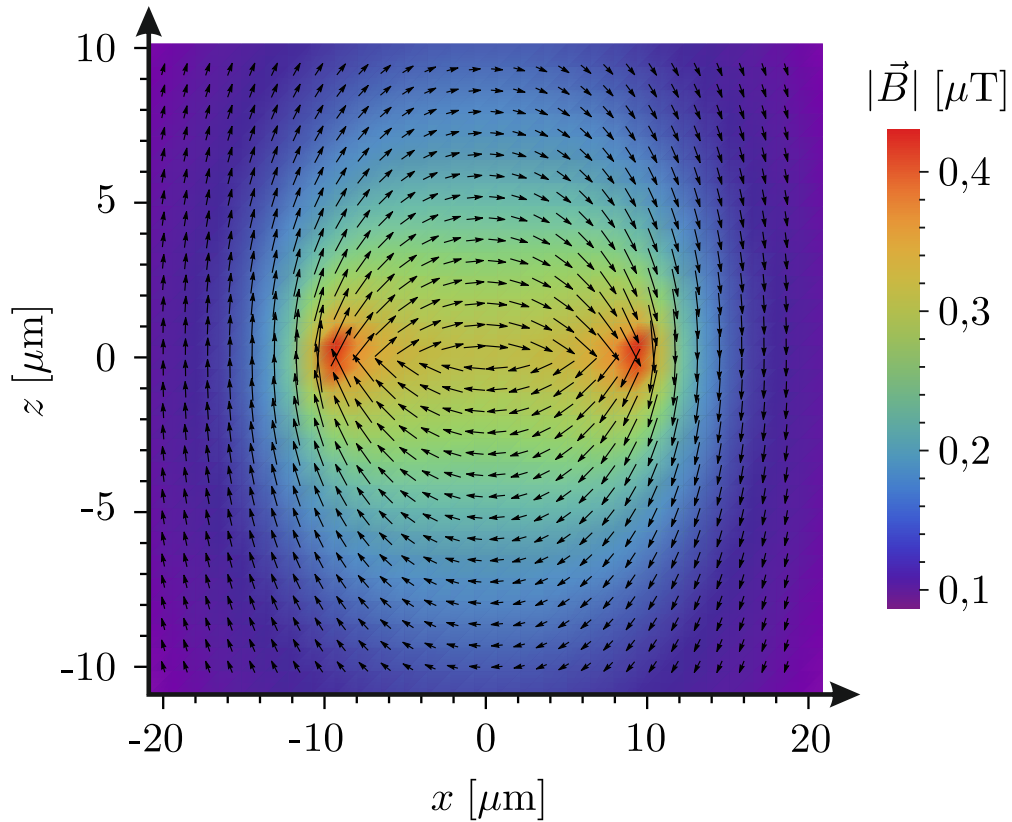


Abbildung 2.15: Berechnetes Vektorfeld der magnetischen Flussdichte $\vec{B}(B_x(\vec{r}), B_z(\vec{r}))$ in der x - z -Ebene eines unendlichen Leiters bei einem homogen verteilten Strom von $10 \mu\text{A}$. Zusätzlich ist der Betrag der magnetischen Flussdichte $|\vec{B}|$ dargestellt [151].

Aus Abbildung 2.15 geht hervor, dass in hinreichendem Abstand zum Leiter die erzeugte magnetische Flussdichte $\vec{B}(B_x(\vec{r}), B_z(\vec{r}))$ in einem Bereich von circa $z = \pm 1 \mu\text{m}$ in guter Näherung senkrecht zur Substratoberfläche steht.

Kapitel 3

Methoden

3.1 Messmethoden

3.1.1 NV-Magnetometrie

Das NV-Zentrum kann aufgrund des Zeeman-Effektes zur Messung von Magnetfeldern genutzt werden. Zur besseren Beschreibung der Fluoreszenz des NV-Zentrums ist eine vereinfachte Darstellung der Zustandsniveaus aus Abbildung 2.8 hilfreich. Die sechs Tripletzustände der ae -Konfiguration werden in der Literatur oft mit 3E zusammengefasst und die Tripletzustände der e^2 -Konfiguration werden mit 3A_2 bezeichnet. Es ist ausreichend, die Singulettzustände als ein Niveau 1A zu betrachten [73]. In jeder Elektronenkonfiguration existiert in den Tripletzuständen mindestens je ein Zustand der magnetischen Spinquantenzahl $m_s = 0, \pm 1$. Berücksichtigt man die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung verursachten, nicht strahlenden Übergänge zwischen Singulett- und Tripletzuständen, ergibt sich folgendes vereinfachtes Schema:

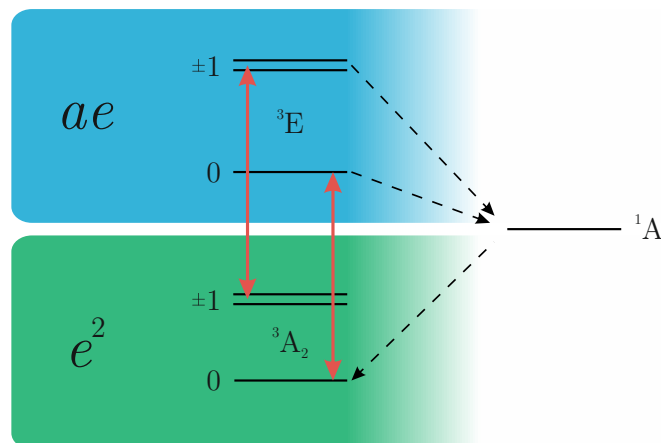


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Schema der Zustände des NV-Zentrums nach Abbildung 2.8. Auf der linken Seite finden sich die Tripletzustände der jeweiligen Elektronenkonfigurationen mit den magnetischen Spinquantenzahlen $m_s = 0, \pm 1$. Auf der rechten Seite sind alle Singulettzustände zu 1A zusammengefasst. Alle erlaubten strahlenden (\leftrightarrow) und nicht strahlenden (\dashrightarrow) Übergänge sind gekennzeichnet. Die Zustände mit $m_s = \pm 1$ sind entartet (\equiv).

Um die Fluoreszenz von der Anregung zu trennen, können die Elektronen nicht mit der Fluoreszenz-Wellenlänge angeregt werden. Daher werden die Elektronen mit einer deutlich kleineren Wellenlänge angeregt. In den angeregten Zuständen (3E) sind die

Gleichgewichtslagen der Atome des Systems anders als im Grundzustand. Die Atomkerne sind jedoch träger als die Elektronen, wodurch elektronische Übergänge ohne Änderung der Kernposition erfolgen können (analog Born-Oppenheimer-Näherung). Durch die Anregung mit Wellenlängen kleiner als die Fluoreszenz werden höhere Vibrationsniveaus $v > 0$ angeregt (Franck-Condon-Prinzip [25, 40]). Anschließend wechselwirken die Elektronen mit dem Phononenbad (siehe Abb. 2.4) und relaxieren in das Niveau mit der gleichen magnetischen Spinquantenzahl m_s wie die des Ausgangszustandes. Ein Schema der Anregung ist in Abbildung 3.2 gegeben.

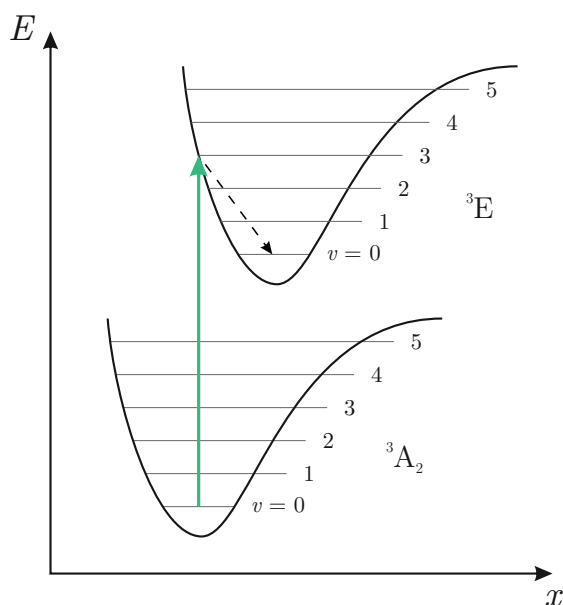


Abbildung 3.2: Schema der Anregung (\rightarrow) eines Elektrons aus 3A_2 nach 3E nach dem Franck-Condon-Prinzip und anschließender Relaxation (\dashrightarrow) in den Vibrationsgrundzustand ($v=0$). x beschreibt dabei die Position der Kerne.

Ist ein angeregter Zustand besetzt, kann er fluoreszierend in seinen Grundzustand übergehen. Die Wellenlänge der Fluoreszenz ohne Wechselwirkungen mit Phononen beträgt dabei $\lambda_{ZPL} = 637$ nm und wird als Null-Phononen-Linie (kurz ZPL von engl. *zero-phonon-line*) bezeichnet [48]. Eine andere Möglichkeit wäre der nicht strahlende Übergang in den Singulettzustand und anschließend ein nicht strahlender Übergang in den Grundzustand ${}^3A_2(m_s = 0)$. Diese Übergänge werden auch als intersystem crossing (kurz ISC) bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeiten p dieser Übergänge sind von der magnetischen Spinquantenzahl des Ausgangszustandes 3E abhängig und in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: ISC Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Zustände [128]

Übergang	Wahrscheinlichkeit p
${}^3E(m_s = \pm 1) \rightarrow {}^1A$	$0,55 \pm 0,01$
${}^3E(m_s = 0) \rightarrow {}^1A$	$0,14 \pm 0,03$

Die erhöhte Wahrscheinlichkeit des Übergangs ${}^3E(m_s = \pm 1) \rightarrow {}^1A$ gegenüber dem Übergang ${}^3E(m_s = 0) \rightarrow {}^1A$ resultiert in einer Spinpolarisierung zu $m_s = 0$.

Das Niveau ${}^3A_2(m_s = \pm 1)$ liegt ohne externes Feld $\Delta f = 2,878 \pm 0,006$ GHz über dem Niveau ${}^3A_2(m_s = 0)$ [48, 92]. Dabei wird Δf als zero-field splitting bezeichnet. Wird ein externes Magnetfeld der Flussdichte B angelegt, so spalten sich die entarteten Niveaus

3.1. MESSMETHODEN

($m_s = \pm 1$) durch den Zeeman-Effekt auf. Die Aufspaltung Δf_z ist gegeben durch:

$$\Delta f_z = \frac{\gamma}{\pi} B_{\text{NV}} \quad (3.1)$$

Durch γ wird das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons mit $\gamma = 2\pi \cdot 28 \frac{\text{GHz}}{\text{T}}$ beschrieben [131]. Zur Aufspaltung trägt jedoch nur die magnetische Flussdichte B_{NV} bei, welche proportional zur Projektion der magnetischen Flussdichte B in die NV-Achse ist [95].

Wird die Fluoreszenz des NV-Zentrum unter ständiger Anregung detektiert, wird eine konstante Intensität I_0 gemessen. Durch dauerhaftes Einstrahlen einer Mikrowelle der Frequenz $f = \Delta f$ wird der Übergang ${}^3\text{A}_2(m_s = 0) \rightarrow {}^3\text{A}_2(m_s = \pm 1)$ möglich. Dies hat zur Folge, dass die Fluoreszenzintensität I sinkt, da eine größere Wahrscheinlichkeit für nicht strahlende Übergänge besteht (siehe Tab. 3.1). Im externen Magnetfeld der Flussdichte B ergeben sich zwei Mikrowellenfrequenzen f_{\pm} , bei denen ein Übergang möglich wird. Betrachtet man einen Offset $\delta(f_{\pm}) = f - f_{\pm}$ der Resonanzfrequenzen f_{\pm} der Mikrowelle, ergibt sich eine Lorentzform des Fluoreszenzeinbruchs [51]:

$$I(f) = I_0 - A \cdot \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + (f - f_{\pm})^2} \quad (3.2)$$

Dabei beschreibt A die Stärke des Fluoreszenzeinbruchs und Ω ist die Rabi-Frequenz (siehe Abb. 3.5). Im Allgemeinen wird die Fluoreszenzintensität mit Hilfe von I_0 normiert und über f aufgetragen (siehe Abb. 3.3).

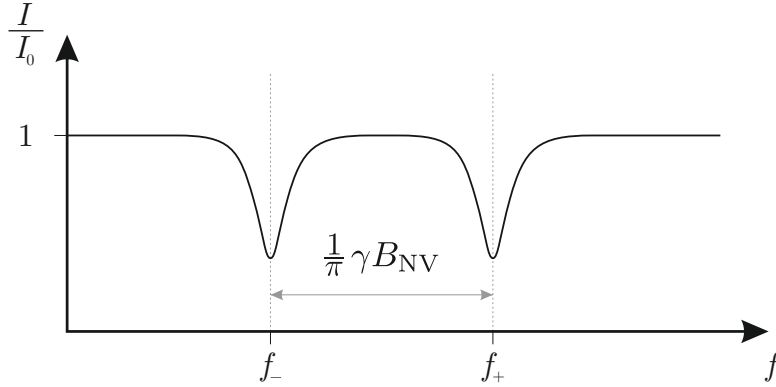


Abbildung 3.3: ODMR-Messung mit einem Einbruch der Fluoreszenz $\frac{I}{I_0}$ bei den Resonanzfrequenzen f_- und f_+ der Mikrowelle.

Anhand des Abstandes ($f_+ - f_-$) der Peaks kann mit Hilfe der Gleichung 3.1 die magnetische Flussdichte B_{NV} bestimmt werden. Diese Messmethode wird auch optisch detektierte magnetische Resonanz (kurz ODMR) genannt.

Betrachtet man die Zustandsvektoren der Zustände ${}^3\text{A}_2(m_s = 0)$ und ${}^3\text{A}_2(m_s = -1)$ unter der Wirkung einer Mikrowelle, so eignet sich eine Darstellung in der Bloch-Kugel. Die Zustandsvektoren der beiden Zustände werden auf der z-Achse aufgetragen und lauten:

$$|{}^3\text{A}_2(m_s = 0)\rangle := |0\rangle \quad (3.3)$$

$$|{}^3\text{A}_2(m_s = -1)\rangle := |-1\rangle \quad (3.4)$$

Dabei sind $|0\rangle$ und $|-1\rangle$ reine Zustände. Durch den Einfluss einer Mikrowelle kann ein Superpositions-Zustand $|\psi\rangle$ erzeugt werden [51]:

$$|\psi\rangle = e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |-1\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |0\rangle \quad (3.5)$$

Die Phase ist durch $e^{i\phi}$ gegeben und θ ist der Winkel zwischen $|0\rangle$ und $|\psi\rangle$. Der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ präzessiert um die z -Achse mit der sogenannten Larmorfrequenz $f_L = \Delta f$. Betrachtet man das System im rotierenden System mit der Frequenz f_L , so bewirkt eine Mikrowelle der Frequenz f_- eine Drehung des Zustandsvektors $|\psi\rangle$ um die x - bzw. y -Achse (siehe Abb. 3.4).

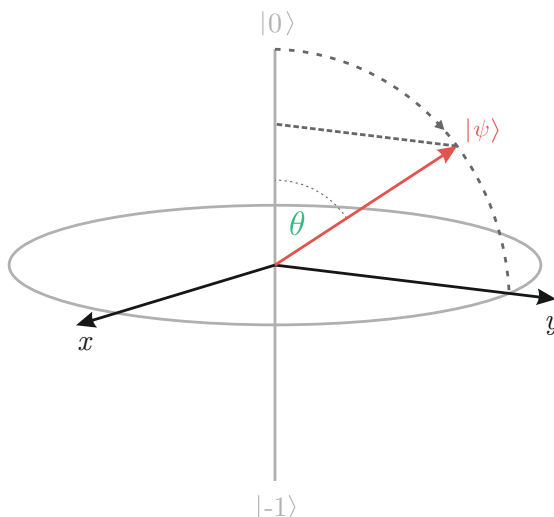


Abbildung 3.4: Bloch-Kugel im rotierenden System der Frequenz f_L . Eine in x -Richtung polarisierte Mikrowelle der Frequenz f_- dreht den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ (\nearrow) um die x -Achse. Der Superpositionswinkel θ ist eingezeichnet.

Wird eine Mikrowelle dauerhaft eingestrahlt, so besteht eine 50%ige Chance, das System im Zustand $|-1\rangle$ vorzufinden. Die Intensität des Fluoreszenzeinbruchs in Abbildung 3.3 ist damit nicht maximal. Strahlt man die Mikrowelle nur über einen Zeitraum t ein und trägt die gemessene relative Intensität $\frac{I}{I_0}$ für verschiedene Zeiten t auf, erhält man die sogenannte Rabi-Oszillation des Systems (siehe Abb. 3.5).

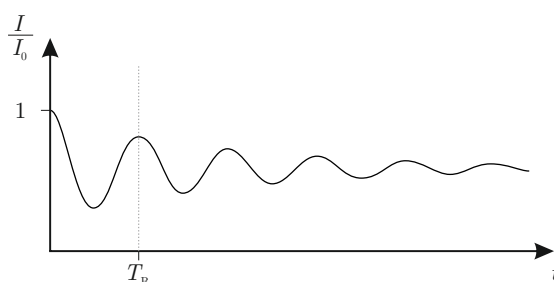


Abbildung 3.5: Rabi-Oszillation zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|-1\rangle$ mit Rabifrequenz Ω (Periodendauer T_R) [72].

Strahlt man eine Mikrowelle mit der Resonanzfrequenz f_- über eine Dauer von $\frac{T_R}{2}$ ein, so ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $|0\rangle$ vorzufinden minimal und der Fluoreszenzeinbruch der ODMR-Messung wird maximal. Analog gilt dies für das Niveau ${}^3A_2(m_s = +1)$. Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung fällt die Intensität der Oszillation exponentiell ab und kann durch Gleichung 3.6 beschrieben werden [51].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{t}{T_2}} \cos\left(\frac{t}{2} \sqrt{\Omega^2 + \delta^2} + \varphi_0\right) \quad (3.6)$$

3.1. MESSMETHODEN

In Gleichung 3.6 wird zusätzlich eine Verstimmung $\delta = 2\pi(f_{\pm} - f_{\text{ver}})$ der Resonanzfrequenz f_{\pm} betrachtet. Das System muss überdies zum Zeitpunkt $t = 0$ nicht in einem der jeweiligen Zustände sein, daher ist es hilfreich einen Phasenwinkel φ_0 einzuführen. Der exponentielle Intensitätsabfall wird durch die Konstante C charakterisiert.

Um den Anfangszustand des System zu kontrollieren, wird der Laser gepulst. Der erste Laserpuls polarisiert das System in den Zustand $|0\rangle$. Anschließend wird der Mikrowellenpuls gestartet und der Zustand des Systems mit einem zweiten Laserpuls ausgelesen. Dieser zweite Laserpuls dient ebenso zur erneuten Polarisation des Systems in den Grundzustand $|0\rangle$ für den nächsten Mikrowellenpuls. Die Fluoreszenzstärke ist von der zeitlichen Länge des Laserpulses abhängig und unterscheidet sich für verschiedene Zustände des Systems [141]. Ab einer bestimmten Laserpulslänge t_0 sind die Intensitäten für alle möglichen Ausgangszustände gleich. Diese Intensität I_0 dient zur Normierung der Rabi-Oszillation. Die optimale Länge des Laserpulses t_m für einen maximalen Intensitätsunterschied zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|\pm 1\rangle$ kann durch die Differenz der Intensitäten $I_{|0\rangle}(t) - I_{|\pm 1\rangle}(t)$ ermittelt werden (siehe Abb. 3.6). Bedingt durch die geringe Anzahl der erzeugten Photonen wird die Intensität zur besseren Datenanalyse über einen Bereich von 150 ns um die Werte t_m und t_0 integriert.

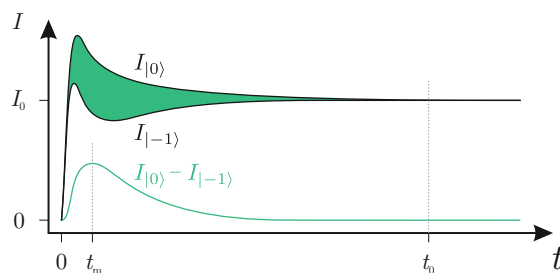


Abbildung 3.6: Fluoreszenzintensität I in Abhängigkeit der Laserpulslänge t . Die maximale Differenz der Intensitäten $I_{|0\rangle}(t) - I_{|\pm 1\rangle}(t)$ ist nach der Zeit t_m erreicht [141].

Autokorrelation der Fluoreszenzintensität

Um zu überprüfen, ob es sich bei einer Fluoreszenzquelle um einen einzelnen Emittor oder ein Ensemble handelt, kann eine Autokorrelationsmessung durchgeführt werden. Dazu wird die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung des Lichtes $g^{(2)}(\tau)$ genutzt. Diese vergleicht die Intensität I elektromagnetischer Strahlung zu verschiedenen Zeitpunkten t und $t + \tau$. Die erste Ordnung der Korrelationsfunktion betrachtet die Amplitude des elektrischen Feldes. Für eine im Mittel konstante Intensität I ist $g^{(2)}(\tau)$ definiert als [39]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3.7)$$

Dabei beschreibt $\langle \dots \rangle$ das zeitliche Mittel. Um die Intensitäten $I(t)$ und $I(t + \tau)$ zu bestimmen, wird in den Detektionsstrahlengang ein Strahlteiler eingebracht und eine zweite Photodiode installiert. Die Diode (1) detektiert zum Zeitpunkt t die Intensität $I(t)$ und die Diode (2) detektiert zum Zeitpunkt $t + \tau$ die Intensität $I(t + \tau)$. Diese Messungen werden für verschiedene Werte τ hinreichend oft wiederholt. In Abhängigkeit der Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ kann anschließend das untersuchte Licht in drei Fälle unterteilt werden:

Kohärentes Licht: $g^{(2)}(0) = 1$

Für alle Werte τ gilt $g^{(2)}(\tau) = 1$, alle Photonen sind kohärent und der zeitliche Abstand zwischen zwei Photonen ist zufällig verteilt.

Bunching: $g^{(2)}(0 s) > 1$

Das Licht besteht aus Paketen von Photonen (engl.: *bunched light*). Wird ein Photon bei $t = 0 s$ detektiert, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Photon bei $t = \tau$ zu detektieren besonders hoch für kleine Werte von τ . Gebündeltes Licht weist dabei keine Kohärenz auf.

Antibunching: $g^{(2)}(0 s) < 1$

Der zeitliche Abstand zwischen zwei Photonen ist regelmäßiger und nicht zufällig. Damit gilt für die Korrelationsfunktion $g^{(2)}(0 s) < g^{(2)}(\tau)$. Handelt es sich um einen einzelnen Emitter, ist $g^{(2)}(0 s) = 0$.

Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung kann mit Hilfe der Ratengleichungen der beteiligten Niveaus berechnet werden. Für ein Drei-Niveau-System ergibt sich [85]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c_1 e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} + c_2 e^{-\frac{\tau}{\tau_2}} \quad (3.8)$$

Dabei sind c_1 und c_2 Konstanten, welche den Einfluss des Bunchings und Antibunchings angeben. τ_1 und τ_2 sind die jeweiligen Zeitkonstanten.

Konfokalmikroskopie

Die optische Anregung und die Detektion der Fluoreszenzstrahlung erfolgt mit Hilfe eines Konfokalmikroskops. Dabei wird eine Lochblende vor dem Detektor, in diesem Falle eine Fotodiode, platziert. Licht kann die Lochblende nur vollständig passieren, wenn der Fokuspunkt in der Blendenebene liegt. Damit kann nur Licht aus einer bestimmten Tiefe der Probe vollständig zur Photodiode gelangen. Licht aus anderen Tiefen wird dabei mehr oder weniger stark von der Blende geblockt und trägt nur bedingt zur Messung bei (siehe Abb. 3.7). Aufgrund dieses Aufbaus ist es möglich, gezielt Ebenen in bestimmten Tiefen zu untersuchen, ohne dass andere Ebenen zur Messung beitragen.

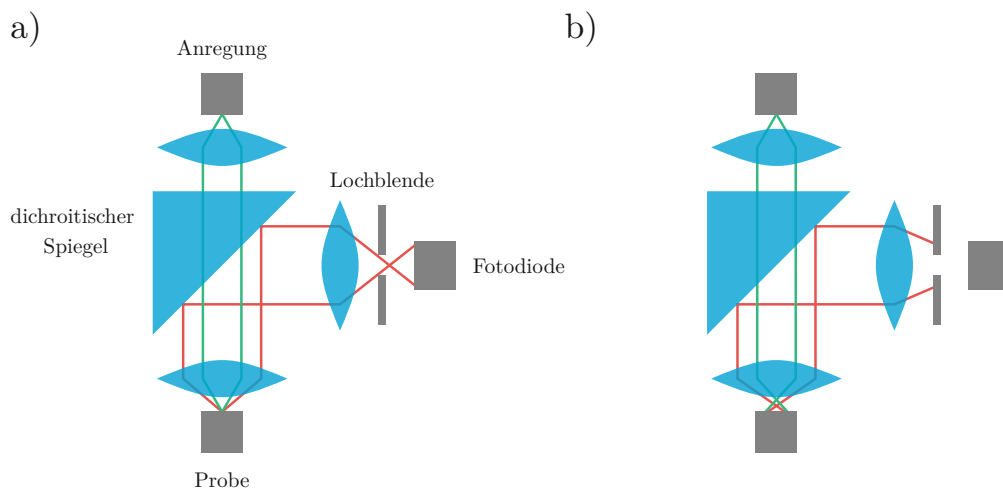


Abbildung 3.7: Funktionsprinzip eines Fluoreszenz-Konfokalmikroskops. Die Probe wird mit kurzwelliger Strahlung (—) angeregt. Die Fluoreszenzstrahlung (—) wird mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels durch eine Lochblende auf eine Fotodiode abgebildet.

a) Entstehung eines scharfen Bildes mit maximaler Fluoreszenzintensität an der Fotodiode b) Entstehung eines unscharfen Bildes, die Fluoreszenzintensität an der Fotodiode ist gering [78].

Messaufbau

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete optische Aufbau zur Untersuchung der Fluoreszenz von NV-Zentren ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Zur optischen Anregung der NV-Zentren dient ein 532 nm Laser der GEM-Serie der Firma Laser Quantum mit einer maximalen Leistung von 250 mW. Der aus dem Laser austretende Strahl wird zunächst durch eine runde Blende symmetrisiert und mit Hilfe von zwei Spiegeln umgelenkt. Anschließend wird der Strahl durch zwei Sammellinsen aufgeweitet und durchquert eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte, welche so eingestellt ist, dass der Strahl im folgenden Polarisationsstrahlteiler in Richtung des akustooptischen Modulators (kurz AOM) reflektiert wird. Der Strahl wird mit Hilfe von zwei baugleichen Linsen der Brennweite $f = 150$ mm in den AOM fokussiert und wieder parallelisiert. Im AOM befindet sich ein Ultraschallgenerator mit dessen Hilfe Dichteschwankungen in einem Kristall erzeugt werden. Diese periodischen Dichteschwankungen wirken als optisches Gitter und erzeugen verschiedene Beugungsordnungen des einfallenden Lichts. Der AOM befindet sich auf einer Stage, die so ausgerichtet ist, dass nur die erste Beugungsordnung des einfallenden Laserlichts den AOM nach der Reflexion erneut durchlaufen kann. Durch das An- und Ausschalten des AOMs lässt sich somit der Laser pulsen. Eine nach dem AOM folgende $\frac{\lambda}{4}$ -Platte ändert die Polarisation des Strahls so, dass er nach einer Reflexion den Polarisationsstrahlteiler ohne Reflexion durchqueren kann. Zusätzlich wird der Strahl mit zwei weiteren Blenden für die Einkopplung in eine Glasfaser optimiert.

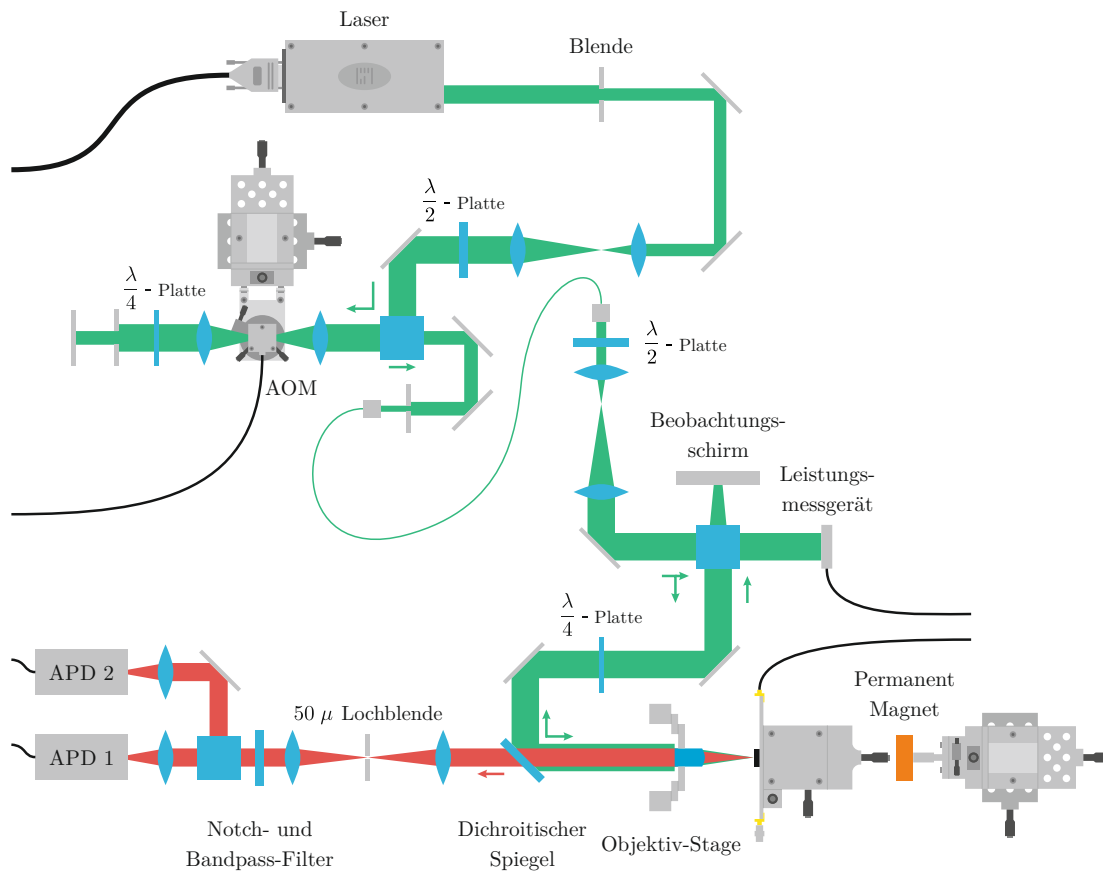


Abbildung 3.8: Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten ODMR-Systems. Es ist der Strahlengang des Laserlichts (■) und der Fluoreszenz (■) dargestellt. Die Probe (■) befindet sich direkt hinter dem Objektiv. Ein Neodym-Permanentmagnet (■) befindet sich auf einer separaten Stage hinter der Probe.

Nach dem Austritt aus der Glasfaser folgt eine weitere $\frac{\lambda}{2}$ -Platte, sodass der Strahl im nächsten Polarisationsstrahlteiler zum Teil reflektiert und zum Teil transmittiert wird. Der Strahl wird durch zwei Sammellinsen mit Brennweiten von $f_1 = 30$ mm und $f_2 = 75$ mm erneut aufgeweitet. Die Intensität des durch den Polarisationsstrahlteiler transmittierten Anteils des Lichts wird mit Hilfe eines Leistungsmessgeräts bestimmt. Anhand einer Kalibrierung kann auf die Laserleistung am Ort der Probe geschlossen werden. Der reflektierte Strahl durchläuft eine weitere $\frac{\lambda}{4}$ -Platte und wird an einem dichroitischen Spiegel zum Objektiv reflektiert und auf die Probe fokussiert. Bei dem verwendeten Objektiv handelt es sich um ein MPlan Apo 100x/0,95 der Firma Olympus. Die Reflexion des Lasers durchläuft den Strahlengang zum letzten Polarisationsstrahlteiler rückwärts und wird dort transmittiert. Die Reflexion kann somit auf einem fluoreszierenden Beobachtungsschirm betrachtet werden. Die Fluoreszenz der Probe wird durch das Objektiv parallelisiert und wird vom folgenden dichroitischen Spiegel transmittiert. Anschließend fokussieren zwei baugleiche Sammellinsen mit $f = 100$ mm die Fluoreszenz in eine Lochblende mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ und weiten den Strahl danach wieder auf. Die Fluoreszenz durchläuft einen Notch-Filter, welcher Wellenlängen von 532 ± 2 nm abschwächt und einen Bandpass-Filter, welcher nur für Wellenlängen von $697 \pm 37,5$ nm transparent ist. Über einen Polarisationsstrahlteiler und je eine Sammellinse mit $f = 100$ mm wird die Fluoreszenz in zwei baugleiche Lawinen-Photo-Dioden (kurz APD von engl. *avalanche photodiode*) geleitet. Die verwendeten APDs stammen von der Firma Excelitas Technologies. Es handelt sich dabei um Einzel-Photonen-Zähl-Einheiten (kurz SPCM von engl. *single photon counting module*) mit einer Dunkelzählrate von unter 100 s^{-1} . Die Probe ist auf einer x - y - z -Stage befestigt und kann so optimal vor dem Objektiv positioniert werden. Hinter der Proben-Stage befindet sich der Neodym-Permanentmagnet auf einer x - y - z -Stage mit zusätzlicher Rotationsmöglichkeit mit der Rotationsachse in Probenrichtung. Bei orts aufgelösten Messungen wird das auf einer x - y - z -Stage montierte Objektiv gescannt. Die Mikrowelleneinkopplung erfolgt über ein Koaxialkabel, welches direkt an dem Probenhalter befestigt ist. Als Arbiträrgenerator dient ein Tektronix AWG (engl. *arbitrary waveform generator*) 520 mit einer Abtastrate von 1 GHz. Der Mikrowellengenerator SMIQ 06B stammt von der Firma Rhode & Schwarz. Die Mikrowelle wird mit Hilfe des Verstärkers ZHL-16W-43+ von Mini-Circuits verstärkt. Der Verstärkungsfaktor beträgt 43 dBm.

3.1.2 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Messungen

Die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ kann über eine Strom-Spannungs-Messung und die Probengeometrie gewonnen werden. Es wurden dazu zwei verschiedene Methoden genutzt, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Vier-Punkt-Messungen nach van der Pauw

Um den Einfluss von Kontaktwiderständen auf die Widerstandsmessung auszuschließen, wurde für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von Dünnschichten die Vier-Punkt-Messung nach Van der Pauw genutzt [145]. Dafür müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Probe besitzt eine homogene Dicke und weist keinerlei Löcher auf.
2. Alle Kontakte sind ausreichend klein.
3. Die Kontakte sind am Rand der Probe angebracht.

3.1. MESSMETHODEN

Die vier Kontakte werden reihum mit A,B,C und D bezeichnet. Es wird ein Strom I_{AB} zwischen den Kontakten A und B angelegt und der Spannungsunterschied $V_D - V_C$ wird gemessen. Es ergibt sich ein Widerstand:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}}. \quad (3.9)$$

Nach zyklischer Vertauschung der Kontakte wird der Widerstand $R_{BC,DA}$ gemessen:

$$R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}. \quad (3.10)$$

Mit Hilfe einer konformen Abbildung kann gezeigt werden, dass gilt [145]:

$$1 = \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho(T)} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho(T)} R_{BC,DA}\right) \quad (3.11)$$

Damit kann die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ aus dem spezifischen Widerstand $\rho(T)$, der Schichtdicke d und Gleichung 3.11 berechnet werden.

Zwei-Punkt-Messungen und Messaufbau

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit $\sigma(T)$ eines linienförmigen Leiters können nur zwei Kontakte angebracht werden. Damit kann der Einfluss der Kontakte auf die Messungen nicht vernachlässigt werden. Die Kühlung der Probe erfolgt bei beiden Systemen durch eine mit flüssigem Helium gekühlten Metallsäule. Ein Heizer befindet sich unterhalb der Probenbefestigung. Der Temperatursensor am Vier-Punkt-Messsystem befindet sich oberhalb der Probe und damit nicht in direkter Verbindung zur Kühltürme und dem Heizer. Der Aufbau der beiden verwendeten Tieftemperatursysteme ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

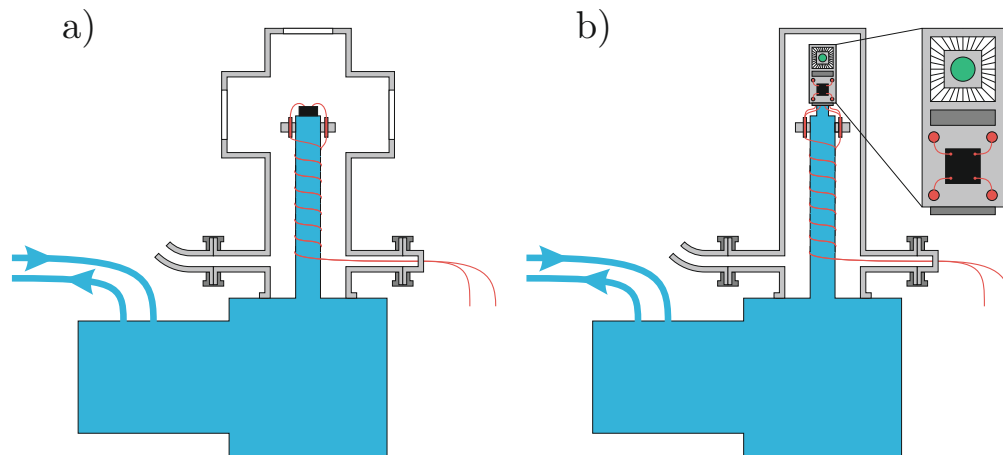


Abbildung 3.9: Aufbau der Tieftemperaturmessplätze für a) Zwei-Punkt-Messungen und b) Vier-Punkt-Messungen. Beide Systeme besitzen ein ähnliches Kühlsystem (■), die Proben werden mit Kupferdrähten (■) kontaktiert. Die Temperaturmessung erfolgt im Zwei-Punktsystem unterhalb der Probe. Bei der Vier-Punkt-Messung ist der Temperaturmesskopf (■) von der Probe (■) getrennt.

3.1.3 Röntgenbeugung an Kristallebenen

Zur Untersuchung der Qualität einer Kristallstruktur eignet sich der Effekt der Röntgenbeugung (kurz XRD von engl. *X-ray diffraction*). Ein homogener unendlicher Kristall

kann mit Hilfe von drei Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 beschrieben werden. Das durch diese Vektoren definierte Gitter wird Bravais-Gitter genannt und jeder Punkt \vec{r} des Bravais-Gitters lässt sich schreiben als:

$$\vec{r} = u\vec{a}_2 + v\vec{a}_1 + w\vec{a}_3 \quad (3.12)$$

Die Variablen u , v und w werden auch als Weiß'sche Indizes bezeichnet. Hilfreich ist die Transformation dieses Gitters in das sogenannte reziproke Gitter. Dabei werden alle unendlich weit entfernten Punkte des Bravais-Gitters in den Nullpunkt und der Nullpunkt ins Unendliche projiziert. Die entstehenden Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 berechnen sich wie folgt:

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.13)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.14)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{1}{2\pi} \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.15)$$

Jeder Punkt \vec{R} im reziproken Gitter kann ausgedrückt werden durch:

$$\vec{R} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (3.16)$$

Die Variablen h , k und l werden Miller-Indizes genannt. Jede Kristallebene kann durch ihren Normalenvektor $\vec{R}_n(hkl)$ im reziproken Gitter definiert werden. Die Bezeichnung der Ebene erfolgt durch die Miller-Indizes mit $[hkl]$.

Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ wird nur unter bestimmten Winkeln θ an der Kristallebene $[hkl]$ reflektiert. Es können nur Reflexe detektiert werden, wenn gilt:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = m\lambda \quad m \in \mathbb{N} \quad (3.17)$$

Dabei ist d_{hkl} der Abstand zwischen zwei benachbarten Ebenen der Orientierung $[hkl]$. Zur experimentellen Bestimmung der Kristallreflexe wird die Bragg-Brentano-Anordnung verwendet (siehe Abbildung 3.10). Der durch eine Blende begrenzte divergente Strahl trifft unter dem Winkel ω (Mittelpunktstrahl) auf die Probenoberfläche auf, wird reflektiert/gebeugt und trifft in den Detektor. Der Detektor und die Röntgenröhre befinden sich dabei in gleicher Entfernung zur Probe auf dem sogenannten Goniometerkreis. Dadurch werden auch die divergenten Strahlen wieder im Detektor fokussiert. Der Winkel zwischen eingehendem und reflektiertem/gebeugtem Strahl ist als $180^\circ - 2\theta$ definiert.

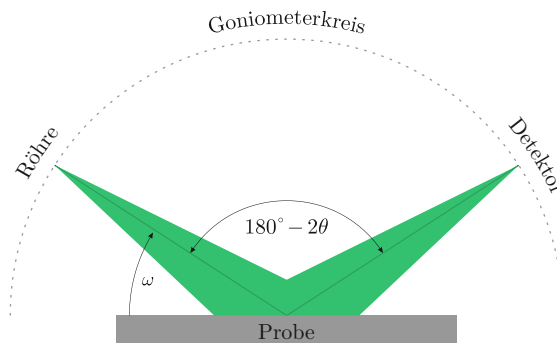


Abbildung 3.10: Bragg-Brentano-Anordnung zur Messung von Röntgenbeugung. Der divergente Strahl (■) wird aufgrund der Geometrie in der Detektorebene fokussiert. Der Einstrahlwinkel ω und der Winkel $180^\circ - 2\theta$ sind dargestellt [139].

3.1. MESSMETHODEN

Die verwendete Röntgenstrahlung stammt aus einer Kupferanode. Die Bremsstrahlung und nicht erwünschte charakteristische Strahlung werden mit Hilfe der Röntgenbeugung an vier ebenen Kristallen gefiltert. Diese Art von Monochromator wird auch Bartels-Monochromator genannt [9]. Auf die Probe treffen nur noch die K_β ($\lambda_\beta = 1,1392234 \text{ \AA}$), K_{α_1} ($\lambda_{\alpha_1} = 1,5405929 \text{ \AA}$) und K_{α_2} ($\lambda_{\alpha_2} = 1,5444274 \text{ \AA}$) Strahlung der Kupferanode [61]. Die Intensität einer reflektierten/gebeugten Welle ist proportional zum Betragsquadrat des sogenannten Strukturfaktors F_{hkl} [139]:

$$I(\theta) \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3.18)$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist die fouriertransformierte Elektronendichteverteilung ρ_e des Kristallsystems. Die Elektronendichteverteilung einer Elementarzelle $\rho_e(\vec{r})$ mit N Atomen an den Stellen \vec{r}_j ist gegeben durch die Summe der Elektronendichten ρ_j jedes Atoms. Im Diamant existieren jedoch nur Kohlenstoffatome, daher ist ρ_j für alle j gleich. Für den Strukturfaktor F_{hkl} ergibt sich:

$$F_{hkl} \propto \sum_{j=1}^N e^{2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)} \quad (3.19)$$

Setzt man in Gleichung 3.19 die acht Atome einer Einheitszelle der Diamantstruktur ein, so erhält man:

$$F_{hkl} = f \left(1 + (-1)^{(k+l)} + (-1)^{(h+l)} + (-1)^{(h+k)} + (-i)^{(h+k+l)} \right. \\ \left. + (-i)^{(h+3k+3l)} + (-i)^{(3h+k+3l)} + (-i)^{(3h+3k+l)} \right) \quad (3.20)$$

Das bedeutet, dass F_{hkl} nur dann ungleich Null ist, wenn gilt:

$$h, k, l = 2m + 1 \quad m \in \mathbb{N} \quad \text{oder} \\ h, k, l = 2m \quad \text{und} \quad \frac{h+k+l}{4} = n \quad m, n \in \mathbb{N} \quad (3.21)$$

Ebenen, zu denen Röntgenreflexe entstehen können, sind damit z.B. [111], [224] oder [400]. Eine [100]-Orientierung lässt sich daher erst mit der [400]-Ebene nachweisen.

3.1.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Eigenschaften von amorphen Halbleiterdünnschichten können durch deren Oberflächenrauigkeit beeinflusst werden [80]. Eine Methode zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von Substraten und Dünnschichten ist die Rasterkraftmikroskopie (kurz AFM von engl. *atomic force microscope*). Dabei wird eine Messnadel, der sogenannte Cantilever, über die Probenoberfläche geführt. An diesem Cantilever befindet sich eine kleine Spitze, an deren Ende sich möglichst wenige Atome befinden. Der Cantilever hat eine Resonanzfrequenz im kHz-Bereich [14] und wird zur Schwingung senkrecht zur Oberfläche (z -Achse) angeregt. Die Anregungsfrequenz liegt dabei etwas neben der Resonanzfrequenz. Der Cantilever wird so nah an die Oberfläche der Probe geführt, bis er die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte spürt. Diese Kräfte ändern die Schwingungsfrequenz und damit die Schwingungsamplitude. Die z -Position des Cantilevers wird so nachgeregelt, dass die Amplitude konstant bleibt. Die Position wird mit Hilfe der Reflexion eines Lasers auf dem Cantilever gemessen. Trägt man die z -Position des Cantilevers über der gemessenen Fläche auf, erhält man die Topografie der gemessenen Oberfläche (siehe Abb. 3.11). Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein XE-150 AFM von Park Systems verwendet.

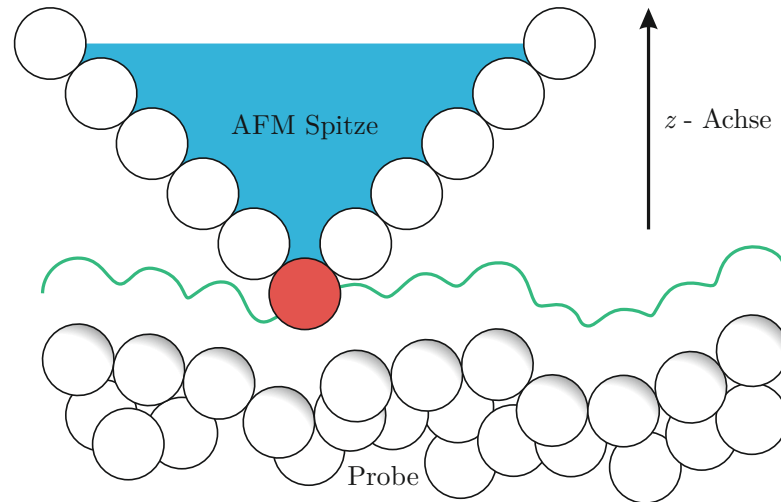


Abbildung 3.11: Schema der Aufnahme des Messsignals eines AFMs. Die AFM-Spitze wird bei konstanter Schwingungsamplitude über die Probenoberfläche geführt. Die detektierte z -Position des Cantilevers (—) ist dargestellt [14].

3.1.5 Lasermikroskopie

Eine einfache Möglichkeit zur Untersuchung von Photolithografie-Strukturen und Oberflächen bietet die konfokale Lasermikroskopie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Keyence Typ X200 3D-Laserscanningmikroskop verwendet. Es ist ein Konfokalmikroskop (siehe Abb. 3.7) und nutzt die Reflektion an der Oberfläche zur Bestimmung von Höhenunterschieden. Die verwendete Wellenlänge beträgt $\lambda_{\text{Laser}} = 408 \text{ nm}$ und es können Höhenunterschiede mit einer Genauigkeit von 2 nm bestimmt werden. Diese Genauigkeit wird durch ein Scannen der Höhenachse (z -Achse) erreicht. Durch den konfokalen Aufbau ist die detektierte Reflexions-Intensität im Brennpunkt maximal, wenn auf die Oberfläche fokussiert wird. Die Änderung der Fokussierung wird durch eine Verschiebung des Objektivs erreicht. Dabei kann zwischen verschiedenen Objektiven gewählt werden. Es stehen die Vergrößerungen 10-fach, 20-fach, 50-fach und 150-fach zur Verfügung.

3.2 Herstellungsmethoden

3.2.1 Linearbeschleuniger

Der benötigte Stickstoff für die Entstehung von NV-Zentren wurde mit Hilfe eines Linearbeschleunigers in den Diamant implantiert. Der genutzte Beschleuniger besitzt eine maximale Beschleunigungsspannung von $U_{\max} = 100$ kV und nutzt eine Cäsium-Sputter-Quelle (Source of Negative Ions by Caesium Sputtering, kurz SNICS II). In der Quelle werden positiv geladene Cäsium-Ionen auf ein Target aus dem Implantationsmaterial beschleunigt. Die heraus geschlagenen Teilchen können, wenn sie nicht schon negativ geladen sind, durch das Cäsium negativ geladen werden und bewegen sich durch den Extraktor zur Beschleunigungsstrecke. Zwischen Quelle und dem Ende der Beschleunigungsstrecke wird in verschiedenen Etappen die gewünschte Beschleunigungsspannung U eingestellt. Anschließend bewegen sich die negativ geladenen Ionen durch einen 90° -Magneten. Dieser fungiert durch Nutzung der Lorentzkraft und verschiedenen Blenden als Massenfilter. Die magnetische Flussdichte B_{mag} im 90° -Magneten ist in guter Näherung proportional zum fließenden Strom I_{mag} , solange der Eisenkern des Magneten keine Sättigungseffekte zeigt. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus dem maximalen Strom $I_{\max} = 153$ A und der dabei entstehenden magnetischen Flussdichte $B_{\max} = 1,05$ T. Die gefilterten Massen $m(I_{\text{mag}})$ ergeben sich nun aus der Bedingung einer stabilen Bahnkurve der Ionen (Ladung q) bei einem Krümmungsradius des Magneten von $r = 0,5$ m:

$$m(I_{\text{mag}}) = \frac{I_{\text{mag}}^2 r^2 B_{\max}^2 q}{2U I_{\max}^2} \quad (3.22)$$

Der Teilchenstrom kann mit Hilfe eines Faraday-Cups hinter der Probe gemessen werden. In Abbildung 3.12 ist der Aufbau des Beschleunigers schematisch dargestellt.

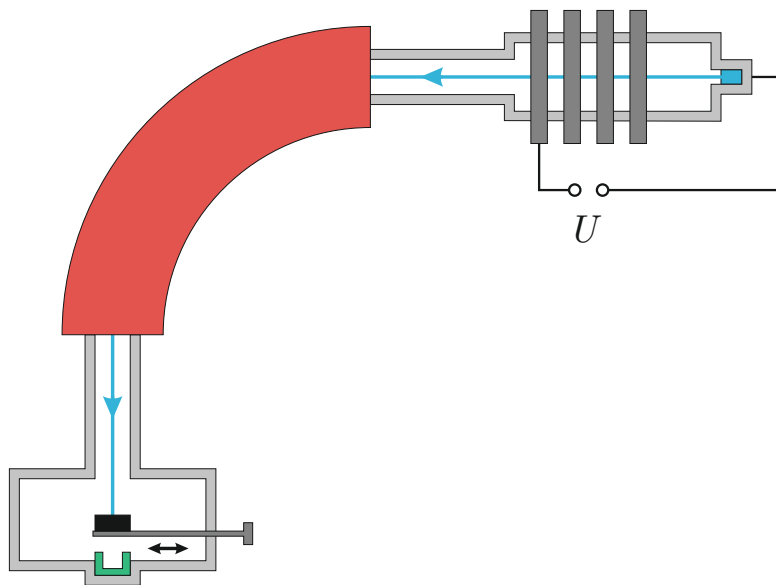


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau des 100 kV-Beschleunigers mit Beschleunigungsspannung U . Die Probe (■), der Faraday-Cup (■), der 90° -Magnet (■) und die Quelle mit dem Teilchenstrahl (■) sind dargestellt.

Durch die Verwendung einer SNICS II Quelle können nur negativ geladene Teilchen oder Verbindungen erzeugt werden. Elementarer Stickstoff kann nicht negativ geladen werden, daher kann er nur in Verbindungen wie CN^- und BN^- implantiert werden.

3.2.2 Ofen

Für die Erzeugung von NV-Zentren ist es nötig, den Diamanten nach einer Stickstoffimplantation in einem Ofen zu heizen [105]. Dabei spielen die Dauer des Heizvorgangs und die Temperatur eine wichtige Rolle [27]. Das hier verwendete Heizelement HTR1001 stammt von der Firma tectra und befindet sich in einer Vakuumkammer. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

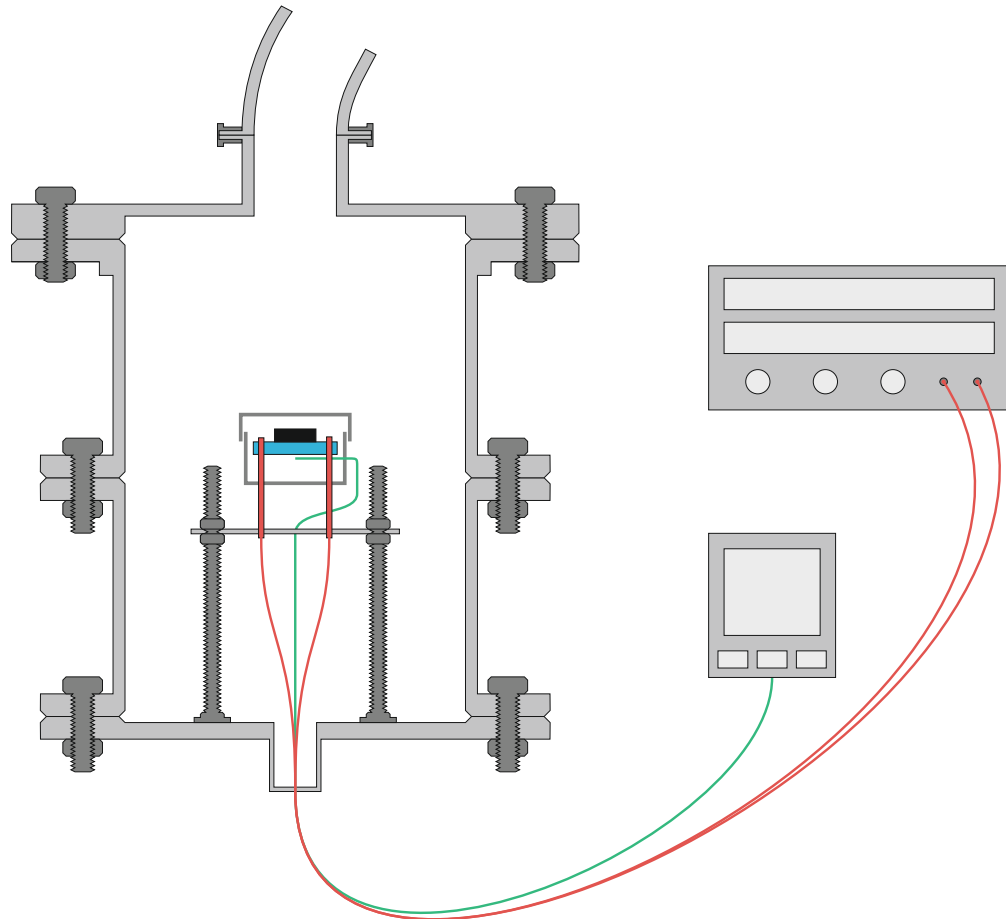


Abbildung 3.13: Querschnitt des verwendeten Ofens mit der Boralectric[®] Heizplatte (■), den Kabeln der Heizplatte (■) und des Temperatursensors (■). Am oberen Ende ist die Kammer über einen Vakuumschlauch mit den Pumpen verbunden. Die Probe (■) liegt auf der Heizplatte.

Die Probe wird dazu auf das Heizelement aus Boralectric[®] gelegt, mit einem Hitzeschild bedeckt und der Ofen verschlossen. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe und einer Turbomolekularpumpe wird ein Vakuum im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar erzeugt. Anschließend wird über einen externen Strom-Spannungsregler die Heizleistung eingestellt. Die Temperatur wird dabei knapp unterhalb der Heizplatte mit einem tectra HC3500 gemessen.

3.2.3 Gepulste Laserdeposition

Zur Herstellung von ZTO-Dünnschichten wurde gepulste Laserdeposition (kurz PLD von engl. *pulsed laser deposition*) genutzt. Dabei befindet sich die zu beschichtende Probe in einer Vakuumkammer. Gegenüber der Probe ist das Target drehbar befestigt. Es besteht aus der Elementzusammensetzung, aus der die spätere Dünnschicht bestehen soll und wird aus einem Pulver gesintert. Mit Hilfe eines Hochleistungslasers wird das Target mit Lichtpulsen bestrahlt. Dadurch verdampft das Targetmaterial schlagartig und bewegt sich senkrecht zur Targetoberfläche in Richtung der Probe. Durch das starke elektrische Feld der Lichtpulse, werden die herausgeschlagenen Teilchen ionisiert. Das so entstandene Plasma bewegt sich weiter in Richtung Probe und beginnt sich dort abzulagern. Die Kristallstruktur der erzeugten Dünnschichten hängt dabei stark vom Druck p , der Temperatur T in der Kammer und der Pulsfrequenz f ab. Während der Abscheidung dreht sich das Target, um einen möglichst homogenen Abtrag zu erreichen. Der Aufbau der PLD-Anlage ist in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt.

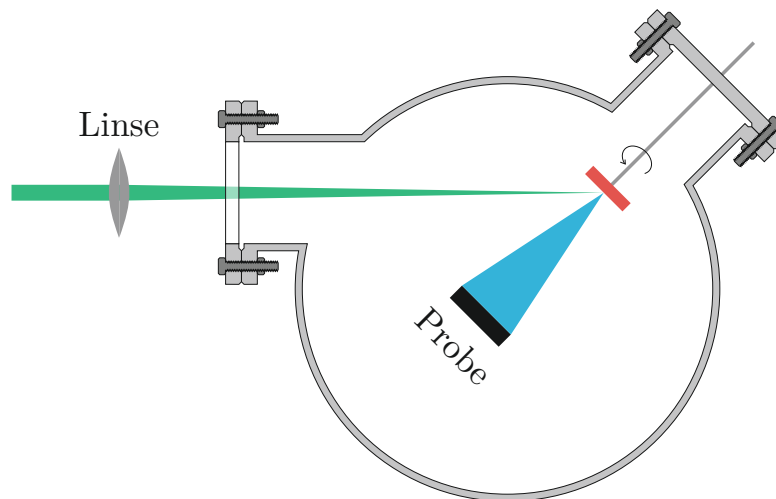


Abbildung 3.14: Vakuumkammer der PLD mit fokussierten Lichtpulsen (■), Plasmakeule (■), Probe (■) und rotierendem Target (■) [20].

3.2.4 Photolithographie

Die Photolithographie ist ein Verfahren zur Mikrostrukturierung von Dünnschichten. Dabei wird die Probe mit einem strahlungsempfindlichen Lack beschichtet. Die Probe wird dazu mit mehreren tausend Umdrehungen pro Minute rotiert und mit einem Lacktropfen belegt. Durch die hohe Drehzahl bildet sich eine homogen dicke Lackschicht auf der Probe. Zum Aushärten wird die Probe auf einer Heizplatte ausgeheizt. Dieses Verfahren nennt man *spin-coating*. Dabei wird zwischen Positiv- und Negativ-Lack unterschieden. Beim Positiv-Lack nimmt durch Belichtung die Löslichkeit zu, beim Negativ-Lack nimmt sie ab. Zur Strukturierung wird eine Maske auf die Probe gelegt, welche nur an den gewünschten Stellen transparent ist. Anschließend wird die Probe mit UV-Strahlung belichtet und danach in eine Entwicklungslösung getaucht. Diese Lösung entfernt bei Positiv-Lack alle belichteten Stellen, bei Negativ-Lack alle nicht belichteten Stellen. Die Probe wird danach flächig mit der gewünschten Dünnschicht beschichtet. In einem Aceton-Ultraschallbad wird der verbliebene Lack und alle darauf liegenden Schichten abgelöst. Durch Wiederholen dieser Schritte kann eine horizontale und vertikale Strukturierung erfolgen.

3.2.5 Sputteranlage

Die Beschichtung der Proben mit Metallen wurde mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) durchgeführt. Die Probe befindet sich hierzu in einer evakuierten Kammer auf einem dreh- und senkbaren Teller, welcher zugleich als Anode dient. Über der Probe befinden sich zwei hochreine Targets aus den gewünschten Metallen, welche die Kathoden bilden. Mit Hilfe einer drehbaren Metalkappe kann ein Target abgedeckt werden. Damit können zwei verschiedene Metalle auf die Probe aufgebracht werden, ohne die Kammer belüften zu müssen. In die Kammer wird anschließend Argongas geleitet und ionisiert. Es bildet sich ein Plasma aus Ar^+ -Ionen und Elektronen. Wird eine Spannung zwischen Anode und Kathode angelegt, so werden die Ar^+ -Ionen zum Metall beschleunigt und schlagen Atome heraus. Diese bewegen sich in Richtung Probe und setzen sich auf dieser ab. Um Oxidrückstände auf den Targets zu entfernen, können diese bei zunächst abgedeckter Probe gesputtert werden. Zu diesem Zweck wird eine Keramikglocke in die Targetabdeckung eingehangen und die Probe unter diese gedreht. In Abbildung 3.15 ist die genutzte Anlage dargestellt.

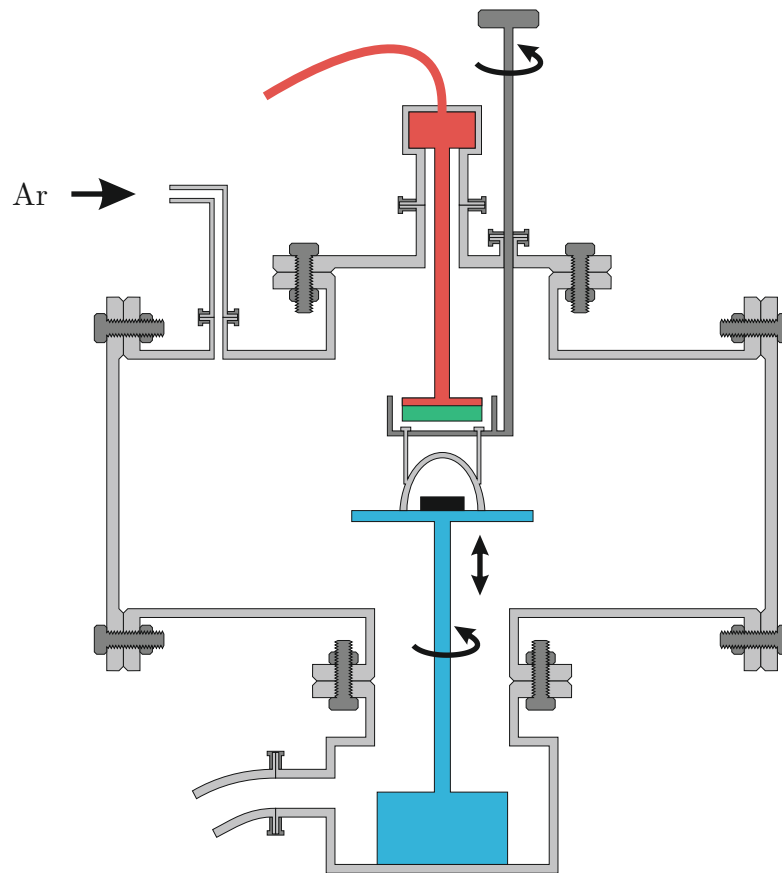


Abbildung 3.15: Vakuumkanmer der Sputteranlage. Die Probe (■) befindet sich auf der drehbaren Anode (■). Über der Probe befindet sich die Kathode (■) mit dem Sputtermetall (■). Das Vakuum wird durch eine Turbomolekularpumpe mit Vorpumpe über den Anschluss am Boden der Kammer hergestellt. Das Argongas wird über ein Massenfluss-Kontrollgerät in die Kammer geleitet.

3.2.6 Plasmaanlage

Zur Reinigung von Diamantoberflächen wurde eine Plasmaanlage der Firma Diener electronic genutzt. Die Probe wird in einen evakuierten Glaszylinder auf eine Heizplatte gelegt. Die Anlage kann bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen betrieben werden. Um den Glaszylinder sind zwei Elektroden angeordnet, welche mit einem Hochfrequenzgenerator verbunden sind. Das gewünschte Gas wird in den Zylinder geleitet und der Generator erzeugt durch kapazitiv-elektrische Anregung ein Plasma. Der Zylinder der genutzten Anlage besitzt ein Volumen von 5 l und der Hochfrequenzgenerator liefert eine Frequenz von 40 kHz. Die maximal erreichbare Leistung liegt bei 200 W. Der Aufbau der Plasmakammer ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

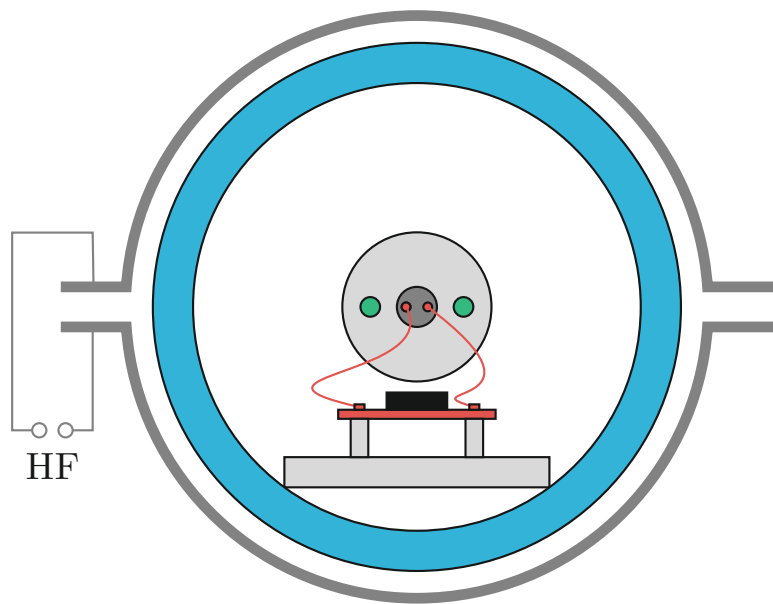


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau der Plasmakammer. Die Elektroden sind um den Glaszylinder (■) angeordnet. Im Inneren befinden sich die Gaszufuhr (■) und die Heizplatte mit ihren Anschlüssen (■). Die Probe (■) liegt auf der Heizplatte.

Kapitel 4

Probencharakterisierung

Zur Herstellung amorpher Halbleiterschichten werden im Allgemeinen amorphe Substrate verwendet, um die Bildung von kristallinen Strukturen zu vermeiden. Zur Untersuchung des Einflusses eines Diamantsubstrates auf die Züchtung von ZTO-Dünnschichten wurden verschiedene Proben angefertigt und charakterisiert.

4.1 Verwendete Proben und Herstellungsparameter

4.1.1 Glassubstrat

Für einen Vergleich der Einflüsse eines Diamantsubstrates wurde eine Probe mit einem amorphen Glassubstrat angefertigt und flächig mit ZTO beschichtet. Es wurde dabei ein $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ Erdalkali-Boro-Aluminosilikat-Glas der Firma Corning verwendet (Corning[®] 1737 AMLCD).

4.1.2 Diamantsubstrate

Für diese Arbeit wurden zwei monokristalline Diamantsubstrate der Firma Elementsix verwendet. Es handelt sich um mittels chemischer Gasphasenabscheidung (kurz CVD von engl. *chemical vapor deposition*) hergestellte $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$ Substrate. Dabei wurde ein optical grade und ein electrical grade Substrat verwendet. Diese unterscheiden sich in der Konzentration von Fremdatomen im Kristallgitter. Optical grade Proben haben durch einen vermutlichen Zusatz von Stickstoff während der Herstellung einen deutlich höheren Anteil an Farbzentren als electrical grade Proben. Die Konzentration von Stickstoffatomen in optical grade Proben beträgt laut Hersteller ca. $1,7 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ [35]. Die Stickstoffkonzentration in electrical grade Proben konnte mit Hilfe einer unbehandelten und geheizten Probe auf mindestens $1,5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden.

4.1.3 Proben-Prozessierung und Probenliste

Es wurde die Probe E3951 (Glassubstrat), RS2 (opt. grade Diamantsubstrat) und RS3 (el. grade Diamantsubstrat) verwendet. Im Folgenden werden die einzelnen Herstellungsschritte genauer dargestellt.

Implantation

In die Probe RS3 wurde mittig mit dem 100 kV-Beschleuniger (siehe 3.2.1) CN^- bei einer Fluenz von 10^{10} cm^{-2} implantiert. Die Ionenenergie betrug $E=11,2\text{ keV}$. Es wurde keine Blende verwendet, wodurch der bestrahlte Bereich eine Größe von ca. 1,3 mm aufweist [123]. Vor der Implantation wurde ein Massenspektrum der erzeugten Ionen

4.1. VERWENDETE PROBEN UND HERSTELLUNGSPARAMETER

aufgenommen. Das sich aus Gleichung 3.22 ergebenden Spektrum ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

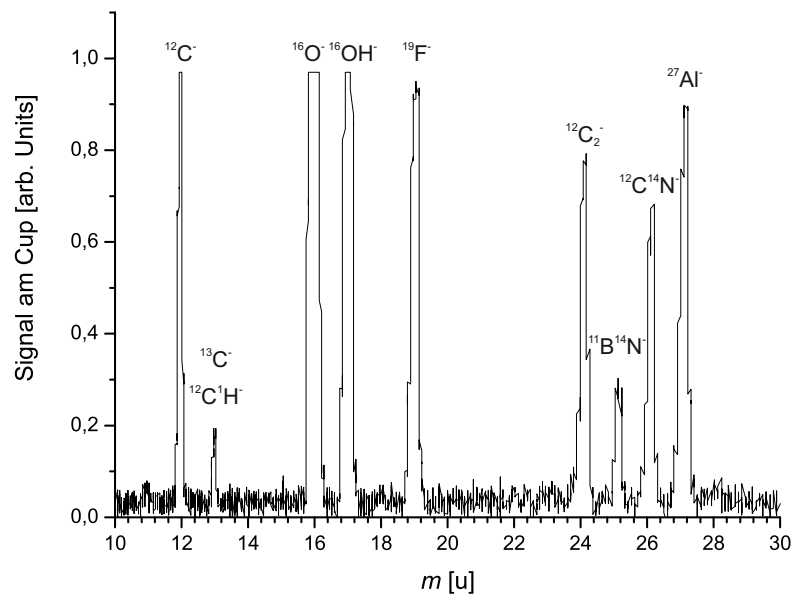


Abbildung 4.1: Normiertes Massenspektrum der von der mit einer BCN-Kathode bestückten SNICS II Quelle erzeugten Ionen

Der Strom am Magneten I_{mag} betrug während der Implantation 22,63 A. Beim Aufprall auf die Diamantoberfläche trennen sich die CN^- -Moleküle auf und das ^{14}N -Atom besitzt danach eine Energie von ca. 5,51 keV [140]. Die Eindringtiefe der ^{14}N -Atome wurde mit dem Programm SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) simuliert [158]. Die größte Konzentration an ^{14}N -Atomen befindet sich bei einer Eindringtiefe von 8,75 nm mit einer Halbwertsbreite (kurz FWHM von engl. *full width at half maximum*) von 8,54 nm. Im Bereich der Halbwertsbreite befinden sich ca. 80 % der implantierten ^{14}N -Atome. Dem Großteil der ^{14}N -Atome kann damit eine Tiefe von $8,75 \pm 4,27$ nm zugeordnet werden.

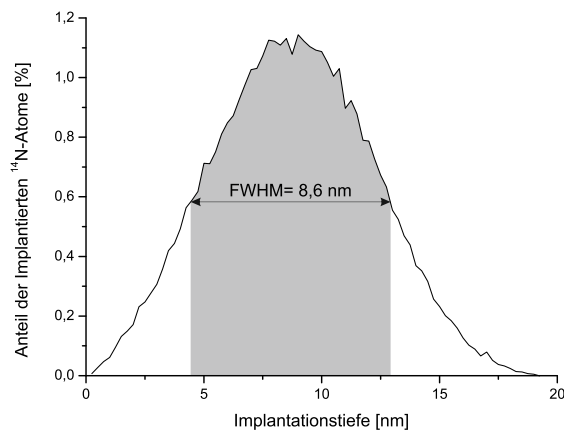


Abbildung 4.2: Prozentualer Anteil der implantierten ^{14}N -Atome in Abhängigkeit der Eindringtiefe. Die Darstellung basiert auf einer SRIM-Simulation von ca. 10^5 implantierten ^{14}N -Atomen. Der prozentuale Anteil im Bereich der Halbwertsbreite (■) liegt bei etwa 80%.

4.1. VERWENDETE PROBEN UND HERSTELLUNGSPARAMETER

Nach der Implantation wurde die Probe für zwei Stunden im Ofen (siehe Abschnitt 3.2.2) bei 800°C geheizt. In der weiteren Prozessierung der Probe RS3 wurden elektronische Strukturen auf den Diamanten aufgebracht. Dazu ist es notwendig, dass die Diamantoberfläche isolierend wirkt. Durch die elektronische Struktur und die damit verbundene große Bandlücke (siehe Abschnitt 2.1.2) des Diamanten ist im Bulkmaterial kein Stromfluss möglich. Nach dem Heizen der Probe konnte jedoch ein Stromfluss mit zwei auf die Oberfläche aufgesetzten Metallnadeln gemessen werden. Die Messdaten sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

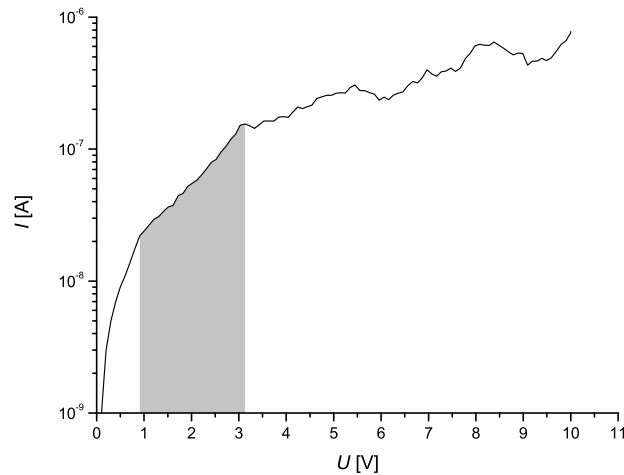


Abbildung 4.3: Halblogarithmische Strom-Spannungs-Kennlinie der Diamantoberfläche nach zwei Stunden Heizen bei 800°C im Ofen.

Im gekennzeichneten Bereich (■) lässt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Stromstärke $I(U)$ von der Spannung U erkennen. Es liegt nahe, dass eine Potentialbarriere an der Metall-Oberflächen-Schicht besteht und es sich dabei um einen inhomogenen Schottky-Kontakt handelt. Dies ist nur möglich, wenn sich auf der Oberfläche des Diamanten eine leitfähige Halbleiterschicht gebildet hat. Eine Möglichkeit wäre die Bildung einer inhomogenen graphitähnlichen Schicht [86], eine andere Möglichkeit ist die Terminierung der Oberfläche mit Wasserstoffatomen und die damit verbundene Erzeugung eines 2d-Loch-Gases an der Diamantoberfläche [45, 87, 96, 97]. Die Wasserstoffterminierung nimmt jedoch mit der Heizdauer ab und sollte bei einer Heizdauer von zwei Stunden bei 800 °C nicht mehr vorhanden sein [26, 125]. Im Folgenden wird daher eine graphitähnlichen Schicht auf der Oberfläche angenommen.

Bei höheren Spannungen wird der Einfluss anderer Mechanismen deutlich, jedoch bleibt die exponentielle Abhängigkeit erhalten. Eine genauere Analyse dieser Mechanismen ist aufgrund der Inhomogenität der Oberfläche nicht möglich.

Plasmaanlage

Zur Entfernung der beim Heizen auf der Oberfläche des Diamanten entstandenen graphitähnlichen Schicht wurde die Probe RS3 für 90 Minuten in einer O₂-Atmosphäre bei 0,4 mbar Druck in die Plasmaanlage gelegt (siehe Abschnitt 3.2.6). Die Plasmaleistung betrug 180 W bei Raumtemperatur. Graphit wird ca. 24 mal schneller im Sauerstoffplasma geätzt als Diamant [81, 93]. Da die Probe nach dem Heizen transparent war, kann es sich bei den entstandenen graphitähnlichen Strukturen nur um wenige Nanometer dicke Schichten handeln [148]. Zusätzlich kann ein Teil der Oberfläche während des Prozesses mit Sauerstoff terminiert werden, wodurch die Leitfähigkeit weiter sinkt [119]. In Abbildung 4.4 ist die Strom-Spannungs-Messung der Oberflächen nach der Plasmabehandlung

4.1. VERWENDETE PROBEN UND HERSTELLUNGSPARAMETER

dargestellt. Die Oberfläche zeigte keine Anzeichen einer Leitung, wobei das verwendete Messgerät Ströme erst ab einem Wert von ca. 10^{-10} A detektieren kann, daher bestehen die Messdaten nur aus Rauschen.

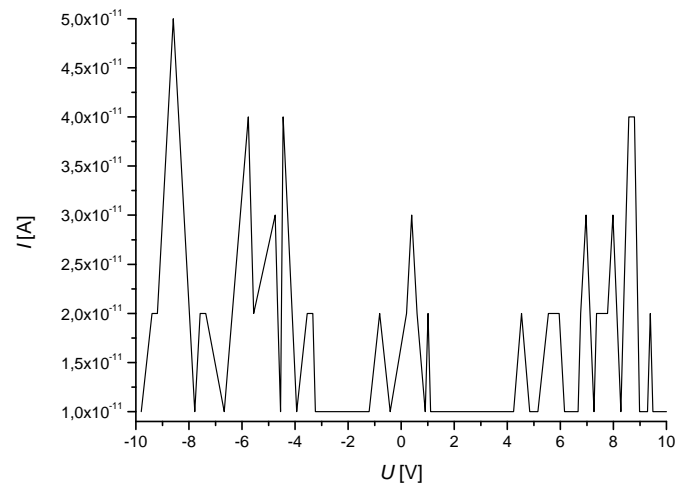


Abbildung 4.4: Strom-Spannungs-Kennlinie der Diamantoberfläche nach zwei Stunden bei 800 °C im Ofen und 90 Minuten O₂-Plasma (180 W).

Die Entstehung von NV-Zentren wurde nach der Plasmareinigung mit Hilfe des in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Systems überprüft. Dabei wurde in einem Bereich von $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ in der Mitte der Probe die Fluoreszenzintensität bei ständiger Laseranregung detektiert. Da die Zentren nur wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche liegen, wurde auf diese fokussiert. Die Messdaten sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

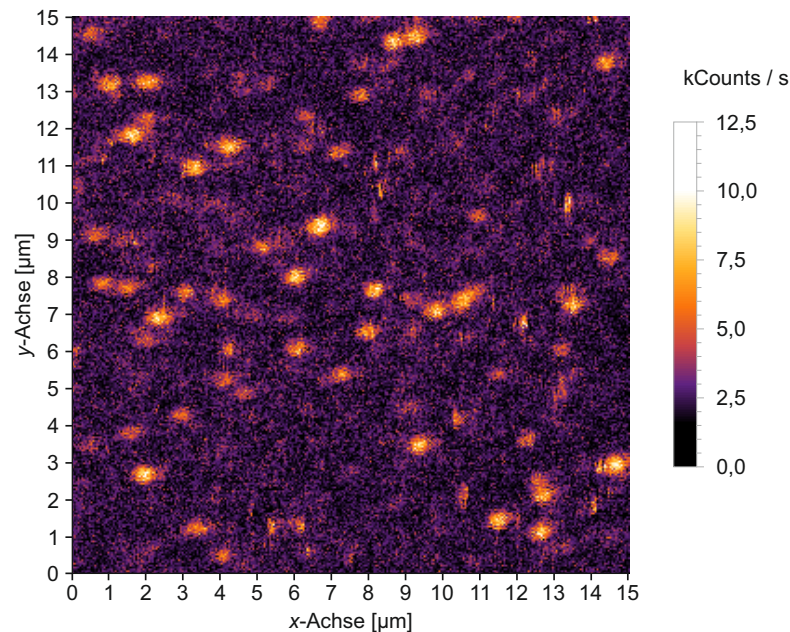


Abbildung 4.5: Fluoreszenzintensität unter ständiger Anregung mit einer Laserleistung von $800 \mu\text{W}$ in der Mitte der Probe RS3.

4.1. VERWENDETE PROBEN UND HERSTELLUNGSPARAMETER

Aus Abbildung 4.5 kann ein mittlerer Abstand der Zentren von ca. $2,2 \mu\text{m}$ berechnet werden. Dabei wurde durch die Analyse der zero-phonon-line das Verhältnis von NV^0 zu NV^- mit 1:1 bestimmt. Bei einer Fluenz von $10^{10} \mu\text{m}^{-2}$ entspricht dies einer Umwandlungsrate von Stickstoff zu einem NV^- -Zentrum von 0,2 %, welche etwas niedriger ist als Literaturwerte von 0,39 % bis 1,00 % [105, 115].

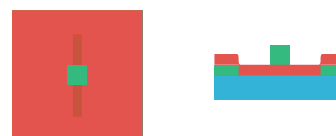
Gepulste Laserdeposition

Die in dieser Arbeit verwendeten ZTO-Schichten wurden mit Hilfe von gepulster Laserdeposition hergestellt (siehe Abschnitt 3.2.3). Dabei wurden bei jeder Abscheidung die gleichen Parameter verwendet. Der Druck in der PLD-Kammer betrug 0,038 mbar bei 100 % Sauerstoffatmosphäre. Das Target bestand aus 67 % SnO_2 und 33 % ZnO und wurde mit 10000 Pulsen je 600 mJ ($\lambda = 248 \text{ nm}$) bei einer Frequenz von 15 Hz bestrahlt. Alle Prozesse liefen bei Raumtemperatur ab. Die Dicke der dabei entstehenden Schicht beträgt ca. 200 nm. Die Proben E3951 und RS2 wurden flächig mit ZTO beschichtet. Bei der Probe RS3 erfolgte die Beschichtung als Teilschritt der Photolithographie (siehe Abschnitt 4.1.3).

Photolithographie

Im Folgenden werden die Photolithographieschritte der auf der Probe RS3 verwendeten Struktur erläutert. Jeder Schritt ist zusätzlich durch eine Draufsicht (links) und einen Schnitt durch die Probenmitte (rechts) beschrieben. Dabei kommen Diamant (■), ZTO (■), Photolack (■), Gold (■), Titan (■), Leitsilber (■) und Kupferdraht (■) zum Einsatz.

1. Die Probe wird vollständig mit einer Schicht aus Positiv-Lack (MicroChemicals AZ1514) bei 6000 U/min überzogen und 90 s bei 90°C ausgeheizt.
2. Mit Hilfe einer Strich-Maske wird eine $20 \mu\text{m}$ breite Linie des Lackes 10 s mit UV-Licht belichtet. Nach 60 Sekunden in der Entwicklerlösung (1:4 Natriumhydroxid zu Wasser) ist der belichtete Lack vollständig gelöst.
3. Es wird anschließend eine ca. 200 nm dicke Schicht aus ZTO mit Hilfe der PLD (siehe 3.2.3) auf der Probe abgeschieden.
4. Die Probe wird mit Negativ-Lack (MicroChemicals AZnLOF2020) bei 6000 U/min beschichtet und bei 110°C für 90 s vorgebacken. Um die entstehende Linie zu unterbrechen, wurde eine Maske mit einem quadratischen Loch genutzt. Nach einem Bad in der Entwicklerlösung (Tetramethylammoniumhydroxid) wird die Probe erneut bei 110°C für 90 s nachgebacken. Es bleibt nur ein Lack-Quader übrig.



5. Die Probe wird daraufhin homogen für 30 s bei 60 W mit Titan und anschließend für 15 s bei 30 W mit Gold besputtert (siehe Abschnitt 3.2.5). Das Titantarget wurde vor dem Prozess 1800 s lang bei abgedeckter Probe gesputtert, um die Oxidschicht des Targets zu entfernen.



6. In einem N-Methyl-2-pyrrolidon-Ultraschallbad (NMP) wird der gesamte Lack und alle darüber liegenden Schichten entfernt.



7. Abschließend wurden zwei Leitsilberkontakte mit Kupferdrähten an beiden Enden der Linie angebracht. Um besseren Halt auf der Probe zu haben, wurden die Kupferdrähte zusätzlich mit Leitsilber auf dem Diamanten befestigt.



Probenliste

Alle verwendeten Proben und deren Prozessierung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst:

Tabelle 4.1: Liste aller Proben und deren Prozessierung

Probe	Substrat	Prozessierung
E3951	Glas	flächige ZTO-Schicht
RS2	opt. grade Diamant	flächige ZTO-Schicht
RS3	el. grade Diamant	CN ⁻ -Implantation, im Plasma gereinigt, Titan-Gold-ZTO-Linie

4.2 Oberflächenbeschaffenheiten

Um den Einfluss eines Diamantsubstrates auf die Oberflächenstruktur der ZTO-Schicht abzuschätzen, wurden Messungen mit einem AFM (siehe Abschnitt 3.1.4) und einem Lasermikroskop (siehe Abschnitt 3.1.5) durchgeführt. Die Oberflächenrauigkeit des Glassubstrats beträgt im quadratischen Mittel (kurz für engl. *root mean square*) ca. 0,67 nm [41]. Diese geringe Oberflächenrauigkeit bestätigt sich durch die AFM-Messung der mit ZTO beschichteten Probe E3951, welche eine RMS-Rauigkeit von 0,40 nm aufweist (siehe Abb. 4.6). Die ZTO-Schicht ist damit homogen und es bilden sich keine größeren Strukturen. Die Diamantoberflächen der Proben RS2 und RS3 unterscheiden sich durch ihre Herstellungsmethoden und die damit verbundene Defektdichte. In Abbildung 4.6 wird deutlich, dass die Oberfläche der Probe RS2 homogen mit Vertiefungen durchsetzt ist. Die mit dem Lasermikroskop bestimmte mittlere Tiefe beträgt durchschnittlich 70 nm bei einem mittleren Abstand von 2,75 μm . Zusätzlich zeigt die unbehandelte und nicht gereinigte Probe RS2 8 ± 2 nm hohe Plateaus auf denen sich 30 ± 5 nm hohe Erhebungen befinden (siehe Abbildung 4.7 a)). Durch eine Reinigung der Oberfläche in einem Aceton-Ultraschallbad konnten diese Erhebungen vollständig entfernt werden (siehe Abb. 4.6). Die in der Probe vorhandenen Vertiefungen, sowie die Schleifspuren der Polierung sind unter diesen Strukturen zu erkennen. Daher lässt sich darauf schließen, dass es sich

4.2. OBERFLÄCHENBESCHAFFENHEITEN

um Verunreinigungen der Oberfläche handelt, welche sich nach der Herstellung auf der Probe abgelagert haben. Ohne Berücksichtigung dieser Verunreinigungen lag die RMS-Oberflächenrauigkeit bei 1,7 nm und nach der Beschichtung mit ZTO bei 4,3 nm. Die größere Rauigkeit gegenüber dem Glassubstrat ist zum Teil durch die vorhandenen Vertiefungen im Diamant begründet. Die entstandene ZTO-Schicht weist gegenüber der auf Glas gezüchteten Schicht ebenso deutlich größere Strukturen auf (siehe Abbildung 4.7 b)). Die Ausdehnung und Größe einzelner Erhebungen ist erhöht und auch die Orientierung der Schleifspuren des Diamanten spiegelt sich in der Form der Erhebungen der ZTO-Schicht wider. Trotz der größeren Strukturen lassen sich keine kristallinen Bereiche erkennen.

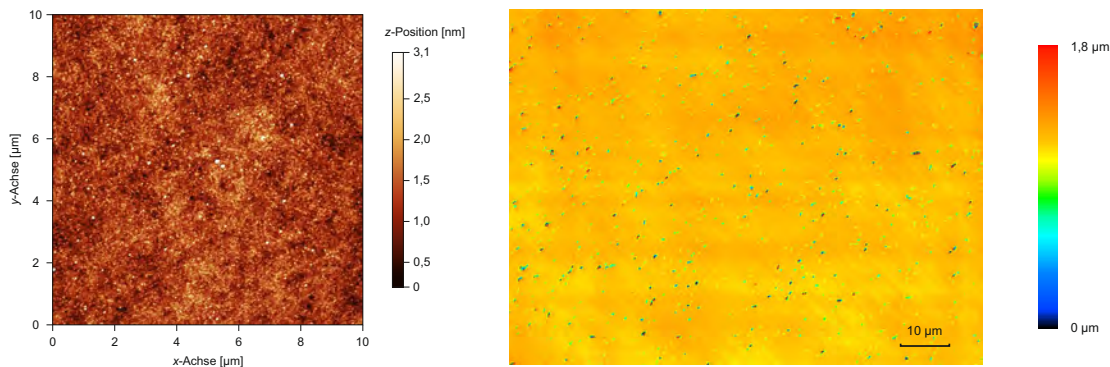


Abbildung 4.6: links: AFM-Topographie-Aufnahme der mit ZTO beschichteten Probe E3951, rechts: Mit dem Lasermikroskop aufgenommenes Oberflächenprofil der unbeschichteten und gesäuberten Probe RS2

Die Diamantoberfläche der Probe RS3 ist von gleichmäßigen Schleifspuren durchzogen und zeigt nur sehr wenige Verschmutzungen (siehe Abb. 4.7 c)). Die RMS-Oberflächenrauigkeit vor der Plasmabehandlung betrug 0,78 nm und ist mit der Rauigkeit des Glassubstrates vergleichbar. Nach der 90 minütigen Plasmabehandlung stieg die RMS-Oberflächenrauigkeit auf 2,16 nm an. Die Schleifspuren sind noch deutlich erkennbar, es ist jedoch zu erkennen, dass die oberste Schicht des Diamanten durch das Sauerstoffplasma abgetragen wurde. Die Messungen vor und nach der Plasmabehandlung sind aufgrund der Unregelmäßigkeit der Schleifspuren nicht direkt vergleichbar, es lässt sich jedoch die Wirkung der Plasmabehandlung abschätzen. Es wird ein Teil der Diamantoberfläche abgetragen, was zu einer Erhöhung der RMS-Rauigkeit führt. Dabei könnte es sich um einen Effekt, ähnlich dem bevorzugten Sputtern (engl. *preferential sputtering*) bei z.B. Sekundärionen- und Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie, handeln [34, 76, 88, 136]. Dabei werden bestimmte Teile der Oberfläche schneller abgetragen als andere. Dieser Prozess bleibt bestehen, bis alle Bereiche der Oberfläche die gleiche Abtragsrate erfahren. Ab diesem Zeitpunkt ändert sich die Oberflächenrauigkeit nur noch marginal. Wie viel von der Diamantoberfläche jedoch entfernt wurde, kann daher nicht anhand einzelner AFM-Messungen nicht abgeschätzt werden.

Eine Untersuchung der ZTO-Linie mittels AFM wurde aufgrund der Empfindlichkeit der Struktur nicht durchgeführt. Da die Diamant-Oberflächenrauigkeit der plasmabehandelten Probe RS3 in etwa der der Probe RS2 entspricht, kann ein ähnliches Wachstum der ZTO-Schicht angenommen werden.

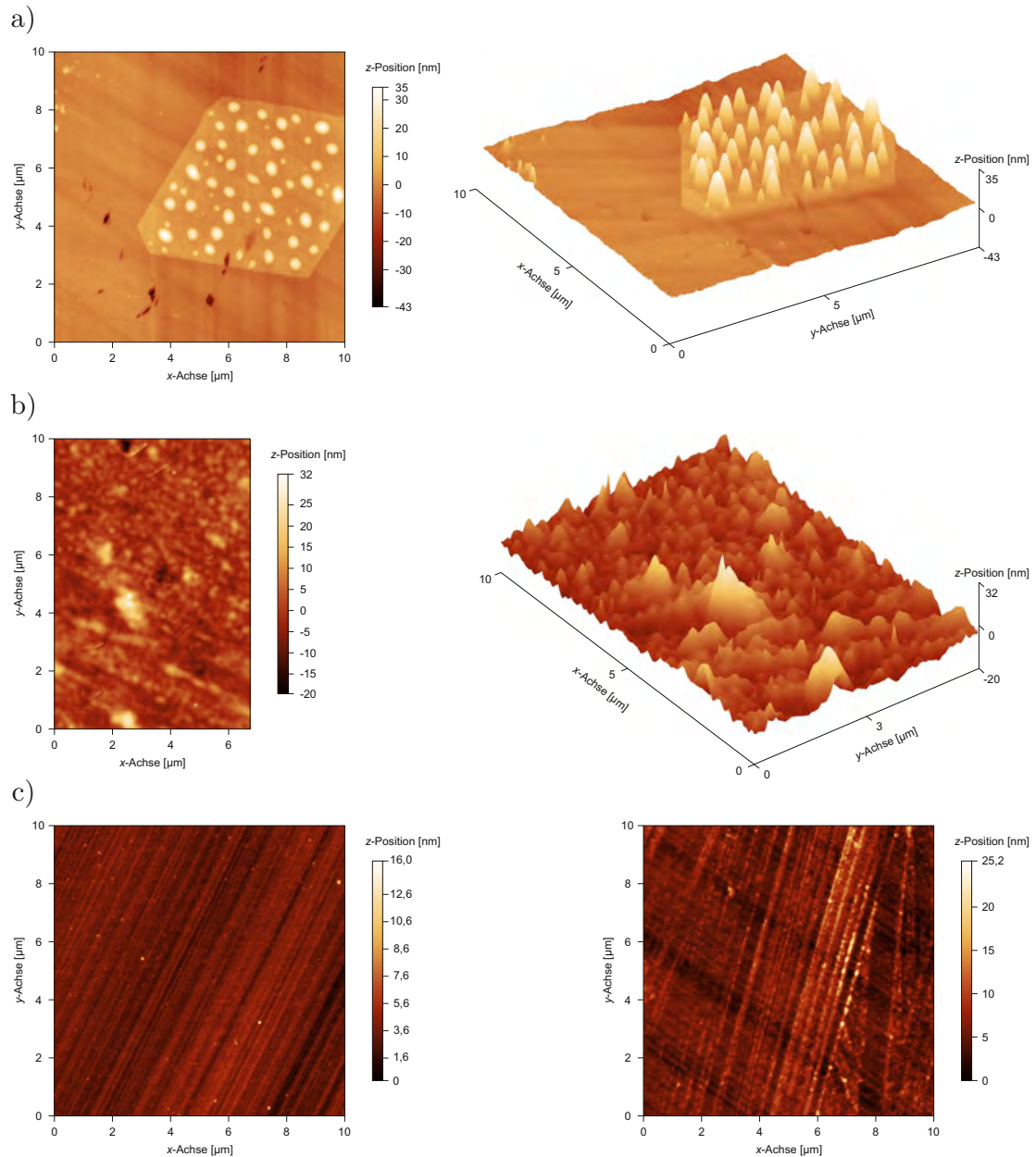


Abbildung 4.7: a) AFM-Topographie-Aufnahme der unbeschichteten Probe RS2 im Originalzustand als Draufsicht und in der 3-D-Darstellung, b) AFM-Topographie-Aufnahme der beschichteten Probe RS2 als Draufsicht und in der 3D-Darstellung, c) AFM-Topographie-Aufnahme der Probe RS3 vor (links) und nach (rechts) der 90-minütigen Plasmabehandlung.

4.3 Kristallstrukturen

Zur Bestimmung der kristallinen Qualität der Diamantsubstrate und der ZTO-Schichten wurden Röntgenbeugungs-Messungen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.3). Alle Röntgenbeugungsspektren wurden bei einem Kathodenstrom von 30 mA und einer Spannung von 40 kV über einen Bereich von $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ aufgenommen. Die Blende am Detektor wurde auf 1° eingestellt. Kohlenstoff absorbiert Röntgenstrahlung nur in geringem Maße, daher liegt die Eindringtiefe bei mehreren hundert Mikrometern [139] bzw. die Strahlung durchdringt den Kristall vollständig [38]. Die polierte Oberfläche der Substrate

4.3. KRISTALLSTRUKTUREN

liegt nicht immer in einer bestimmten Kristallebene. Daher wurden zu jedem Spektrum an charakteristischen Reflexen ω -Scans durchgeführt, um die Oberflächenverkipfung zu ermitteln. In Abbildung 4.8 ist die XRD-Messung der mit ZTO beschichteten Probe E3951 dargestellt. Glas und ZTO zeigen durch ihre amorphe Struktur keine definierten Röntgenreflexe auf, können jedoch breite Banden im Spektrum aufweisen [133]. Das gemessene Spektrum entspricht dieser Annahme sehr gut.

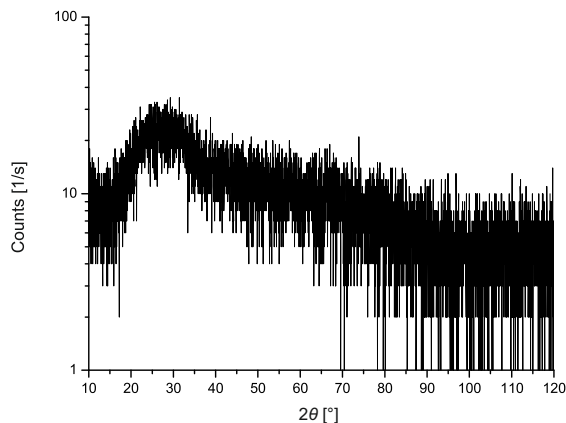


Abbildung 4.8: 2θ - ω -Messung der Probe E3951.

Im Vergleich dazu wurde die Probe RS2 vor und nach der Beschichtung mit ZTO gemessen (siehe Abb. 4.9). Der intensivste Peak entspricht dem (400)-Reflex des Diamanten bei $2\theta = 119,504^\circ$. Die Verkipfung der Oberfläche zur (100)-Ebene des Diamanten wurde anhand des (400)-Reflexes im Mittel auf $0,12^\circ$ bestimmt, jedoch liegt die Halbwertsbreite des ω -Peaks bei ca. $0,5^\circ$. Dies bedeutet, dass verschiedene Bereiche mit verschiedenen Verkipfungen zu einander existieren, welche eine Peakverbreiterung erzeugen. Bezieht man Gitterdefekte mit ein, so stimmt der gemessene (400)-Reflex gut mit Literaturwerten von $119,514^\circ$ überein [143]. Der (400)-Reflex fällt zuerst bei zunehmendem 2θ -Winkel ab und steigt wieder an. Diese Aufspaltung des Peaks ist durch die verschiedenen Wellenlängen der K_α -Linien der Kupferanode gegeben. Der vollständig zu sehende Peak ist damit der $K_{\alpha 1}$ -Linie zu zuordnen und der, bedingt durch die Messanordnung, nicht vollständig detektierte Peak der $K_{\alpha 2}$ -Linie. Deutlich schwächer ist auch der Reflex der K_β -Linie zu beobachten.

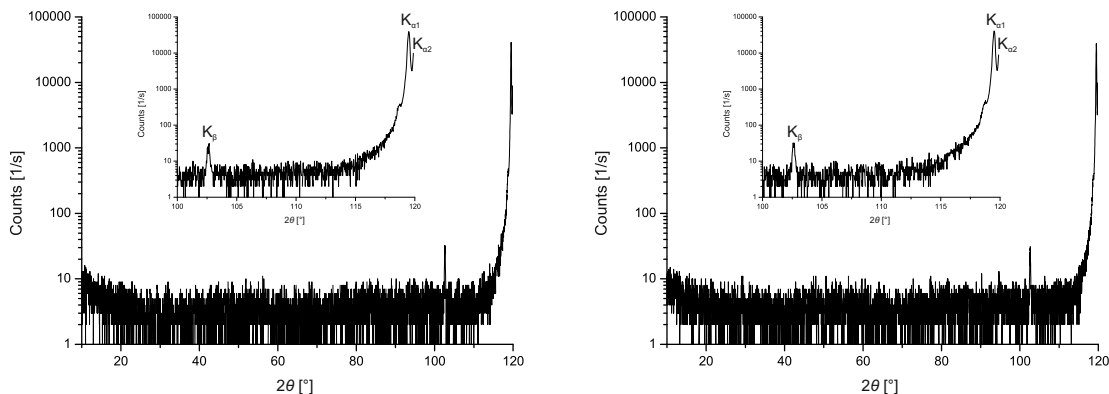


Abbildung 4.9: 2θ - ω -Messungen der unbeschichteten (links) und mit ZTO beschichteten (rechts) Probe RS2. Zusätzlich ist der Bereich von $2\theta = 100^\circ - 120^\circ$ mit den zugehörigen Kupferlinien verkleinert dargestellt.

Der Vergleich der unbeschichteten und mit ZTO beschichteten Probe RS2 zeigt keinen Unterschied im XRD-Spektrum, wodurch man von einem amorphen Wachstum der ZTO-Schicht, ähnlich dem auf Glas ausgehen kann (siehe Abb. 4.9). Das Spektrum der Probe RS3 zeigt ebenso eine (100)-Orientierung des Kristalls. Der (400)-Reflex der $K_{\alpha 1}$ -Linie bei $2\theta = 119,498^\circ$ und die $K_{\alpha 2}$ -Linie sind deutlich zu erkennen (siehe Abb. 4.10). Der (400)-Reflex der K_{β} -Linie hebt sich dabei kaum vom Untergrund ab. Die Verkipfung der (400)-Ebene zur Oberfläche beträgt bei RS3 ca. $0,13^\circ$ bei einem vergleichbaren ω -Peak wie bei Probe RS2. Beim Herstellungsprozess von optical grade Proben wird zur Steigerung der Wachstumsrate Stickstoff zugesetzt [19, 109]. Durch die gesteigerte Wachstumsrate ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Gitterdefekten niedriger als bei electrical grade Proben, was die geringere Intensität des (400)- K_{β} -Peaks bei RS3 begründet. Allgemein ist die Intensität der Reflexe bei gleichen Messparametern der Probe RS3 etwa um einen Faktor 10 schwächer als bei der Probe RS2. Die Probe RS3 zeigt zudem intensitätsschwache Peaks bei $2\theta = 42,94^\circ$ und $2\theta = 47,16^\circ$. Ersterer könnte durch eine kleine Phase von (111)-orientiertem Diamant oder durch eine kleine Verunreinigung mit (200)-orientiertem β -Siliziumcarbid entstanden sein [116]. Auf eine Messung der mit einer ZTO-Linie versehenen Probe RS3 wurde verzichtet, da die Größe der ZTO-Schicht für eine Untersuchung zu gering ist.

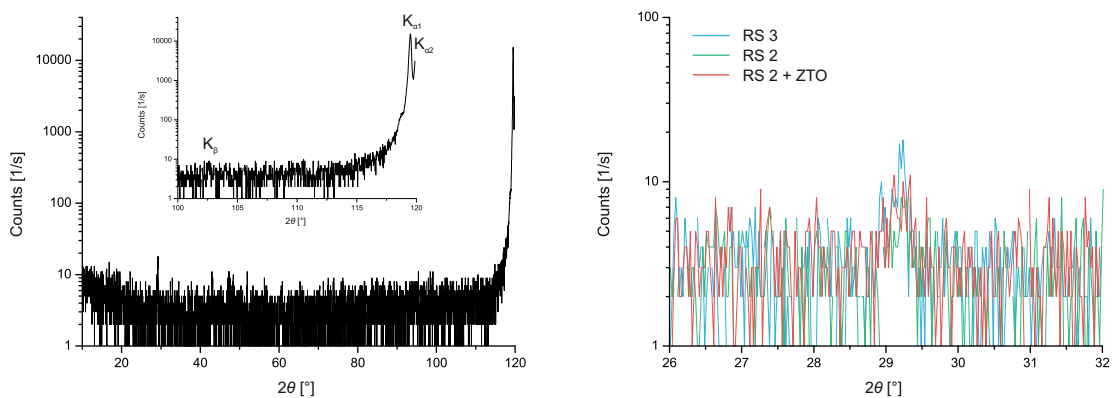


Abbildung 4.10: 2θ - ω -Messungen der Probe RS3 (links) und der Bereich von $2\theta = 26^\circ - 32^\circ$ der Proben RS3 und RS2 (rechts).

Bei allen Messungen der Diamantproben ist ein Peak bei ca. $2\theta = 29,15^\circ$ zu erkennen (siehe Abb. 4.10). Dies entspricht einem Netzebenenabstand von $3,07 \text{ \AA}$. Es könnte sich dabei um eine sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs handeln, welche sich in der (100)-Richtung des Diamanten gebildet hat. Der (002)-Reflex von reinen Graphit liegt bei einem Winkel $2\theta = 26,4^\circ$ [55], was einem Netzebenenabstand von $3,38 \text{ \AA}$ entspricht. Durch den Einbau im Diamanten wirken starke Wechselwirkungskräfte, welche die Netzebenenabstände verringern können [157]. Typischerweise bildet sich Graphit bevorzugt in (111)-Richtung des Diamanten, jedoch ist auch eine Bildung in (100)-Richtung möglich [86].

Es konnte gezeigt werden, dass ein Diamantsubstrat nicht zu einer Bildung von kristallinen Phasen von ZTO (siehe Tab. 2.4) führt und vergleichbare Ergebnisse zu auf Glas gezüchteten Proben liefert.

4.4 Elektrische Eigenschaften

Die Art des Leitungsmechanismus kann mit Hilfe temperaturabhängiger Strom-Spannungs-Messungen bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.2). Dazu wurden mit Leitsilber vier Kontakte symmetrisch auf die Ecken der Proben E3951 und RS2 aufgebracht. Die Linie auf der Probe RS3 verfügte nach der Prozessierung über zwei Kupferdrähte (siehe Abschnitt 4.1.3). An den Proben E3951 und RS2 wurden anschließend Vier-Punkt-Messungen und an der Probe RS3 eine Zwei-Punkt-Messung durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.2). Dabei wurde bei allen Messungen ohmsches Verhalten festgestellt. Die Strom-Spannungs-Messung beginnt mit der höchsten Temperatur und wird bei schrittweiser Kühlung wiederholt. Aufgrund des Kühlaufbaus kann es dazu kommen, dass eine bestimmte Temperatur nicht unterschritten werden kann und die minimale Temperatur nicht für alle Proben gleich ist. Die Temperatur wird durch ein Wechselspiel von Heizelement und Kühlung auf den geforderten Wert reguliert. Die mittlere Abweichung der Temperatur über eine Messung beträgt damit ca. $\pm 0,4$ K. Aus den gewonnenen Daten wurde die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ nach Gleichung 3.11 bestimmt. Die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ der ZTO-Linie auf der Probe RS3 ist aufgrund der Symmetrie indirekt proportional zum gemessenen Widerstand $R(T)$, wodurch es ausreichend ist, $\frac{1}{R(T)}$ zu betrachten. Die Messdaten der Vier-Punkt-Messungen sind in Abbildung 4.11 und die der Linie in Abbildung 4.12 dargestellt.

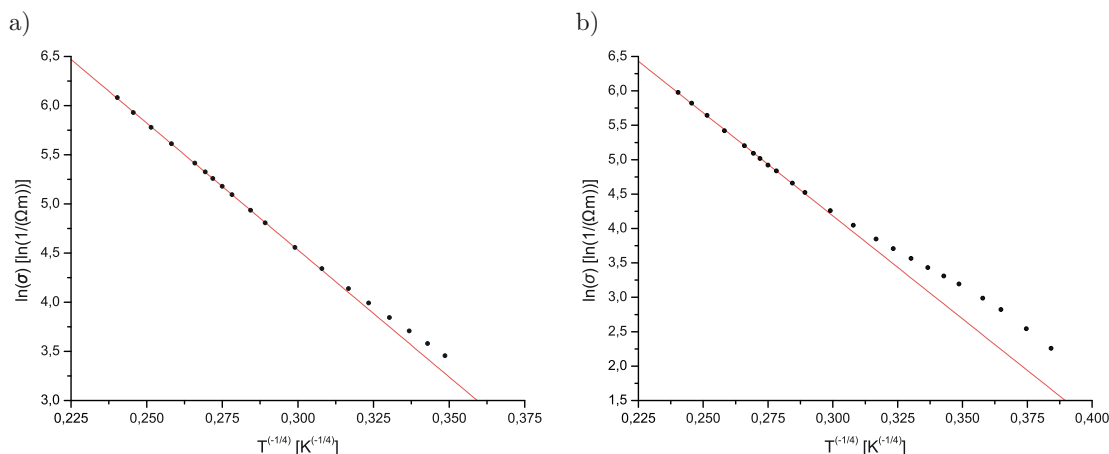


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der logarithmischen Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von $T^{-1/4}$ der flächig mit ZTO beschichteten Proben a) E3951 und b) RS2.

Alle Proben zeigen eine lineare Abhängigkeit der logarithmischen Leitfähigkeit $\ln(\sigma(T))$ von $T^{-1/4}$ im Bereich der Raumtemperatur. Zu tieferen Temperaturen hin ändert sich der Anstieg dieser Abhängigkeit, behält jedoch seine Linearität bei. Dieses Verhalten wird durch die Literatur bestätigt [132]. Die Abweichung vom Raumtemperaturanstieg ist bei der Probe RS2 etwas stärker als bei der Glasprobe E3951, bleibt jedoch vergleichbar. Die elektrischen Eigenschaften unterscheiden sich durch die Verwendung eines Diamantsubstrates damit nur unwesentlich von denen bei Verwendung eines Glassubstrates.

Ab einer Temperatur von $T \approx 36^\circ\text{C}$ beginnt die Leitfähigkeit der ZTO-Linie auf der Probe RS3 stark anzusteigen und weicht von der linearen $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit ab. Eine lineare T^{-1} -Abhängigkeit konnte dabei bei keiner der gemessenen Proben festgestellt werden, was eine Leitung in den erweiterten Zuständen und in den Ausläufern der Bandkanten ausschließt. Damit liegt im Bereich der Raumtemperatur eine VRH- oder Perkolationsleitung vor. Der Kontaktwiderstand scheint dabei keinen signifikanten Einfluss auf

die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der ZTO-Linie zu haben. Dies kann damit begründet werden, dass der spezifische Widerstand des flächigen ZTO bei Raumtemperatur ca. $\rho_{\text{ZTO}}(296 \text{ K}) \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{m}$ beträgt. Im Vergleich dazu ist der spezifische Widerstand von Metallen um fünf Größenordnungen geringer. Der spezifische Widerstand von Gold und Titan bei Raumtemperatur beträgt $\rho_{\text{Au}} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}$ bzw. $\rho_{\text{Ti}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ [100, 137].

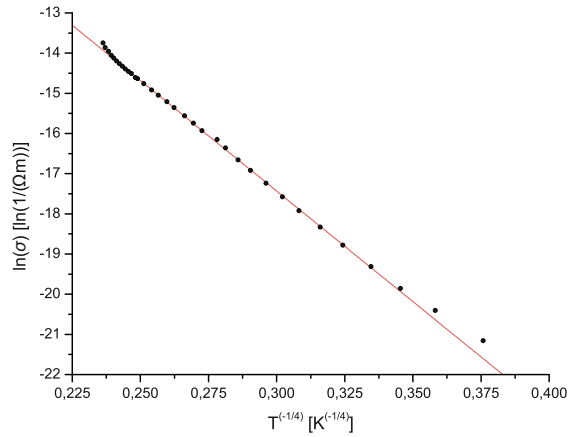


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der logarithmischen Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von $T^{-1/4}$ der ZTO-Linie auf der Probe RS3.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der magnetischen Flussdichte B der ZTO-Linie wurde ein einzelnes NV-Zentrum nahe der Linie genutzt. Um ODMR-Messungen durchführen zu können, wird ein Kupferdraht zur Mikrowellenabstrahlung benötigt. Für eine ausreichende Mikrowellenintensität im Bereich des genutzten NV-Zentrums muss der Abstand zwischen Mikrowellendraht und ZTO-Linie möglichst gering gehalten werden. In Abbildung 5.1 ist der genutzte Aufbau dargestellt. Der Mikrowellendraht besitzt einen Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ und ist parallel zur ZTO-Linie in einem Abstand von ca. $180\ \mu\text{m}$ gespannt. Die Länge der ZTO-Linie ohne Titan-Gold-Beschichtung beträgt ca. $280\ \mu\text{m}$. Bedingt durch die Leitsilberkontakte ist der mit Titan und Gold beschichtete Bereich der Linie in beide Richtungen ca. $300\ \mu\text{m}$ lang.

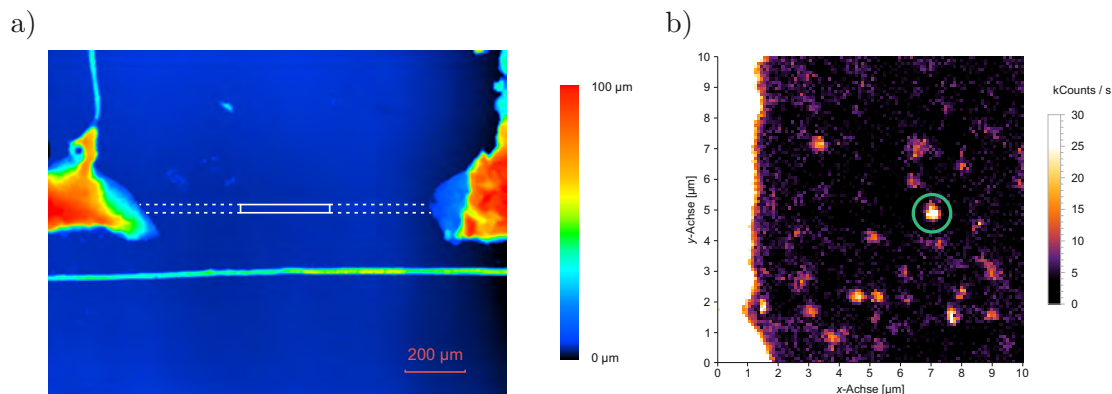


Abbildung 5.1: a) Oberflächenprofil der ZTO-Linie mit Mikrowellendraht und Leitsilberkontakten. Der mit Titan und Gold beschichtete Bereich der Linie (---) und der ZTO-Bereich der Linie (—) sind markiert. b) Fluoreszenzintensität unter ständiger Anregung mit einer Laserleistung von $1,0 \pm 0,1\ \text{mW}$ auf halber Länge der ZTO-Linie. Die Linie ist auf der linken Seite zu erkennen. Das für die ODMR-Messungen genutzte NV-Zentrum ist markiert (○).

Für die Magnetometrie wurde ein NV-Zentrum sehr nahe der ZTO-Linie in der Mitte des $280\ \mu\text{m}$ langen Bereichs gewählt. In Abbildung 5.1 ist das untersuchte NV-Zentrum markiert. Es hat einen Abstand von $5,5 \pm 0,1\ \mu\text{m}$ zur ZTO-Linie. Alle folgenden Messungen beziehen sich auf dieses Zentrum.

5.1 Autokorrelationsmessungen

Um festzustellen, ob es sich bei dem gefundenen NV-Zentrum um einen einzelnen Emittter handelt, wurde eine Autokorrelationsmessung durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.1). Die normierten Messdaten sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Übergang zwischen den Niveaus 3A_2 und 3E würde reines Antibunching erzeugen. Durch die Wechselwirkung mit dem Singulett 1A kommt es jedoch gleichzeitig zum Bunching [13]. In der Literatur wird oft nur eine Verzögerung τ von wenigen hundert Nanosekunden betrachtet [2, 54, 85]. Für die hier durchgeführte Messung betrug die maximale Verzögerung $\tau_{\max} \approx 1,7 \mu\text{s}$. Dabei wird deutlich, dass das in Gleichung 3.8 angenommene Drei-Niveau-System nicht ausreicht, um die Steigung der $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion für $\tau \geq 0,6 \mu\text{s}$ zu beschreiben. Die Einführung einer zusätzlichen Exponentialfunktion mit größerer Zeitkonstante τ_3 führt zu einer sehr guten Anpassung der Daten (siehe Abb. 5.2). Diese zusätzliche Zeitkonstante könnte zum einen durch Übergänge in den angeregten Singulett-Zustand $^1E_{x,y}$ erzeugt werden (siehe Abb. 2.8), oder aber durch einen metastabilen Zustand des NV^0 [4]. Zur Erzeugung des metastabilen NV^0 -Zustandes muss das NV-Zentrum mit einer Energie von 2,60 eV ionisiert werden und zusätzlich muss eine Energie von 2,94 eV aufgebracht werden, um ein Elektron aus dem Valenzband wieder an das Zentrum zu binden. Dieser Prozess könnte die relativ große Zeitkonstante τ_3 begründen.

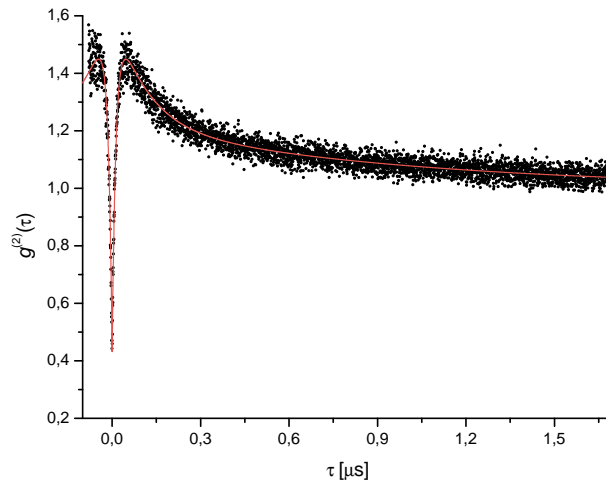


Abbildung 5.2: Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität $g^{(2)}(\tau)$ für verschiedene Verzögerungen τ . Die dargestellte Fit-Funktion (—) basiert dabei auf drei Exponentialfunktionen mit verschiedenen Zeitkonstanten. Die Normierung der $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion erfolgte durch den aus einem Fit erhaltenen Wert $g^{(2)}(\infty)$.

Die genutzte Funktion zur Anpassung der Daten lautet:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c_1 e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} + c_2 e^{-\frac{\tau}{\tau_2}} + c_3 e^{-\frac{\tau}{\tau_3}} \quad (5.1)$$

Dabei sind c_1, c_3 positiv (Bunching) und c_2 negativ (Antibunching). Die Zeitkonstanten ergeben sich zu:

$$\tau_1 = (1,100 \pm 0,055) \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

$$\tau_2 = (1,289 \pm 0,022) \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

$$\tau_3 = (9,504 \pm 1,117) \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

Für den Wert der $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion an der Stelle $\tau = 0$ gilt $1 - \frac{1}{n}$, wobei n die Anzahl der nicht auflösbaren Zentren am Punkt der Messung ist [17]. Das bedeutet, dass $g^{(2)}(0\text{ s})$ für $n = 1$ Null beträgt und für $n \geq 2$ größer oder gleich 0,5 ist. Wie die Messung gezeigt hat, liegt der Wert der $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion an der Stelle $\tau = 0\text{ s}$ bei $0,43 \pm 0,01$ und indiziert damit ein einzelnes Zentrum. Der Wert nimmt aufgrund der Hintergrundfluoreszenz des Diamanten nicht Null an [112]. Diese Hintergrundfluoreszenz wird durch verschiedene Defekte im Diamantkristall erzeugt. Die am stärksten ausgeprägte Fluoreszenz ist der blauen Bande um 442 nm [65] und der grünen Bande um 539 nm [66] zuzuordnen. Es wird davon ausgegangen, dass diese Fluoreszenz-Banden von Gitterdefekten verursacht werden. sp^2 -Hybridisierungen im Kristallgitter können ebenfalls zu einer breiten Fluoreszenz-Bande im Bereich von 565 nm bis 800 nm führen [11]. Ebenso können Stickstoff- und Silizium-Defekte Fluoreszenz im Bereich des sichtbaren Lichts erzeugen und auch die Bildung von Donator-Akzeptor-Paaren kann zu breiten Fluoreszenz-Banden führen [10, 47]. Der in der gemessenen Probe vorhandene Fluoreszenzhintergrund ist im Vergleich zu Literaturwerten von $g^{(2)}(0) = 0,34$ stärker ausgeprägt und deutet auf eine höhere Defektdichte des Diamanten hin [17].

5.2 Feinstrukturaufspaltung und Rabi-Oszillation

Der Strom der maximal durch die ZTO-Linie fließen kann, ist durch ihre Geometrie und die Erwärmung begrenzt. Er muss damit auf den μA -Bereich eingegrenzt werden. Die magnetische Flussdichte am NV-Zentrum ist somit sehr gering und erzeugt nur minimale Verschiebungen der Resonanzpeaks im ODMR-Spektrum. Ohne externes Magnetfeld sind die Zustände $^3A_2(m_s = \pm 1)$ entartet. Wird ein externes Feld durch die erstellte Linie erzeugt, so verschieben sich die Resonanzen der zwei Zustände entgegengesetzt. Die erwarteten Magnetfelder sind jedoch so gering, dass man diese Verschiebung nicht auflösen kann. Aus diesem Grund wurde ein vernickelter $20 \times 20 \times 10\text{ mm}^3$ Neodym-Eisen-Bor-Permanentmagnet (NdFeB) zur konstanten Aufspaltung der Peaks genutzt. Zur Bestimmung der magnetischen Flussdichte am NV-Zentrum kann anschließend die Peak-Position mit und ohne Stromfluss in der ZTO-Linie verglichen werden. Zuerst wurden die Resonanzfrequenzen der Hyperfeinaufspaltung unter dauerhafter Laser- und Mikrowellen-Anregung untersucht. In Abbildung 5.3 ist die Position der ODMR-Peaks des $^3A_2(m_s = -1)$ -Übergangs dargestellt. Ein Fit wurde mit Hilfe der Gleichung 3.2 durchgeführt. Die ermittelten Abstände der Peaks lauten:

$$f_2 - f_1 = 1,130\text{ MHz}$$

$$f_2 - f_3 = 1,053\text{ MHz}$$

$$f_3 - f_4 = 1,109\text{ MHz}$$

$$f_4 - f_5 = 1,034\text{ MHz}$$

$$f_5 - f_6 = 1,131\text{ MHz}$$

Die relative Ungenauigkeit der Messungen liegt aufgrund der Anpassung der Daten im Bereich von $10^{-3}\%$. Der Fluoreszenzeinbruch pro Peak liegt im Mittel bei $3,2 \pm 0,1\%$. Anhand der Peakabstände lässt sich auf ein durch die Hyperfeinwechselwirkung zweifach aufgespaltenes Triplet schließen. Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein ^{14}N -Atom mit einem in der näheren Umgebung befindlichen ^{13}C -Atom handelt, ist am größten (siehe Tabelle 2.3). Die durch das ^{13}C -Atom verursachte Aufspaltung passt sehr gut zur sogenannten I-Familie von benachbarten Atomen (Aufspaltung von $1,13 \pm 0,2\text{ MHz}$) [33]. Das bedeutet, dass sich das ^{13}C -Atom auf der acht-nächst möglichen Gitterposition vom ^{14}N entfernt befindet. Der Mittelwert aller sechs Peak-Positionen ermöglicht mit

5.2. FEINSTRUKTURAUFSPALTUNG UND RABI-OSZILLATION

Gleichung 3.1 die Bestimmung der magnetischen Flussdichte des Magneten B_{mag} zu 1.922 mT in NV-Richtung. In allen weiteren Messungen wird nur der erste Peak von rechts mit der Resonanzfrequenz $f_6 = 2,818920 \pm 0,000008$ GHz betrachtet.

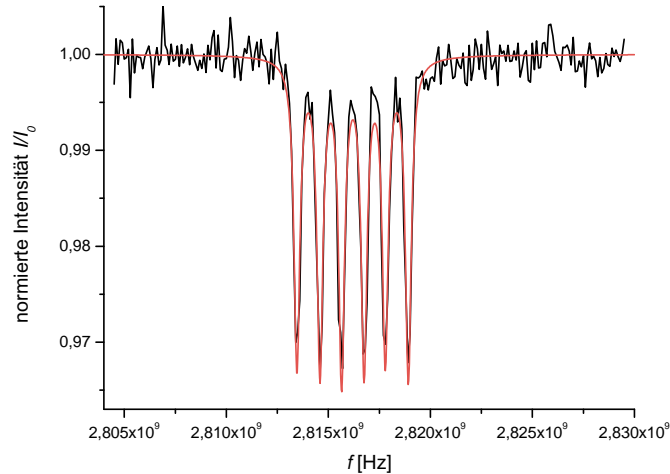


Abbildung 5.3: ODMR-Messung des ${}^3\text{A}_2(m_s = -1)$ -Übergangs und dessen Hyperfeinaufspaltung unter dauerhafter Laser- und Mikrowellen-Anregung. Zur Bestimmung der Peak-Positionen wurden die Daten gefittet (—).

Um die optimalen Länge des Mikrowellen-Pulses für eine gepulste ODMR-Messung zu ermitteln, wurde die Rabi-Oszillation zwischen den Zuständen ${}^3\text{A}_2(m_s = -1)$ und ${}^3\text{A}_2(m_s = 0)$ gemessen. In Abbildung 5.4 sind die Messdaten und deren Fit durch Gleichung 3.6 dargestellt. Die Normierung $\frac{I}{I_0}(t = 0) = 1$ erfolgte anhand der Fit-Daten, daher liegen einige Messdaten im negativen Bereich.

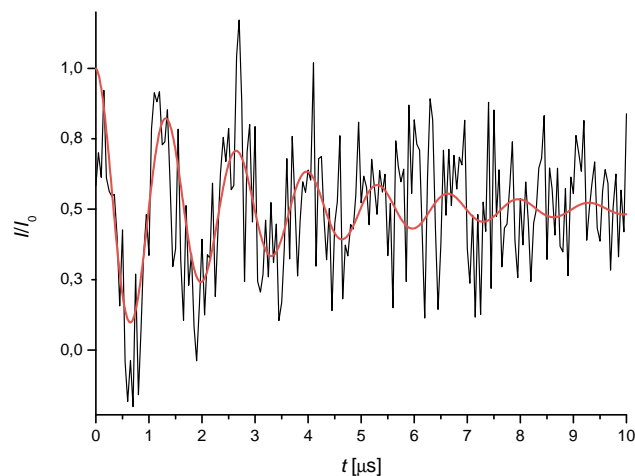


Abbildung 5.4: Rabi-Oszillation zwischen den Zuständen ${}^3\text{A}_2(m_s = -1)$ und ${}^3\text{A}_2(m_s = 0)$ bei 20dBm. Die Normierung der Daten fand anhand des Fits (—) statt und stimmt daher nicht exakt mit den Messdaten überein.

5.3. MAGNETOMETRIE

Die Rabi-Frequenz lässt sich, bedingt durch Gleichung 3.6, nicht von der Verstimmung δ der Resonanzfrequenz f_6 trennen. Unter der Annahme, dass diese Verstimmung gering gegenüber der Rabi-Frequenz ist, ergibt sich diese zu $\Omega = 9,45 \pm 0,14$ MHz bei einer Leistung von 20 dBm. Der berechnete Phasenwinkel $\phi_0 = 10,6 \pm 8,2^\circ$ deutet darauf hin, dass sich das System zu Beginn einer Messung im Mittel nicht in einem der beiden reinen Zustände befindet, sondern in einer Superposition beider Zustände. Die große Unsicherheit von ca. 77 % lässt darauf schließen, dass dieser Superpositonszustand nicht immer gleich ist. Die Zeitkonstante, mit der die Intensität der Oszillation abfällt, beträgt $C = 3,014 \pm 0,439$ μ s und charakterisiert den Verlust der Phase der Spins auf Grund der Wechselwirkung mit der Umgebung. Daher lässt sich nach der vierten Periode keine Oszillation mehr erkennen, das Signal besteht nur noch aus Rauschen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von 1 μ s bis 2,5 μ s [72]. Jedoch sind in Diamantproben mit geringerer Defektdichte Zeitkonstanten von bis zu 32 μ s möglich [77]. In hochreinen Diamanten ohne intrinsische Stickstoffverunreinigung konnten an durch Einzelimplantationen erzeugten NV-Zentren Zeitkonstanten von bis zu 350 μ s beobachtet werden [43]. Die optimale Länge eines Mikrowellenpulses, um vom Zustand ${}^3A_2(m_s = 0)$ in den Zustand ${}^3A_2(m_s = -1)$ überzugehen, beträgt in der hier vorgestellten Messung $T = 0,6253 \pm 0,0392$ μ s und weicht von $\frac{T_R}{2}$ aufgrund des von Null verschiedenen Phasenwinkels ab.

5.3 Magnetometrie

Um die entstehende magnetische Flussdichte eines nicht klassischen Leitungsmechanismus, zu messen, wurden gepulste ODMR-Messungen mit den zuvor ermittelten Parametern durchgeführt. Durch die ZTO-Linie wurde ein festgelegter Strom I geschickt und mit Hilfe einer Spannungsregelung konstant gehalten. Für einen Stromfluss von $I = 0$ A musste eine Spannung von ca. $V_0 = 150$ μ V angelegt werden. Eigentlich sollte ohne angelegte Spannung kein Strom fließen. Dieser scheinbare Widerspruch kann durch eine lokale Erwärmung der Linie durch den Laser und einem damit verbundenen Temperaturgradienten erklärt werden. Aufgrund des Seebeck-Effektes fließt durch den Temperaturgradienten ein Strom, der anhand der kompensierenden Spannung V_0 auf $I_0 = 0,244 \pm 0,002$ nA bestimmt werden konnte. Der dafür benötigte ohmsche Widerstand des Linienleiters wurde bei einem Strom von 10 μ A gemessen und beträgt $R = 615 \pm 2$ k Ω . Für alle verwendeten Ströme wurde ein zeitlich konstanter Widerstand gemessen. Amorphes Zinkoxid besitzt bei Raumtemperatur einen Seebeck-Koeffizienten von ca. 30 μ V/K und Zinnoxid (SnO₂) einen Seebeck-Koeffizienten von ca. 500 μ V/K [69, 154]. Damit beträgt die Erwärmung der ZTO-Linie, auch aufgrund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit von Diamant [138], nur wenige Kelvin. Nach Abbildung 4.12 wurden damit alle Messungen in einem Temperaturbereich, in dem nicht klassische Leitungsmechanismen vorherrschen, durchgeführt. Für jeden Strom wurde jeweils eine gepulste ODMR-Messung durchgeführt. Dabei durchlief die Mikrowelle wiederholt den Frequenzbereich um den erwarteten Fluoreszenzeinbruch im ODMR-Spektrum und die gewonnenen Daten wurden integriert. Die Anzahl der integrierten Durchläufe lag pro Messpunkt bei ca. 50 Millionen, was einer Messdauer von ca. 24 Stunden entspricht. In Abbildung 5.5 sind die Messdaten des normierten ODMR-Spektrums bei einem Strom von 0 A dargestellt.

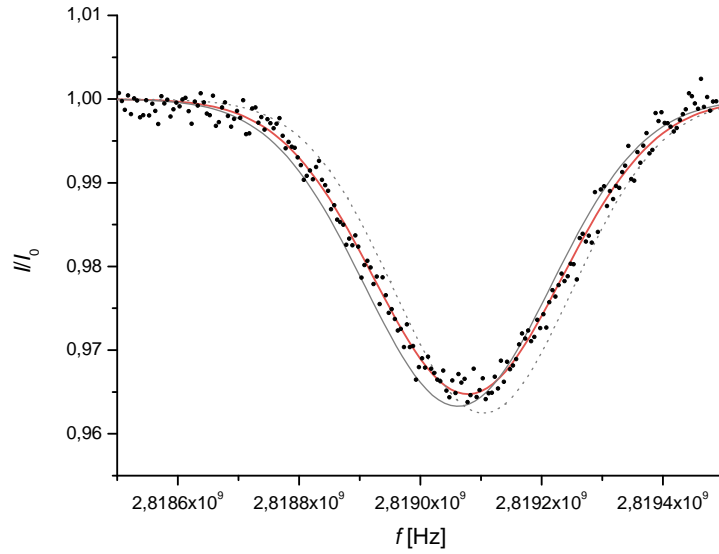


Abbildung 5.5: Normierter Fluoreszenzeinbruch bei einem auf 0 μ A geregelten Stromfluss in der ZTO-Linie. Die Messdaten wurden mit Hilfe eines Voigt-Profiles angepasst (—). Die Anpassungen bei einem Stromfluss von -10 μ A (---) und 10 μ A (—) sind ebenfalls dargestellt.

Aufgrund von thermischen Schwankungen und dem damit zeitlich nicht konstanten Magnetfeld kommt es zu einer gaußschen Verbreiterung des erwarteten Lorentz-Profiles des Fluoreszenzeinbruchs (siehe Gleichung 3.2). Die Peak-Position wird dabei nicht beeinflusst. Als Fit-Funktion wird daher ein sogenanntes Voigt-Profil $V(f)$, eine Faltung aus Gauß-Profil $G(f)$ und Lorentz-Profil $L(f)$, verwendet [151]:

$$\begin{aligned}
 V(f) &= 1 - a(G * L)(f) = 1 - a \int G(\xi)L(f - \xi)d\xi \\
 &= 1 - a \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\delta} \left[e^{(x_-)^2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_-}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right) + e^{(x_+)^2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_+}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right) \right] \\
 x_{\pm}(f) &= \frac{\pm if + \Gamma}{\sqrt{2}\delta}
 \end{aligned}$$

Dabei beschreibt a die Stärke des Fluoreszenzeinbruchs, δ die Standardabweichung des Gauß-Profiles und Γ ist die halbe Halbwertsbreite des Lorentz-Profiles. Alle Fits der Daten ergaben mit Hilfe des Voigt-Profiles sehr gute Anpassungen, wie in Abbildung 5.5 für 0 A zu sehen ist. Die Verschiebung der Resonanzen im ODMR-Spektrum durch verschiedene Ströme im Linienleiter ist sehr gering (siehe Abbildung 5.5). Die Genauigkeit der Messung ist aufgrund der langen Integrationszeit jedoch ausreichend zur Bestimmung der magnetischen Flussdichten bei verschiedenen Strömen. Verlässliche Resonanzen konnten für die Ströme $I = -10 \mu$ A, -5μ A, 0μ A, 10μ A gewonnen werden. Die zuletzt erfolgte Messung bei einem Strom $I = 6 \mu$ A zeigte eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Integrationszeit t . Der Resonanzpeak dieser Messung hat sich in erster Näherung linear mit der Zeit in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben (siehe Abbildung 5.6). Da keine der anderen Messungen ein solches Verhalten zeigte, muss von einem Fehler

5.3. MAGNETOMETRIE

der Messapparatur ausgegangen werden. Die genaue Fehlerursache konnte jedoch nicht gefunden werden.

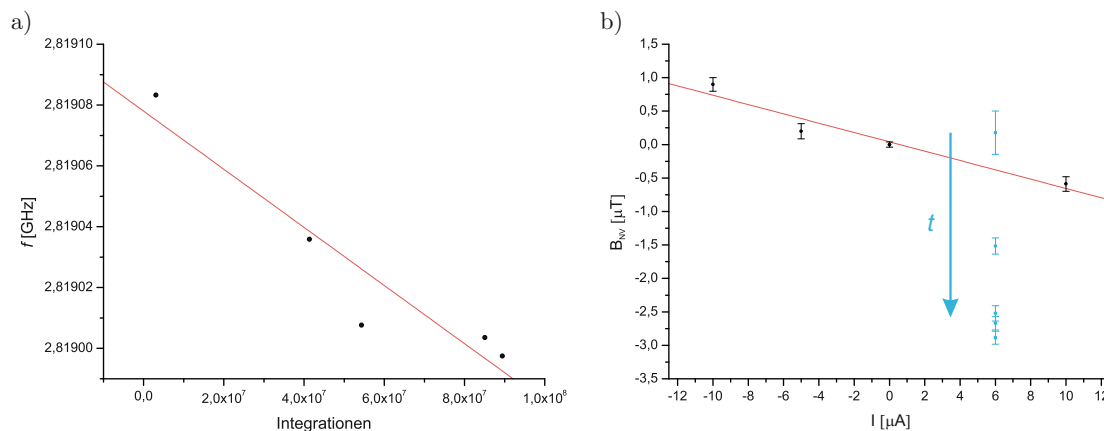


Abbildung 5.6: a) Verschiebung des ODMR-Resonanzpeaks bei einem Stromfluss von $6 \mu\text{A}$ in Abhängigkeit der erfolgten Integrationen und linearer Fit. b) Aus den ODMR-Resonanzpeaks berechnete magnetische Flussdichte B_{NV} . Als Offset dient $B_{NV}(0 \text{ A})$ und zusätzlich ist die Verschiebung (\downarrow) der bei $I = 6 \mu\text{A}$ gemessenen Flussdichte dargestellt. Bei dem linearen Fit ($-$) wurden die Messungen bei $I = 6 \mu\text{A}$ nicht berücksichtigt.

Die berechneten magnetischen Flussdichten sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die mittlere Ungenauigkeit der magnetischen Flussdichte ist dabei ca. 54 nT . Die Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte vom fließenden Strom ist linear. Der Anstieg des Fits ∂B_{NV} ergibt sich zu:

$$\partial B_{NV} = \left| \frac{dB_{NV}}{dI} \right| = 69,7 \pm 12,5 \frac{\text{nT}}{\mu\text{A}}$$

Die lineare Abhängigkeit stimmt mit dem klassischen Model des Biot-Savart-Gesetzes überein (siehe Abschnitt 2.2.5). Der Anstieg der gesamten magnetischen Flussdichte müsste nach Biot-Savart am Ort des NV-Zentrums $\partial B^{\text{class}} = 33,5 \text{ nT}/\mu\text{A}$ betragen. Der verwendete Diamant ist in die $[100]$ -Richtung orientiert und aufgrund der geringen Dicke der Linie ist das klassisch zu erwartende Feld am Ort des NV-Zentrums nahezu senkrecht zur $[100]$ -Ebene. Die im Abschnitt 4.3 bestimmte geringe Verkippung der $[100]$ -Ebene um $0,13^\circ$ kann dabei als Ungenauigkeit der Projektion des Magnetfeldes in die NV-Achse gesehen werden. Aufgrund der kleinen Magnetfelder entspricht das zur Zustandsaufspaltung beitragende Feld in guter Näherung der Projektion des Magnetfeldes in die NV-Achse [56]. Die Projektion des Felder in die NV-Achse bewirkt einen klassischen Anstieg von:

$$\partial B_{NV}^{\text{class}} = 19,341 \pm 0,033 \frac{\text{nT}}{\mu\text{A}}$$

Damit ist der gemessene Anstieg im Vergleich zum klassisch berechneten Wert in Anbetracht der Ungenauigkeit 3 bis 4,5 mal größer.

Um eine Fehlfunktion der Stromversorgungsquelle ausschließen zu können, wurde diese mit Hilfe verschiedener kommerzieller ohmscher Widerstände getestet und mit einem weiteren Messgerät verglichen. Auch eine zeitabhängige Verschiebung der Resonanzfrequenzen, wie bei der ODMR-Messung mit $I = 6 \mu\text{A}$, kann ausgeschlossen werden. Diese Verschiebung müsste für negative Ströme in eine andere Richtung erfolgen als für positive Ströme. Da die Mikrowellentechnik und die Stromversorgung der Linie jedoch nicht

gekoppelt sind und getrennt gesteuert werden, ist dies nicht möglich.

Der Anstieg könnte im Prinzip durch eine von eins verschiedene magnetische Permeabilität $\mu = \mu_r \mu_0$ zu erklären sein. Diamant ist jedoch mit einer Volumen-Suszeptibilität von $\chi_V = -20,17 \cdot 10^{-6}$ diamagnetisch [89]. Damit ergibt sich eine relative Permeabilität des Diamanten von $\mu_r = 0,99998$, welche nicht verantwortlich für die unterschiedlichen Anstiege sein kann. Die PLD-Kammer und die sich darin befindenden Halterungen für die Probe und das Target sind aus Edelstahl gefertigt, welches Eisen enthält. Dadurch kann es während der PLD-Abscheidung zur Eisen-Verunreinigung der ZTO-Schicht kommen [79]. Eisen ist eines der wenigen Elemente, die in ihrer reinen Form ferromagnetisch sind. Bei ausreichend starker Verunreinigung könnte dies ein μ_r von 3 bis 4,5 erzeugen. Um dies zu überprüfen, wurde eine ZTO-Schicht auf hoch reinem Silizium unter gleichen Bedingungen hergestellt und mit Hilfe partikel induzierter Röntgenemission (kurz PIXE von engl. *particle induced X-ray emission*) untersucht. Dabei wurde eine Eisenkonzentration von 440 ± 28 ppm bestimmt. Jedoch ändern sich nach der Literatur die magnetischen Eigenschaften eines Materials erst ab einer Eisen-Konzentration von ≈ 4000 ppm [58]. Damit ist die vorhandene Konzentration nicht ausreichend um eine magnetische Ordnung und damit Ferromagnetismus zu erzeugen. Zusätzlich konnte anhand der PIXE-Messungen eine Verunreinigung mit 166 ± 19 ppm Chrom festgestellt werden, welche jedoch kaum Auswirkungen auf das magnetische Verhalten der Probe hat, da Chrom entweder paramagnetisch oder antiferromagnetisch ist [37, 124]. Das Verhältnis der Anzahl von Teilchen in der ZTO-Linie $\frac{N(\text{Zn})}{N(\text{Sn})}$ konnte dabei auf $0,37 \pm 0,02$ bestimmt werden, wobei das Verhältnis im PLD-Target ca. 0,5 betrug. Aufgrund des größeren Zinnanteils, welcher auf die höhere Masse von Zinn gegenüber Zink zurückzuführen ist [132], besteht die ZTO-Verbindung hauptsächlich aus ZnSnO_3 (siehe Tabelle 2.4).

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten mal die durch nicht klassische Leitungsmechanismen entstehenden Magnetfelder näher untersucht. Anhand einer Zink-Zinn-Oxid-Linie (kurz ZTO von engl. *zinc tin oxide*) und eines einzelnen Stickstoff-Fehlstellen-Zentrums (kurz NV-Zentrum von engl. *nitrogen vacancy center*) konnte die Magnetometrie nicht klassischer Leitungsmechanismen demonstriert und die Grundlagen für eine fundierte Untersuchung solcher Leitungsmechanismen geschaffen werden. Durch die Implantation von Stickstoffionen wurden NV-Zentren mit einem mittleren Abstand von $2,2 \mu\text{m}$ erzeugt und mittels Konfokalmikroskopie untersucht. Es konnte durch AFM-, XRD- und temperaturabhängige Strom-Spannungs-Messungen gezeigt werden, dass sich Diamant als Substrat für amorphe ZTO-Schichten sehr gut eignet. Mit temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen konnte überdies der vorherrschende Leitungsmechanismus in ZTO als Variable-Range-Hopping oder Perkolationsleitung bestimmt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass in einem Temperaturbereich von 50 K bis 309 K die Leitung auf nicht klassische Art stattfindet.

Für die Magnetometrie wurde eine $20 \mu\text{m}$ breite ZTO-Linie mit partieller Titan-Gold-Beschichtung hergestellt. An einem $5,5 \mu\text{m}$ nah am unbeschichteten Teil der ZTO-Linie liegenden NV-Zentrum wurden Autokorrelations-, Rabi-Oszillations- und ODMR-Messungen durchgeführt. Dabei konnte die Existenz eines einzelnen Zentrums bestätigt und die Rabi-Frequenz ermittelt werden. Für verschiedene Ströme durch die ZTO-Linie wurde dann die magnetische Flussdichte am Ort des NV-Zentrums bestimmt. Die Genauigkeit, mit der einzelne magnetische Flussdichten bestimmt werden konnten, beträgt 54 nT. Es zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte vom Strom durch die Linie mit $\left| \frac{dB_{\text{NV}}}{dI} \right| = 69,7 \pm 12,5 \frac{\text{nT}}{\mu\text{A}}$. Damit konnte gezeigt werden, dass nicht klassische ebenso wie klassische Leitungsmechanismen eine magnetische Flussdichte erzeugen, welche linear vom angelegten Strom abhängt. Es wurde dabei ein um den Faktor 3 bis 4,5 größerer Anstieg $\left| \frac{dB_{\text{NV}}}{dI} \right|$ bei nicht klassischen gegenüber klassischen Leitungsmechanismen gemessen, dessen Ursprung bislang unklar ist.

Im Rahmen dieser Arbeit war es leider nicht möglich, zusätzliche Messungen an NV-Zentren in der Nähe der mit Titan und Gold beschichteten ZTO-Linie durchzuführen. Aufgrund des hohen ZTO-Widerstandes von ca. $0,6 \text{ M}\Omega$ würde der gesamte Stromfluss in der Titan-Gold-Schicht stattfinden und man könnte somit einen direkten Vergleich zwischen Magnetfeldern nicht klassischer und klassischer Leitungsmechanismen erhalten. Auch die detaillierte Untersuchung des Anstieges $\left| \frac{dB_{\text{NV}}}{dI} \right|$ wäre damit möglich. Um genaueres über das Magnetfeld im Übergangsbereich zwischen Titan-Gold-Schicht und ZTO-Schicht zu erfahren, könnten ODMR-Messungen an NV-Zentren entlang dieses Bereiches untersucht werden. Durch gezielte Implantation von Stickstoff könnten die NV-Zentren auch näher an der Linie erzeugt werden, wodurch stärkere Felder zu geringerer relativer Messungengenauigkeit führen.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Adler, L. P. Flora, und S. D. Senturia. Electrical conductivity in disordered systems. *Solid State Communications*, 12(1):9 – 12, 1973. 1, 2.2.3, 2.2.3, 2.2.3, 2.2.3, 2.2.3
- [2] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, C-H Su, A. D. Greentree, und S. Praver. Diamond-based single-photon emitters. *Reports on Progress in Physics*, 74(7):076501, 2011. 5.1
- [3] H. Armon und J. P. F. Sellschop. Angular dependence of electron-energy-loss spectroscopy: Application to diamond. *Phys. Rev. B*, 26:3289–3296, Sep 1982. 2.1.2
- [4] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, und J. Wrachtrup. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection. *New Journal of Physics*, 15(1):013064, 2013. 5.1
- [5] M. T. Asom, A. R. Kortan, L. C. Kimerling, und R. C. Farrow. Structure and stability of metastable α -Sn. *Applied Physics Letters*, 55(14):1439–1441, 1989. 2.1
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, und J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, 1988. 1
- [7] J. F. C. Baker und M. Hart. An absolute measurement of the lattice parameter of germanium using multiple-beam X-ray diffractometry. *Acta Crystallographica Section A*, 31(3):364–367, May 1975. 2.1
- [8] 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, und J. Wrachtrup. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. *Nature*, 455(7213):648–651, 2008. 1
- [9] W. J. Bartels. Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1(2):338–345, 1983. 3.1.3
- [10] L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, und R. J. Nemanich. The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films. *Journal of Applied Physics*, 76(5):3020–3027, 1994. 5.1
- [11] L. Bergman, B. R. Stoner, K. F. Turner, J. T. Glass, und R. J. Nemanich. Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films. *Journal of Applied Physics*, 73(8):3951–3957, 1993. 5.1

- [12] A. Bertoldi, D. Bassi, L. Ricci, D. Covi, und S. Varas. Magneto-resistive magnetometer with improved bandwidth and response characteristics. *Review of Scientific Instruments*, 76(6), 2005. 1
- [13] A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat, und P. Grangier. Bunching and antibunching from single nv color centers in diamond. In *Quantum Communication, Computing, and Measurement 3*, pages 261–267. Springer US, 2002. 5.1
- [14] G. Binnig, C. F. Quate, und Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, Mar 1986. 3.1.4, 3.11
- [15] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52(7-8):555–600, 1929. 2.2
- [16] M.H. Brodsky, editor. *Amorphous Semiconductors*. Springer-Verlag, 1979. 2.2.1, 2.2.1, 2.2.2
- [17] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, und P. Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt. Lett.*, 25(17):1294–1296, Sep 2000. 5.1
- [18] G. Calzaferri und R. Rytz. The band structure of diamond. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(26):11122–11124, 1996. 2.3
- [19] G. Z. Cao, J. J. Schermer, W. J. P. van Enckevort, W. A. L. M. Elst, und L. J. Giling. Growth of {100} textured diamond films by the addition of nitrogen. *J. Appl. Phys.*, 79:1357, 1996. 4.3
- [20] D. B. Chrisey und G. K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 1994. 3.14
- [21] C. D. Clark, P. J. Dean, und P. V. Harris. Intrinsic edge absorption in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 277(1370):312–329, 1964. 2.1.2
- [22] M. H. Cohen. Review of the theory of amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 4(0):391 – 409, 1970. 2.2.2
- [23] M. H. Cohen, H. Fritzsche, und S. R. Ovshinsky. Simple band model for amorphous semiconducting alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 22:1065–1068, May 1969. 2.2
- [24] A. T. Collins, S. C. Lawson, Gordon Davies, und H. Kanda. Indirect energy gap of ^{13}C diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 65:891–894, Aug 1990. 2.1.2
- [25] E. Condon. A theory of intensity distribution in band systems. *Phys. Rev.*, 28:1182–1201, Dec 1926. 3.1.1
- [26] J. B. Cui, J. Ristein, und L. Ley. Electron affinity of the bare and hydrogen covered single crystal diamond (111) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 81:429–432, Jul 1998. 4.1.3
- [27] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, und S. J. Sharp. Vacancy-related centers in diamond. *Phys. Rev. B*, 46:13157–13170, Nov 1992. 3.2.2
- [28] J. de Launay. Debye characteristic temperature at 0 K of certain cubic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):1071–1071, 1956. 2.1.2
- [29] Petrus Peregrinus de Maricourt. *Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt Militem de Magnete*. 1269. 1

- [30] P. J. Dean, E. C. Lightowers, und D. R. Wight. Intrinsic and extrinsic recombination radiation from natural and synthetic aluminum-doped diamond. *Phys. Rev.*, 140:A352–A368, Oct 1965. 2.1.2
- [31] C. L. Degen. Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor. *Applied Physics Letters*, 92(24), 2008. 1
- [32] S. V. Demishev, A. A. Pronin, N. E. Sluchanko, N. A. Samarin, V. V. Glushkov, A. G. Lyapin, T. D. Varfolomeeva, S. V. Popova, und V.V. Brazhkin. Hopping conductivity in carbynes. Magnetoresistance and Hall effect. *physica status solidi (c)*, 1(1):29–32, 2004. 1
- [33] A. Dréau, J.-R. Maze, M. Lesik, J.-F. Roch, und V. Jacques. High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby ^{13}C nuclear spins in diamond. *Phys. Rev. B*, 85:134107, Apr 2012. 2.1.3, 5.2
- [34] C. R. Eddy Jr. und B. Molnar. Plasma etch-induced conduction changes in gallium nitride. *Journal of Electronic Materials*, 28(3):314–318, 1999. 4.2
- [35] Element Six N.V., De Nieuwe Erven 2, 5431 NT CUIJK, The Netherlands. *Optical Grade CVD Single Crystal Diamond*. 4.1.2
- [36] L. Essaleh, S. M. Wasim, und J. Galibert. Hall coefficient and Hall mobility in the variable range hopping conduction regime in n-type CuInSe_2 . *Materials Letters*, 60(16):1947 – 1949, 2006. 1
- [37] E. Fawcett. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Rev. Mod. Phys.*, 60:209–283, 1988. 5.3
- [38] N. G. Ferreira, E. Abramof, N. F. Leite, E. J. Corat, und V. J. Trava-Airoldi. Analysis of residual stress in diamond films by X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 91:2466, 2002. 4.3
- [39] M. Fox. *Quantum Optics: An Introduction*. Oxford University Press, 2006. 3.1.1
- [40] J. Franck und E. G. Dymond. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 21:536–542, 1926. 3.1.1
- [41] H. Frenzel, M. Lorenz, A. Lajn, H. von Wenckstern, G. Biehne, H. Hochmuth, und M. Grundmann. ZnO-based metal-semiconductor field-effect transistors on glass substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 95(153503), 2009. 4.2
- [42] L. Friedman und M. Pollak. The Hall effect in the variable-range-hopping regime. *Philosophical Magazine Part B*, 44(4):487–507, 1981. 1
- [43] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J. R. Rabeau, N. Stavrias, A. D. Greentree, S. Prawer, J. Meijer, J. Twamley, P. R. Hemmer, und J. Wrachtrup. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond. *Nat Phys*, 2(6):408–413, 2006. 5.2
- [44] A. Gali, M. Fyta, und E. Kaxiras. *Ab initio* supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors. *Phys. Rev. B*, 77:155206, Apr 2008. 2.1.3, 2.1.3
- [45] L. Gan, E. Baskin, C. Saguy, und R. Kalish. Quantization of 2D hole gas in conductive hydrogenated diamond surfaces observed by electron field emission. *Phys. Rev. Lett.*, 96:196808, May 2006. 4.1.3

- [46] H. Gou, J. Zhang, Z. Li, G. Wang, F. Gao, R. C. Ewing, und J. Lian. Energetic stability, structural transition, and thermodynamic properties of ZnSnO_3 . *Applied Physics Letters*, 98(9):–, 2011. 2.4
- [47] R. J. Graham, T. D. Moustakas, und M. M. Disko. Cathodoluminescence imaging of defects and impurities in diamond films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 69(5):3212–3218, 1991. 5.1
- [48] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, und C. von Borzyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, 1997. 3.1.1, 3.1.1
- [49] M. Gruenewald, H. Mueller, P. Thomas, und D. Wuertz. The hopping hall mobility - a percolation approach. *Solid State Communications*, 38(11):1011 – 1014, 1981. 1
- [50] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors: An Introduction including Nanophysics and Applications*. Springer-Verlag, 2. edition, 2010. 1
- [51] G. Grynberg, A. Aspect, und C. Fabre. *Introduction to Quantum Optics*. Cambridge University Press, 2010. 3.1.1, 3.1.1, 3.1.1
- [52] Y. Haddab, V. Mosser, M. Lysowec, J. Suski, L. Demeus, C. Renaux, S. Adriensen, und D. Flandre. Low-noise SOI Hall devices. *Proc. SPIE*, 5115:196–203, 2003.
- [53] E. H. Hall. On supraconductivity and the hall effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 19(6):619–623, 1933. 1
- [54] B. J. M. Hausmann, T. M. Babinec, J. T. Choy, J. S. Hodges, S. Hong, I. Bulu, A. Yacoby, M. D. Lukin, und M. Lončar. Single-color centers implanted in diamond nanostructures. *New Journal of Physics*, 13(4):045004, 2011. 5.1
- [55] M. J. Henderson und J. W. White. An X-ray diffraction and small angle X-ray scattering study of solvated Li-graphite intercalation compounds. *International Journal of Energy Engineering*, 1(1):19–26, 2011. 4.3
- [56] Florian Hilser und Guido Burkard. All-optical control of the spin state in the NV^- center in diamond. *Phys. Rev. B*, 86:125204, 2012. 5.3
- [57] F. J. Himpsel, J. F. van der Veen, und D. E. Eastman. Experimental bulk energy bands for diamond using $h\nu$ -dependent photoemission. *Phys. Rev. B*, 22:1967–1971, Aug 1980. 2.1.2
- [58] R. Höhne, P. Esquinazi, V. Heera, H. Weishart, A. Setzer, und D. Spemann. The influence of iron, fluorine and boron implantation on the magnetic properties of graphite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(6):966 – 977, 2008. 5.3
- [59] H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamor, T. R. Anthony, und W. F. Banholzer. Isotopic dependence of the lattice constant of diamond. *Phys. Rev. B*, 44:7123–7126, Oct 1991. 2.1.1, 2.1
- [60] T. Holstein. Hall effect in impurity conduction. *Phys. Rev.*, 124:1329–1347, 1961. 1
- [61] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, und E. Förster. $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A*, 56:4554–4568, Dec 1997. 3.1.3

- [62] T. Hom, W. Kiszewski, and B. Post. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond. *Journal of Applied Crystallography*, 8(4):457–458, Aug 1975. 2.1
- [63] S. Hong, M. S. Grinolds, P. Maletinsky, R. L. Walsworth, M. D. Lukin, and A. Yacoby. Coherent, mechanical control of a single electronic spin. *Nano Letters*, 12(8):3920–3924, 2012. 1
- [64] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. Kawazoe. Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 198-200(1):165 – 169, 1996. 2.2.4, 2.14
- [65] K. Iakoubovskii und G. J. Adriaenssens. Luminescence excitation spectra in diamond. *Phys. Rev. B*, 61:10174–10182, Apr 2000. 5.1
- [66] K. Iakoubovskii und G.J. Adriaenssens. Characterization of the broad green band luminescence in CVD and synthetic Ib diamond . *Diamond and Related Materials*, 9(3-6):1017–1020, 2000. 5.1
- [67] Y. Inaguma, K.-I. Hasumi, M. Yoshida, T. Ohba, und T. Katsumata. High-pressure synthesis, structure, and characterization of a post-perovskite CaPtO_3 with CaIrO_3 -type structure. *Inorganic Chemistry*, 47(6):1868–1870, 2008. 2.4
- [68] Y. Inaguma, M. Yoshida, und T. Katsumata. A polar oxide ZnSnO_3 with a LiNbO_3 -type structure. *Journal of the American Chemical Society*, 130(21):6704–6705, 2008. 2.4
- [69] Y. Inoue, M. Okamoto, T. Kawahara, Y. Okamoto, und J. Morimoto. Thermoelectric properties of amorphous zinc oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 46(7):1470–1475, 2005. 5.3
- [70] R. C. Jaklevic, J. J. Lambe, J. E. Mercereau, und A. H. Silver. Superconducting circuit components and method for use as transducing device, 1968. US Patent 3,363,200. 1
- [71] R. C. Jaklevic, John Lambe, A. H. Silver, und J. E. Mercereau. Quantum interference effects in Josephson tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 12:159–160, 1964. 1
- [72] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, und J. Wrachtrup. Observation of coherent oscillations in a single electron spin. *Phys. Rev. Lett.*, 92:076401, Feb 2004. 3.5, 5.2
- [73] F. Jelezko und J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond: A review. *physica status solidi (a)*, 203(13):3207–3225, 2006. 3.1.1
- [74] E. O. Kane. Thomas-Fermi approach to impure semiconductor band structure. *Phys. Rev.*, 131:79–88, Jul 1963. 2.2.3
- [75] P. Kejik, G. Boero, M. Demierre, und R. S. Popovic. An integrated micro-Hall probe for scanning magnetic microscopy . *Sensors and Actuators A: Physical*, 129(1-2):212–215, 2006. 1
- [76] R. Kelly. An attempt to understand preferential sputtering. *Nuclear Instruments and Methods*, 149(1):553 – 558, 1978. 4.2
- [77] T.A. Kennedy, F.T. Charnock, J.S. Colton, J.E. Butler, R.C. Linares, und P.J. Doering. Single-qubit operations with the nitrogen-vacancy center in diamond. *physica status solidi (b)*, 233(3):416–426, 2002. 5.2

- [78] Keyence Corporation, Osaka, Japan. *Benutzerhandbuch: 3D-Laserscanningmikroskop VK-X100K/X105/X110*, 2012. 3.7
- [79] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, G. Brauer, W. Anwand, G. Fischer, W. A. Adeagbo, W. Hergert, und A. Ernst. Defect-induced magnetic order in pure ZnO films. *Phys. Rev. B*, 80:035331, 2009. 5.3
- [80] Y. S. Kim, M. Y. Sung, Y. H. Lee, B. K. Ju, und M. H. Oh. The influence of surface roughness on the electric conduction process in amorphous Ta₂O₅ thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(9):3398–3402, 1999. 3.1.4
- [81] S. Kiyohara, Y. Yagi, und K. Mori. Plasma etching of CVD diamond films using an ECR-type oxygen source. *Nanotechnology*, 10(4):385, 1999. 4.1.3
- [82] I. K. Kominis, T. W. Kornack, J. C. Allred, und M. V. Romalis. A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer. *Nature*, 422(6932):596–599, 2003. 1
- [83] D. W. Koon und T. G. Castner. Variable-range hopping and the Hall coefficient in Si:As. *Solid State Communications*, 64(1):11 – 14, 1987. 1
- [84] D. Kovacheva und K. Petrov. Preparation of crystalline ZnSnO₃ from Li₂SnO₃ by low-temperature ion exchange. *Solid State Ionics*, 109(3-4):327 – 332, 1998. 2.4
- [85] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, und H. Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Phys. Rev. Lett.*, 85:290–293, Jul 2000. 3.1.1, 5.1
- [86] V. L. Kuznetsov, I. L. Zilberberg, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, und B. Segall. Theoretical study of the formation of closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface. *Journal of Applied Physics*, 86(2):863–870, 1999. 4.1.3, 4.3
- [87] M. I. Landstrass und K. V. Ravi. Resistivity of chemical vapor deposited diamond films. *Applied Physics Letters*, 55(10):975–977, 1989. 4.1.3
- [88] Z. L. Liao, B. Y. Tsaur, und J. W. Mauer. Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 16(2):121–127, 1979. 4.2
- [89] David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Taylor & Francis, 86 edition, 2005. 5.3
- [90] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou, und D. Fuchs. Origin and temperature dependence of the first direct gap of diamond. *Phys. Rev. B*, 46:4483–4494, Aug 1992. 2.1.2
- [91] M. Loretz, T. Roskopf, J. M. Boss, S. Pezzagna, J. Meijer, und C. L. Degen. Single-proton spin detection by diamond magnetometry. *Science*, 2014. 1
- [92] J. H. N. Loubser und J. A. van Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports on Progress in Physics*, 41(8):1201, 1978. 3.1.1
- [93] X. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, und R. S. Ruoff. Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Applied Physics Letters*, 75(2):193–195, 1999. 4.1.3
- [94] Arun Madan und Melvin P. Shaw. *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*. Academic Press, 1988. 2.2.2

LITERATURVERZEICHNIS

- [95] B. J. Maertz, A. P. Wijnheijmer, G. D. Fuchs, M. E. Nowakowski, und D. D. Awschalom. Vector magnetic field microscopy using nitrogen vacancy centers in diamond. *Applied Physics Letters*, 96(9):–, 2010. 3.1.1
- [96] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, und L. Ley. Origin of surface conductivity in diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3472–3475, Oct 2000. 4.1.3
- [97] F. Maier, J. Ristein, und L. Ley. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. *Phys. Rev. B*, 64:165411, Oct 2001. 4.1.3
- [98] J. M. Marshall. Carrier diffusion in amorphous semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, 46(10):1235, 1983. 2.9
- [99] J. M. Marshall und A. E. Owen. Drift mobility studies in vitreous arsenic triselenide. *Philosophical Magazine*, 24(192):1281–1305, 1971. 2.11
- [100] R. A. Matula. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8:1147, 1979. 4.4
- [101] J. C. Maxwell. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155:459–512, 1865. 1
- [102] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, und M. D. Lukin. Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: The group theoretic approach. *New Journal of Physics*, 13(2):025025, 2011. 2.6, 2.1.3, 2.2, 2.8
- [103] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, und M. D. Lukin. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 455(7213):644–647, 2008. 1
- [104] T. R. McGuire und R. I. Potter. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 11(4):1018–1038, 1975. 1
- [105] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, und J. Wrachtrup. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, 87(26):–, 2005. 3.2.2, 4.1.3
- [106] H. Mizoguchi, H. W. Eng, und P. M. Woodward. Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn^{4+} or Sb^{5+} . *Inorganic Chemistry*, 43(5):1667–1680, 2004. 2.4
- [107] K. Momma und F. Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011. 2.1
- [108] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, 19(160):835–852, 1969. 2.2.3
- [109] W. Müller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, C. Wild, und P. Koidl. Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 1996. 4.3
- [110] R. S. Mulliken. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. IV. electronic states, quantum theory of the double bond. *Phys. Rev.*, 43:279–302, Feb 1933. 2.1.3

- [111] Keiichi Nagasaka. CPP-GMR technology for magnetic read heads of future high-density recording systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(6):508 – 511, 2009. 1
- [112] 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. 5.1
- [113] N.F.Mott und E.A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Fund Oxford, 1 edition, 1971. 2.2
- [114] A. O. Nier. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Phys. Rev.*, 77:789–793, Mar 1950. 2.3
- [115] C. Osterkamp, J. Scharpf, S. Pezzagna, J. Meijer, T. Diemant, R. J. Behm, B. Naydenov, und F. Jelezko. Increasing the creation yield of shallow single defects in diamond by surface plasma treatment. *Applied Physics Letters*, 103(193118), 2013. 4.1.3
- [116] M. Pandey, R. D’Cunha, und A.K. Tyagi. Defects in CVD diamond: Raman and XRD studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 333(1-2):260–265, 2002. 4.3
- [117] G. L. Pearson. A magnetic field strength meter employing the hall effect in germanium. *Review of Scientific Instruments*, 19(4):263–265, 1948. 1
- [118] L. Perez, C. Dolabdjian, W. Waché, und L. Butin, editors. *Advance in magnetoresistance magnetometer performances applied in eddy current sensors arrays*, Montreal, Canada, August 30-September 3 2004. 16th World Conference on Non-destruction Testing. 1
- [119] D. Petrini und K. Larsson. A theoretical study of the energetic stability and geometry of hydrogen- and oxygen-terminated diamond (100) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2):795–801, 2007. 4.1.3
- [120] H. R. Philipp und E. A. Taft. Optical properties of diamond in the vacuum ultraviolet. *Phys. Rev.*, 127:159–161, Jul 1962. 2.1.2
- [121] J. C. Phillips. Hybrid excitons in diamond. *Phys. Rev.*, 139:A1291–A1294, Aug 1965. 2.1.2
- [122] R. M. Qiao, S. S. Yan, T. S. Xu, M. W. Zhao, Y. X. Chen, G. L. Liu, W. L. Yang, R. K. Zheng, und L. M. Mei. Anomalous Hall effect in variable range hopping regime: Unusual scaling law and sign reversal with temperature. *ArXiv e-prints*, 2014.
- [123] M. P. Quaas. Aufbau und Simulation eines Beschleunigers für mittlere Teilchenenergien. Bachelorarbeit, 2015. 4.1.3
- [124] J. Rath und J. Callaway. Energy bands in paramagnetic chromium. *Phys. Rev. B*, 8:5398–5403, 1973. 5.3
- [125] M. Riedel, J. Ristein, und L. Ley. Recovery of surface conductivity of H-terminated diamond after thermal annealing in vacuum. *Phys. Rev. B*, 69:125338, Mar 2004. 4.1.3
- [126] D. Robbes. Highly sensitive magnetometers-a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 129(1-2):86–93, 2006. 1

LITERATURVERZEICHNIS

- [127] R. A. Roberts und W. C. Walker. Optical study of the electronic structure of diamond. *Phys. Rev.*, 161:730–735, Sep 1967. 2.1.2
- [128] L. Robledo, H. Bernien, T. van der Sar, und R. Hanson. Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond. *New Journal of Physics*, 13(2):025013, 2011. 3.1
- [129] A. Roy, M. Levy, X. M. Guo, M. P. Sarachik, R. Ledesma, und L. L. Isaacs. Hall coefficient of insulating n -type CdSe. *Phys. Rev. B*, 39:10185–10191, 1989. 1
- [130] W. Saslow, T. K. Bergstresser, und M. L. Cohen. Band structure and optical properties of diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 16:354–356, Feb 1966. 2.3
- [131] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, und C. L. Degen. Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65(1):83–105, 2014. 3.1.1
- [132] P. Schlupp. Züchtung und elektrische Charakterisierung amorpher Zink-Zinn-Oxid Dünnschichten. Master’s thesis, Universität Leipzig, 2013. 4.4, 5.3
- [133] P. Schlupp, H. von Wenckstern, und M. Grundmann. Amorphous zinc-tin oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition at room temperature. In *Symposium R - Oxide Semiconductors*, volume 1633 of *MRS Proceedings*, pages 101–104, 2014. 4.3
- [134] S. J. Seltzer und M. V. Romalis. Unshielded three-axis vector operation of a spin-exchange-relaxation-free atomic magnetometer. *Applied Physics Letters*, 85(20):4804–4806, 2004.
- [135] B. I. Shklovskii und A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, volume 45 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, 1 edition, 1984. 1, 2.12, 2.2.3, 2.13, 2.2.3
- [136] R. J. Shul, G. B. McClellan, S. A. Casalnuovo, D. J. Rieger, S. J. Pearton, C. Constantine, C. Barratt, R. F. Karlicek, C. Tran, und M. Schurman. Inductively coupled plasma etching of GaN. *Applied Physics Letters*, 69(8):1119–1121, 1996. 4.2
- [137] B. Singh und N.A. Surplice. The electrical resistivity and resistance-temperature characteristics of thin titanium films. *Thin Solid Films*, 10(2):243–253, 1972. 4.4
- [138] Glen A. Slack. Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond. *Journal of Applied Physics*, 35(12):3460–3466, 1964. 5.3
- [139] L. Spieß, editor. *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg + Teubner, 2. edition, 2009. 3.10, 3.1.3, 4.3
- [140] P. Spinicelli, A. Dréau, L. Rondin, F. Silva, J. Achard, S. Xavier, S. Bansropun, T. Debuisschert, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, und J.-F. Roch. Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN⁻ molecules through nanoapertures. *New Journal of Physics*, 13(2):025014, 2011. 4.1.3
- [141] M. Steiner, P. Neumann, J. Beck, F. Jelezko, und J. Wrachtrup. Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond. *Phys. Rev. B*, 81:035205, 2010. 3.1.1, 3.6

- [142] J. Stöhr und H. C. Siegmann. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer, 2006. 1
- [143] H. E. Swanson und R. K. Fuyat. Standard X-ray diffraction powder patterns. *National Bureau of Standards Circular*, 2:5, 1953. 4.3
- [144] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, und M. D. Lukin. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution. *Nat Phys*, 4(10):810–816, 2008. 1
- [145] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958. 3.1.2, 3.1.2
- [146] G. Waldherr, J. Beck, P. Neumann, S. R. Said, M. Nitsche, L. M. Markham, J. D. Twitchen, J. Twamley, F. Jelezko, und J. Wrachtrup. High-dynamic-range magnetometry with a single nuclear spin in diamond. *Nat Nano*, 7(2):105–108, 2012. 1
- [147] W. C. Walker und J. Osantowski. Ultraviolet optical properties of diamond. *Phys. Rev.*, 134:A153–A157, Apr 1964. 2.1.2
- [148] X. Wang, L. Zhi, und K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1):323–327, 2008. 4.1.3
- [149] D. Weaire und M. F. Thorpe. Electronic properties of an amorphous solid. I. A simple tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 4:2508–2520, Oct 1971. 2.2
- [150] W. Weber. Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and α – Sn. *Phys. Rev. B*, 15:4789–4803, May 1977. 2.4
- [151] Inc. Wolfram Research. *Mathematica*. Wolfram Research, Inc., Champaign, Illinois, version 10.2 edition, 2015. 2.15, 5.3
- [152] C. Wood und D. Emin. Conduction mechanism in boron carbide. *Phys. Rev. B*, 29:4582–4587, Apr 1984. 1
- [153] J. Xu, X. Jia, X. Lou, und J. Shen. One-step hydrothermal synthesis and gas sensing property of ZnSnO₃ microparticles. *Solid-State Electronics*, 50(3):504 – 507, 2006. 2.4
- [154] F. Yakuphanoglu. Electrical conductivity, Seebeck coefficient and optical properties of SnO₂ film deposited on {ITO} by dip coating . *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2):55 – 59, 2009. 5.3
- [155] M. Yoshida, T. Katsumata, und Y. Inaguma. High-pressure synthesis, crystal and electronic structures, and transport properties of a novel perovskite HgSnO₃. *Inorganic Chemistry*, 47(14):6296–6302, 2008. 2.4
- [156] D. L. Young, D. L. Williamson, und T. J. Coutts. Structural characterization of zinc stannate thin films. *Journal of Applied Physics*, 91(3):1464–1471, 2002. 2.4
- [157] Y. X. Zhao und I. L. Spain. X-ray diffraction data for graphite to 20 gpa. *Phys. Rev. B*, 40:993–997, Jul 1989. 4.3
- [158] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, und J. P. Biersack. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1818 – 1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis. 4.1.3

LITERATURVERZEICHNIS

- [159] J. M. Ziman. The localization of electrons in ordered and disordered systems
I. Percolation of classical particles. *Journal of Physics C: Solid State Physics*,
1(6):1532, 1968. 2.2.3

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Masterarbeit mit dem Thema

Magnetometrie nicht klassischer Leitungsmechanismen in amorphen Halbleitern mit Hilfe einzelner NV-Zentren

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, wobei ich alle wörtlichen und sinngemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Leipzig, den

Robert Staacke

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Jan Meijer für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe der Nukelaren Festkörperphysik und die Vergabe des Themas dieser Arbeit bedanken. Ein großer Dank gebührt meinem Betreuer Dr. Daniel Spemann für die Hilfe bei der Erstellung dieser Arbeit, die vielen Ratschläge und die Durchführung der PIXE-Messungen. Bei Peter Schlupp möchte ich mich für die Herstellung unzähliger ZTO-Schichten und die Durchführung der Van-der-Pauw-Messungen bedanken. Daniel Splith danke ich für die Unterstützung bei den Tieftemperatur-Messungen. Für die Hilfe bei der Photolithographie möchte ich mich bei Monika Hahn bedanken. Für die AFM-Messungen schulde ich ebenso Stefan Müller meinen Dank. Der gesamten Abteilung für Halbleiterphysik der Universität Leipzig möchte ich meinen Dank für die Nutzung ihrer Infrastruktur und Messgeräte aussprechen. Für die vielen Stunden im Optiklabor und die Hilfe bei meinen Fragen zur Quantenoptik und zu Mathematica danke ich Roger John. Für die Implantationen meiner Probe, die Hilfe an der Plasmakammer und dem Konfokalmikroskop sowie für die vielen Gespräche danke ich Jan Lehnert. Besonders möchte ich mich bei meiner Freundin Sarah für ihre Unterstützung und die vielen schönen gemeinsamen Momente bedanken. Abschließend möchte ich meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums danken, ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.