

Dissertation

Justus Daniel Christinck

Untersuchung von Farbzentren in Diamant und kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten für die Anwendung in der Radiometrie kleiner Photonenflüsse



https://doi.org/10.7795/110.20241008

# **Physikalisch-Technische Bundesanstalt**

Dissertationen PTB-Diss-7 Braunschweig, November 2024

Justus Daniel Christinck

# Untersuchung von Farbzentren in Diamant und kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten für die Anwendung in der Radiometrie kleiner Photonenflüsse

DOI 10.7795/110.20241008

ISSN 2941-1297 2941-1297 ISBN 978-3-944659-37-4

## **Empfohlene Zitierweise/recommended citation**

Christinck, J. D., 2024. Untersuchung von Farbzentren in Diamant und kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten für die Anwendung in der Radiometrie kleiner Photonenflüsse. Dissertation, Technische Universität Braunschweig. Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt. PTB-Bericht Diss-7. ISBN 978-3-944659-37-4. Verfügbar unter: https://doi.org/10.7795/110.20241008

Herausgeber: Physikalisch-Technische Bundesanstalt ISNI: 0000 0001 2186 1887

Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Bundesallee 100 38116 Braunschweig

Telefon: (05 31) 592-93 21 Telefax: (05 31) 592-92 92 www.ptb.de

### Untersuchung von Farbzentren in Diamant und kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten für die Anwendung in der Radiometrie kleiner Photonenflüsse

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

> zur Erlangung des Grades eines Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

> > genehmigte Dissertation

von Justus Daniel Christinck aus Braunschweig

Eingereicht am: Disputation am: 1. Referent: 2. Referent: 15. April 202420. August 2024Prof. Dr. Stefan KückProf. Dr. Andreas Hangleiter

Druckjahr: 2024

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig, Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik

> "Das Leben ist ein Hauch" Oscar Niemeyer (1907 - 2012)

# Kurzfassung

Für die Quantenradiometrie wird die Realisierung von effizienten Einzelphotonenquellen benötigt. Farbzentren in Diamanten und kolloidale Kern-Schale-Quantenpunkte stellen Kandidaten für stabile Einzelphotonenemission bei Raumtemperatur dar. Proben auf Basis dieser Emitter wurden im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung für die Quantenradiometrie untersucht.

Die spektrale Verteilung und die Einzelphotonengüte der Emission von NV-Zentren in Nanodiamanten und Kern-Schale-Quantenpunkten auf Basis von CdSe/CdS wurden gemessen. Diese Emitter wurden anschließend mittels Back-Focal-Plane-Imaging auf die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik ihrer Emission untersucht und damit die Orientierung der Emitter im Laborkoordinatensystem bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit einem analytischen Modell der winkelabhängigen Emission verglichen und dabei wurde eine gute Übereinstimmung von Modell und Experiment festgestellt. Anschließend wurden planare Probenkonfigurationen mit Antennenstrukturen und Spiegeln simuliert, um Parameterbereiche für diese Konfigurationen zu finden, in denen die Aufsammeleffizienz auf nahezu 100% steigen würde.

Weiterhin wurden GeV-Zentren und SnV-Zentren in Diamant metrologisch hinsichtlich der Einzelphotonenemission charakterisiert. In die Oberfläche des Diamanten mit den GeV-Zentren wurden Festkörper-Immersionslinsen mittels eines fokussierten Ionenstrahls geschnitten. Die Emission eines GeV-Zentrums unter einer Immersionslinse wurde untersucht. Durch die Lage der Nullphononenlinie der Emission bei 602,9nm und der Lebensdauer des angeregten Zustandes von  $(5,64\pm0,02)$ ns konnte der Nachweis für die Emission eines GeV-Zentrum erbracht werden. Es wurde eine Sättigungszählrate von  $(854\pm8)\cdot10^3 \text{ s}^{-1}$  und eine Einzelphotonengüte von  $g^{(2)}(\tau=0) = 0,13\pm0,01$  gefunden. Die Erhöhung der Zählrate durch die Immersionslinse lag damit bei einem Faktor von etwa 3 bis 4. Die Emission war über einen Zeitraum von mehr als 5h stabil bezüglich des Photonenflusses. Eine Analyse der Allan-Varianz ergab eine minimale Unsicherheit für eine Integrationszeit von 143,5s.

Die Systemeffizienz der Einzelphotonenquelle wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen bestimmt. Erstens wurden die Verluste in den einzelnen Stufen des Aufbaus von der Emission eines Photons bis zu dessen Detektion gemessen, berechnet oder, wenn nötig, geschätzt. So wurde eine Systemeffizienz von  $SE_{loss} = (1,36^{+0,74}_{-0,78})\%$  berechnet. Außerdem wurde die Systemeffizienz direkt als Detektionswahrscheinlichkeit pro Anregung des GeV-Zentrums gemessen und eine Übereinstimmung der Ergebnisse im Rahmen der Unsicherheiten durch die Berechnung des normalisierten Fehlers festgestellt.

Eine quantenradiometrische Anwendung der Einzelphotonenquelle wurde durch die relative Kalibrierung der Detektionseffizienzen zweier SPAD-Detektoren umgesetzt, wobei die Faseraustauschtechnik verwendet wurde. Durch die spektrale Einschränkung des detektierten Lichtes auf FWHM = 2,88 nm um die Nullphononenlinie wurde die Einzelphotonengüte auf  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.02^{+0.09}_{-0.02}$  erhöht. Es konnte eine relative Standardunsicherheit von 0,86% in der Kalibrierung erreicht werden und ein Vergleich mit der Standardmethode unter Ausnutzung von abgeschwächtem Laserlicht ergab einen normalisierten Fehler von  $E_n = 0.96$ , womit metrologische Äquivalenz nachgewiesen wurde.

## Abstract

For quantum radiometry, the realization of efficient single-photon sources is needed. Color centers in diamond and colloidal core-shell quantum dots are promising candidates for stable single-photon emission at room temperature. Samples based on these types of emitters were investigated in this work regarding their single-photon emission properties and their suitability for quantum radiometry.

The spectral distribution and the single-photon purity of the emission of NV-centers in nanodiamonds and core-shell quantum dots based on CdSe/CdS were characterized. Afterwards, back focal plane imaging was performed on the emission to measure the angular emission characteristics and determine the orientation of the emitters in the laboratory frame of reference. By comparing the results with an analytical modell of the emission an agreement was found. Finally, planar sample configurations with integration of antenna structures and mirrors were simulated with the aim to find parameters, which would lead to a collection efficiency of the emitted photons of nearly 100%.

GeV-centers and SnV-centers in diamond were studied regarding their single-photon emission. Solid immersion lenses were fabricated in the surface of the diamond, which contains the GeV-centers, by the focussed ion beam technique. The emission of a GeVcenter under a solid immersion lens was investigated. The emission was identified to stem from a GeV-center by the position of the zero-phonon line at 602,9 nm and the excited state lifetime of  $(5,64\pm0,02)$  ns. The saturation count rate was found to be  $(854\pm8)\cdot10^3 s^{-1}$  with a high single-photon purity of  $g^{(2)}(\tau=0) = 0,13\pm0,01$ . The enhancement of the emission due to the solid immersion lens was of a factor of 3 to 4. The emission was stable for more than 5h regarding the photon flux and an Allan variance analysis showed the lowest uncertainty at an integration time of 143,5s.

The system efficiency of the single-photon source was determined by two independent methods. First, the losses in the setup from emission to detection of a photon were measured, calculated or, if not possible otherwise, estimated. The resulting system efficiency was  $SE_{\text{loss}} = (1,36^{+0,74}_{-0,78})\%$ . Second, the system efficiency was directly determined by the photon detection probability per GeV-center excitation. The normalized error of the system efficiency determined by both methods was below 1, which proved the metrological equivalence.

The application of the single-photon source in quantum radiometry was conducted by a relative calibration of the detection efficiencies of two SPAD detectors using the fiber exchange technique. The spectral limitation of the detected light to FWHM = 2,88 nm around the zero-phonon line resulted in a single-photon purity of  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.02^{+0.09}_{-0.02}$ . A relative standard uncertainty of 0,86% for the calibration result was reached. A comparison with the calibration results using the standard method of attenuated laser light resulted in a normalized error of  $E_n = 0.96$ , proving metrological equivalence of the results.

# Liste der Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden in den nachfolgenden Artikeln veröffentlicht:

- J. Christinck, B. Rodiek, M. López, H. Hofer, H. Georgieva, S. Kück, "Characterization of the angular-dependent emission of nitrogen-vacancy centers in nanodiamond", Appl. Phys. B 126, 161 (2020)
- <u>J. Christinck</u>, B. Rodiek, M. López, H. Hofer, H. Georgieva, S. Götzinger, S. Kück, "Comparison of back focal plane imaging of nitrogen vacancy center in nanodiamand and core-shell CdSe/CdS quantum dots", J. Phys.: Conf. Ser. 2149, 012014 (2022)
- J. Christinck, F. Hirt, H. Hofer, Z. Liu, M. Etzkorn, T. Dunatov, M. Jakšić, J. Forneris, S. Kück, "Bright single-photon emission from a GeV center in diamond under a microfabricated solid immersion lens at room temperature", J. Appl. Phys. 133, 193102 (2023)
- J. Christinck, F. Hirt, H. Hofer, H. Georgieva, Z. Liu, M. Etzkorn, T. Dunatov, M. Jakšić, J. Forneris, S. Kück, "A germanium-vacancy center in diamond as single-photon source for radiometric application", J. Phys.: Conf. Ser. 2864, 012009 (2024)

Teile dieser Arbeit basieren auf Ergebnissen einer eigenen studentischen Arbeit:

 <u>J. Christinck</u>, "Einfluss von dielektrischen Grenzflächen auf die Abstrahlcharakteristik von NV-Zentren in Nanodiamant", Masterarbeit an der Technischen Universität Braunschweig (2019)

Weitere Publikationen:

- H. Georgieva, M. López, H. Hofer, <u>J. Christinck</u>, B. Rodiek, P. Schnauber, A. Kaganskiy, T. Heindel, S. Rodt, S. Reitzenstein, S. Kück, "Radiometric characterization of a triggered narrow-bandwidth single-photon source and its use for the calibration of silicon single-photon avalanche detectors", Metrologica 57, 5 (2020)
- F. Hirt, <u>J. Christinck</u>, H. Hofer, B. Rodiek, S. Kück, "Sample fabrication and metrological characterization of single-photon emitters based on nitrogen vacancy centers in nanodiamonds", Eng. Res. Express 3, 045038 (2021)
- S. Kück, M. López, H. Hofer, H. Georgieva, <u>J. Christinck</u>, B. Rodiek, G. Porrovecchio, M. Šmid, S. Götzinger, C. Becher, P. Fuchs, P. Lombardi, C. Toninelli, M. Trapuzzano, M. Colautti, G. Margheri, I. Degiovanni, P. Traina, S. Rodt, S. Reitzenstein, "Single photon sources for quantum radiometry: a brief review about the current state-of-the-art", Appl. Phys. B 128, 28 (2022)
- F. Hirt, <u>J. Christinck</u>, H. Hofer, S. Wolter, M. Stummvoll, A. Reutter, U. Schlickum, S. Kück, "The dibenzoterrylene-C60 composite structure as a possible new single-photon source growth and optical analysis", J. Phys.: Conf. Ser. 2864, 012008 (2024)

# Abkürzungsverzeichnis

NV-Zentrum	Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (NV a. d. Engl.: nitrogen-vacancy center)
SiV-Zentrum	Silizium-Fehlstellen-Zentrum (SiV a. d. Engl.: silicon-vacancy center)
GeV-Zentrum	Germanium-Fehlstellen-Zentrum (GeV a. d. Engl.: germanium-vacancy center)
SnV-Zentrum	Zinn-Fehlstellen-Zentrum (SnV a. d. Engl.: tin-vacancy center)
PbV-Zentrum	Blei-Fehlstellen-Zentrum (PbV a. d. Engl.: lead-vacancy center)
MgV-Zentrum	Magnesium-Fehlstellen-Zentrum (MgV a. d. Engl.: magnesium-vacancy center)
z.B.	zum Beispiel
SPAD	Einzelphotonen-Avalanche-Diode (a. d. Engl.: single-photon avalanche diode)
a.u.	willkürliche Einheiten (a. d. Engl.: arbritary units)
FWHM	Halbwertsbreite (a. d. Engl.: full width at half maximum)
SIL	Festkörper-Immersionslinse (a. d. Engl.: solid immersion lens)
IRF	Instrumente-Antwort-Funktion (a. d. Engl.: instrument response function)
ZPL	Null-Phononen-Übergang (a. d. Engl.: zero-photon line)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (a.d. Engl.: inductively coupled plasma)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (a.d. Engl.: chemical vapour deposition)
FIB	fokussierter Ionenstrahl (a.d. Engl.: focused ion beam)
SNSPD	engl.: superconducting nanowire single-photon detector
TES	engl.: transition edge sensor
OADEV	überlappende Allan-Deviation (a. d. Engl.: $\underline{o}$ verlapping $\underline{A}$ llan $\underline{dev}$ iation)
A/D-Wandler	Analog-zu-Digital-Wandler
HPHT	Hochdruck-Hochtemperatur (a.d. Engl.: high pressure high temperature)
ND	Nanodiamant

https://doi.org/10.7795/110.20241008

# Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	1
2	The	oretische Grundlagen	4
	2.1	Einzelphotonenquellen	4
		2.1.1 Photonenstatistik	5
		2.1.2 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung	6
		2.1.3 Ansätze für Zwei- und Drei-Niveau-Systeme	8
	2.2	Farbzentren in Diamant	9
		2.2.1 Optische Eigenschaften	9
		2.2.2 Manipulation der Lichtextraktion	.5
	2.3	Kolloidale Halbleiter-Quantenpunkte	.8
	2.4	Einzelphotonendetektion	9
		2.4.1 Einführung	9
		2.4.2 Kalibrierung der Detektionseffizienz	22
	2.5	Allan-Varianz	24
3	Ехр	erimentelle Aufbauten und Methoden 2	27
	3.1	Konfokales Mikroskop	27
	3.2	Weitfeld-Mikroskop & Back-Focal-Plane-Imaging	29
	3.3	Spektrometer	29
	3.4	Hanbury Brown-Twiss-Interferometer	30
		3.4.1 Aufbau	30
		3.4.2 Untersuchung der Einzelphotonengüte	31
		3.4.3 Charakterisierung des Timing-Jitters	33
	3.5	Weitere Messmethoden	\$4
		3.5.1 Lebensdauermessungen	\$4
		3.5.2 Sättigungsmessungen	36
		3.5.3 Polarisationsabhängige Absorption	8
4	Win	kelabhängige Abstrahlung von Einzelphotonenemittern in Nanopartikeln 3	9
	4.1	Modell der winkelabhängigen Emission	\$9
		4.1.1 Lukosz' Modell eines Dipols nahe einer dielektrischen Grenzfläche . 3	\$9
		4.1.2 Erweiterung des Modells auf Emitter in Nanopartikeln 4	1
		4.1.3 Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen 4	4
	4.2	Messaufbau – Konfiguration für Nanopartikel	15
	4.3	NV-Zentren in Nanodiamant	6
		4.3.1 Charakterisierung eines NV-Zentrums im Konfokal-Mikroskop 4	6
		4.3.2 Winkelabhängige Abstrahlung und Orientierung des NV-Zentrums 4	9
	4.4	Kolloidale Kern-Schale-Quantenpunkte	60
		4.4.1 Charakterisierung der Probe	<b>j</b> 1
		4.4.2 Winkelabhängige Abstrahlung und Bestimmung der Orientierung . 5	53
	4.5	Simulationen zur optimierten Probenkonfiguration 5	53
		4.5.1 Modell eines Emitters im planaren Schichtsystem	<b>j</b> 4

	8.3	Vergleich der Ergebnisse mit der Standardmethode	97
	$\frac{8.1}{8.2}$	Messergebnisse der Kalibrierung mit der Einzelphotonenquelle	$\frac{94}{95}$
8		ntenradiometrische Anwendung der Einzelphotonenquelle	<b>94</b>
•	,. <u>.</u>		
	7.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	- 09 - 93
	7.2 7.2	Direkte Messung der Systemeffizienz	87
	7.1	Bestimmung der Systemeffizienz aus den Verlusten des Messaufbaus	87
7	Effiz	zienz der Einzelphotonenquelle	87
	010	mersionslinse	85
	6.5	lyse der Einzelphotonengüte	82
	6.4	Zweidimensionale Filtrierung der Detektionsereignisse zur zeitlichen Ana-	
	6.2	Germanium-Fehlstellenzentren unter einer Festkörper-Immersionslinse	75
	0.1 6.2	Herstellung von Festkorper-Immersionslinsen in der Diamantoberfläche Messaufbau – Optimierung und Charakterisierung	71
6	Ein	Einzelphotonenemitter unter einer Festkörper-Immersionslinse	71
	3.4	mant	70
	5.4	5.3.2 Optische Charakterisierung	67
		5.3.1 Herstellung der Probe	67
	5.3	Untersuchung von Germanium-Fehlstellen-Zentren	67
		5.2.2 Optische Charakterisierung	64
	5.2	Untersuchung von Zinn-Fehlstellen-Zentren	- 63 - 63
	5.1	Messaufbau – Konfiguration für Bulk-Diamant	62
5	Neu	artige Farbzentren in Diamant	62
	4.6	Zusammenfassung der Untersuchungen zur winkelabhängigen Emission	61
		4.5.2 Probenkonfigurationen mit hoher Aufsammeleffzienz	97

https://doi.org/10.7795/110.20241008

# 1 Einleitung

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts untersuchte Max Planck die Schwarzkörperstrahlung und stellte die "Quantenhypothese" auf, die besagt, dass das elektromagnetische Feld nur in diskreten Größen Energie mit Materie austauschen könne [1, 2]. Diese Vermutung konnte durch Albert Einstein bestätigt werden [3], der mit der Entdeckung des photoelektrischen Effektes den Teilchencharakter des Lichtes nachwies. Ein einzelnes solches Lichtteilchen oder Lichtquant wird in Anlehnung an das altgriechische Wort "phös" für Licht als Photon bezeichnet. Ein Photon besitzt sowohl Eigenschaften klassischer Teilchen als auch Eigenschaften klassischer Wellen [4]. Dieser Welle-Teilchen-Dualismus wird als Basis für die erste Quantenrevolution angesehen [4]. Viele heute alltägliche Technologien wie Transistoren, integrierte Schaltkreise, Laser oder Solarzellen basieren letztlich auf dieser Erkenntnis und die moderne Gesellschaft des Informationszeitalters wäre ohne sie undenkbar [5].

Allerdings ist das 21. Jahrhundert geprägt von einer neuen, zweiten Quantenrevolution [2, 4], welche sich fundamental von der ersten Quantenrevolution unterscheidet. Es ist nun nicht mehr nur möglich, die Prinzipien der Quantenmechanik anzuwenden, um vorhandene Phänomene zu verstehen und technologisch auszunutzen, wie es in der ersten Quantenrevolution geschehen ist. In der zweiten Quantenrevolution werden quantenmechanische Zustände selbst erschaffen und technologisch verwendet [4]. Ein Beispiel hierfür ist die Erzeugung künstlicher Atome, also elektronischer Zustände in der Bandlücke eines anderen Materials. Mit ihnen ist es möglich, Photonen mit gewünschten Quantenzuständen zu erzeugen und in einem zukünftigen Quanteninternet zu verteilen oder die Quantenzustände zu speichern [6–9]. Ein solches Quanteninternet ist das erklärte langfristige Ziel der Europäischen Union [9], denn es würde eine Vielzahl neuer Technologien ermöglichen, zum Beispiel eine durch quantenmechanische Prinzipien gesicherte (Quanten-)Kommunikation, verteiltes Quantencomputing oder Quantensensing.

Ein bedeutender Baustein für die Technologien der zweiten Quantenrevolution und für ein Quanteninternet sind Einzelphotonenquellen, beispielsweise auf Basis von Farbzentren in Diamant oder Halbleiter-Quantenpunkten [9]. Die zugrundeliegende Metrologie von Einzelphotonenquellen und -detektoren muss mit den enormen technologischen Sprüngen in den Quantentechnologien Schritt halten, um eine hohe Genauigkeit und metrologische Rückführbarkeit der Quantenexperimente und Quantentechnologien zu gewährleisten [5]. Das bedeutet etwa, dass kalibrierte Detektoren zur Verfügung stehen müssen, die in der Lage sind, die einzelnen Photonen in den Quantenexperimenten zu vermessen.

Die Radiometrie kleiner Photonenflüsse (oder Quantenradiometrie) widmet sich der Kalibrierung von optischen Leistungsmessgeräten in dem Leistungsbereich einzelner Photonen [5, 10]. Üblicherweise werden für die Vermessung von Einzelphotonenquellen SPAD-Detektoren verwendet, welche keine Photonenzahlauflösung ermöglichen und nach einem Detektionsereignis eine gewissen Totzeit besitzen, in der sie kein Photon detektieren können [5, 10]. Die voneinander Abstand haltenden Photonen einer Einzelphotonenquelle würden im Idealfall stets einzeln auf den SPAD-Detektor eintreffen. Die übliche Methode zur Kalibrierung der Detektionseffizienz von SPAD-Detektoren mittels abgeschwächtem Laserlicht [11, 12] kann durch die dem Laserlicht zugrunde liegende Photonenstatistik niemals sicherstellen, dass Photonen einzeln und Abstand-haltend am Detektor eintreffen. Einzelphotonenquellen besitzen daher einen inhärenten Vorteil. So konnte gezeigt werden, dass sie durch ihre Photonenstatistik dem abgeschwächten Laserlicht bei der Kalibrierung der Detektionseffizienz von SPAD-Detektoren überlegen sind [5, 10].

Einzelphotonenquellen ermöglichen auch die Realisierung radiometrischer Größen durch das Zählen von Photonen [5, 13]. Die SI-Basiseinheit der Lichtstärke, die Candela, ließe sich so als eine "Quanten-Candela" realisieren [10, 14, 15]. Einzelphotonenquellen könnten auch als radiometrische Standardquellen Anwendung finden [10]. Die Strahlungsleistung  $\Phi$  einer Quelle von Photonen der Wellenlänge  $\lambda$  mit der Wiederholfrequenz f beträgt [10]

$$\Phi = f \cdot \frac{hc}{\lambda},\tag{1.1}$$

wobei die Planck-Konstante h und die Lichtgeschwindigkeit c als Naturkonstanten keine Unsicherheit besitzen. Daher tragen nur die Wellenlänge der Photonen  $\lambda$  und die Wiederholfrequenz der Quelle f zur Gesamtunsicherheit bei, welche um Größenordnungen unterhalb der typischen Unsicherheit bei der Messung der Strahlungsleistung mittels des kryogenen Radiometers liegen könnte [10]. Die Erforschung von Einzelphotonenquellen für die Quantenradiometrie ist demnach von hoher Bedeutung.

Verschiedene Materialgruppen mit ihnen eigenen Vorteilen und Nachteilen kommen zur Realisierung von Einzelphotonenquellen infrage. Dies sind beispielsweise Farbzentren in Diamant [16, 17], Halbleiter-Quantenpunkte [18–20] oder einzelne organische Moleküle [21, 22]. Diese Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung von Einzelphotonenquellen auf Basis von Farbzentren in Diamant und kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten, welche im sichtbaren Spektralbereich emittieren. Während Halbleiter-Quantenpunkte, etwa auf Basis von InGaAs, eine Emission mit großer Helligkeit und hoher Einzelphotonengüte ermöglichen [23], sind sie dennoch auf die Operation im Bereich kryogener Temperaturen beschränkt. Einzelphotonenquellen auf Basis von Farbzentren in Diamant emittieren dagegen auch bei Raumtemperatur stabil und besitzen durch die Einbettung in Diamant eine enorme Resistenz gegen Umwelteinflüsse. Auch kolloidale Kern-Schale Quantenpunkte ermöglichen eine Emission im sichtbaren Spektralbereich und bei Raumtemperatur. Diese beiden Typen von Emittern werden im Rahmen dieser Arbeit für ihren Einsatz in der Radiometrie kleiner Photonenströme untersucht. Dafür gibt es zwei Stoßrichtungen, die im Folgenden erläutert werden.

Erstens werden Emitter in Nanopartikeln, konkret NV-Zentren in Nanodiamanten und kolloidale Kern-Schale-Quantenpunkte auf Basis von CdSe/CdS, hinsichtlich ihrer Einzelphotonenemission in einem konfokalen Mikroskop-Aufbau grundlegend metrologisch charakterisiert und anschließend die winkelabhängige Abstrahlung ihrer Emission untersucht (Kapitel 4). Dies hat zum Ziel, die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen zu bestimmen, mit theoretischen Ansätzen zu vergleichen und mögliche Wege zur Steigerung der Aufsammeleffizienz aufzuzeigen.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung neuartiger, künstlich hergestellter Farbzentren in Diamant auf Basis von Elementen der vierten Hauptgruppe. Die Einzelphotonenemission von Farbzentren auf Basis von Germanium (GeV-Zentren) und Zinn (SnV-Zentren) wurde erst vor wenigen Jahren entdeckt [24, 25]. Nach der metrologischen Charakterisierung der Einzelphotonenemission von Proben mit diesen Emittern (Kapitel 5) werden photonische Strukturen in der Oberfläche des GeV-Diamanten erzeugt und die Verbesserung der Emission, insbesondere hinsichtlich der Zählrate der Photonen durch die verbesserte Ankopplung des Farbzentrums an den Detektionspfad, untersucht (Kapitel 6). Weiterhin wird die Effizienz der Einzelphotonenquelle insgesamt untersucht (Kapitel 7) und diese zur relativen Kalibrierung der Detektionseffizienz zweier SPAD-Detektoren verwendet (Kapitel 8).

# 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst Einzelphotonenquellen im Allgemeinen beziehungsweise ihre Charakterisierung mittels der Photonenstatistik vorgestellt. Anschließend wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Emitter innerhalb einer Einzelphotonenquelle eingegangen, welche hauptsächlich Farbzentren in Diamant, aber auch kolloidale Kern-Schale-Quantenpunkte sind. Die Funktionsweise von Einzelphotonendetektoren und deren Rolle in der Quantenradiometrie werden im Anschluss erläutert. Abschließend wird noch die Allan-Varianz als Hilfsmittel zur Bestimmung einer Integrationszeit minimaler Varianz vorgestellt.

## 2.1 Einzelphotonenquellen





Bei der Erzeugung von einzelnen Photonen "on-demand" wird ein Quantenemitter verwendet, welcher als ein elektronisches Zwei-Niveau-System beschrieben werden kann, das in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron vom Grundzustand in den angeregten Zustand überführt. Nach einer gewissen Zeit relaxiert das Elektron in den Grundzustand zurück und sendet dabei ein neues Photon aus. Das absorbierte und ausgesandte Photon müssen nicht zwangsläufig die gleiche Energie haben. Dies ist der Fall, wenn über Absorption oder Erzeugung eines Phonons eine Quelle oder Senke für die Energiedifferenz zur Verfügung steht. Ein solches Zwei-Niveau-System stellt die simpelste Form einer sogenannten deterministischen Einzelphotonenquelle dar. Bei ihnen werden die einzelnen Photonen "on-demand" erzeugt, also zu einem gewählten Zeitpunkt durch Anregen eines Quantenemitters mittels eines Lasers. Im Gegensatz dazu werden bei probabilistischen Einzelphotonenquellen Photonen zufällig erzeugt [5], etwa durch Prozesse wie die parametrische Fluoreszenz oder Vier-Wellen-Mischen [26, 27]. In dieser Arbeit werden ausschließlich deterministische Einzelphotonenquellen behandelt, da eine Anforderung an eine ideale Einzelphotonenquelle ist, dass "on-demand" ein Photon emittiert wird. Dies ist bei einer probabilistischen Einzelphotonenquelle, beispielsweise auf Basis von parametrischer Fluoreszenz, nicht erreichbar.

Die Wiederholungsrate einer idealen Einzelphotonenquelle sollte möglichst hoch sein [26], was im Umkehrschluss einer geringen Lebensdauer des angeregten Zustandes entspricht [28, 29]. Die Photonen sollten ununterscheidbar, also insbesondere von gleicher Energie sein [26, 30]. Außerdem emittiert die ideale Einzelphotonenquelle exakt ein Photon pro Zeitintervall [5, 31, 32]. Das schließt einerseits Multi-Photonen-Emission aus, stellt aber auch die Bedingung, dass es kein leeres Zeitintervall geben darf. Die ideale Einzelphotonenquelle besitzt somit eine Effizienz von 100%. Weiterhin sollte eine ideale Einzelphotonenquelle stabil sein und nicht ausbleichen [30, 33].

In der Realität zeigt eine Einzelphotonenquelle gewisse Imperfektionen, wie etwa eine endliche spektrale Verteilung der Photonen [30] und eine endliche Effizienz [34, 35], hervorgerufen durch Verluste innerhalb der Einzelphotonenquelle. Auch gewisse Rahmenbedingungen, etwa die notwendige Temperatur zum Betrieb einer Einzelphotonenquelle [26], spielen für reale Anwendungen eine gewichtige Rolle. Zur Beurteilung der "Performance" einer realen Einzelphotonenquelle existieren unterschiedliche Methoden. Die direkte [36, 37] oder indirekte [38] Untersuchung der Photonenstatistik der emittierten Photonen nimmt dabei eine zentrale Rolle ein, sodass wir nun auf diese eingehen werden.

#### 2.1.1 Photonenstatistik

Die durchschnittliche Anzahl an Photonen, die pro Zeiteinheit auf einen Detektor treffen, wird von der Intensität eines Lichtstrahls bestimmt. Bei einer konkreten Messung aber fluktuiert die Anzahl der Photonen in einem kleinen Zeitintervall von Messpunkt zu Messpunkt. Die zeitlichen Fluktuationen werden durch die Photonenstatistik beschrieben [31], welche Lichtquellen in drei verschiedene Kategorien unterteilt: a) thermische Lichtquellen, b) kohärente Lichtquellen und c) nichtklassische Lichtquellen. Betrachten wir im Folgenden zunächst kohärentes Licht. Ein kohärenter Lichtstrahl kann durch eine einzige Welle mit Frequenz, Phase und Amplitude beschrieben werden [31]. Er besitzt demnach eine konstante Intensität. Die Wahrscheinlichkeit, P(n) in einem hinreichend kleinen Zeitintervall n Photonen zu finden, kann mittels der durchschnittlichen Anzahl Photonen pro Zeitintervall  $\bar{n}$  ausgedrückt werden: [31]

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp\left(-\bar{n}\right). \tag{2.1}$$

Diese Verteilungsfunktion wird auch Poisson-Verteilung genannt. Für sie gilt die Standardabweichung  $\Delta n = \sqrt{\bar{n}}$ . Ein Beispiel für eine solche kohärente Lichtquelle ist der Laser, dessen Photonen-Statistik durch die Poisson-Verteilung beschrieben wird [31].

Verteilungen, für die  $\Delta n < \sqrt{n}$  gilt, werden als Sub-Poisson-Statistik und solche, für die  $\Delta n > \sqrt{n}$  gilt, als Super-Poisson-Statistik bezeichnet [31]. Eine thermische Lichtquelle, die klassische Fluktuationen der Intensität zeigt, hat eine höhere Standardabweichung  $\Delta n$  als eine kohärente Lichtquelle und folgt demnach einer Super-Poisson-Statistik. Eine solche Quelle wäre etwa ein Schwarzkörperstrahler [31]. Im Gegensatz zu der Beschreibung der kohärenten Lichtquelle über eine einzige Welle entsteht der Photonenstrom einer thermischen Quelle durch viele unabhängige Emitter.

Die dritte Art Lichtquelle ist die nicht-klassische Lichtquelle. Diese folgt einer Sub-Poisson-Statistik und besitzt kein klassisches Pendant. Die kohärente Lichtquelle ist bereits die, welche keinerlei klassische Intensitätsfluktuationen zeigt. Demnach kann im klassischen Verständnis keine Lichtquelle eine geringere Standardabweichung der Verteilungsfunktion haben [31]. Damit ist der Name "nicht-klassisch" der Lichtquelle begründet und im Folgenden werden wir sehen, dass die Beobachtung einer Sub-Poisson-Statistik der Nachweis für die quantenmechanische Natur des Lichts ist [31].

Man stelle sich eine Lichtquelle vor, die in einem zeitlichen Abstand T jeweils exakt ein Photon emittiert, was der obigen Definition einer idealen Einzelphotonenquelle bereits recht nahekommt. Vermisst man nun die Verteilungsfunktion dieser Lichtquelle je Zeitintervall T, ergibt sich immer exakt das eine Photon pro Zeitintervall und die Standardabweichung der Verteilungsfunktion ist  $\Delta n = 0$ . Diese Art von Zustand ohne Varianz wird als Fock-Zustand n = 1 bezeichnet.

Eine ideale Einzelphotonenquelle hat demnach die Eigenschaften  $\bar{n} = 1$  und  $\Delta n = 0$ , entspricht also dem Fock-Zustand n = 1 und ist daher eine nicht-klassische Lichtquelle [39]. Die Detektion eines solchen Photonenstroms [31] und die direkte Messung der Photonenstatistik sind mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, mit denen wir uns in Abschnitt 2.4 beschäftigen werden. Zunächst ist im Folgenden die Frage zu klären, welche Mittel neben der Vermessung der Photonenstatistik zur Verfügung stehen, um einen nicht-klassischen Zustand zu detektieren.

#### 2.1.2 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

Zur Unterscheidung einer klassischen und einer nicht-klassischen Lichtquelle kann die 1963 von Roy Glauber [40] eingeführte Kohärenzfunktion zweiter Ordnung  $G^{(2)}(\tau)$  verwendet werden [41]. Ihre normierte Form, die im Allgemeinen als Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  bezeichnet wird, lautet für eine Lichtquelle mit der Intensität I(t) [31, 42]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle}.$$
(2.2)

Sie ist ebenfalls unter dem Namen Intensitätskorrelationsfunktion bekannt [39, 43, 44]. Angenommen, die Intensität der Lichtquelle sei konstant über große Zeitintervalle, dann gilt  $\langle I(t) \rangle = \langle I(t+\tau) \rangle$  und damit [31, 39, 43, 44]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}.$$
(2.3)

Für klassisches Licht kann gezeigt werden, dass bei  $\tau = 0$  [31, 45]

$$g^{(2)}(\tau=0) = \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \ge 1$$
 (2.4)

aufgrund der Cauchy-Schwarzschen-Ungleichung gilt. Außerdem ist [31, 46]

$$g^{(2)}(\tau) \le g^{(2)}(\tau=0).$$
 (2.5)

Man betrachte eine kohärente Lichtquelle der zeitunabhängigen Intensität  $I_0$ , für die sich zeigen lässt, dass [31]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{I_0^2}{I_0^2} = 1.$$
(2.6)

Eine kohärente Lichtquelle kann demnach nie einen Wert  $g^{(2)}(\tau) \leq 1$  liefern.

Betrachten wir im Folgenden nicht die Intensität einer Lichtquelle, sondern die quantenmechanische Natur des Lichts in Form von Photonen. Die Photonen einer thermischen Lichtquelle zeigen sogenanntes "Bunching" was bedeutet, dass die Photonen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit haben, gehäuft aufzutreten. Dementsprechend existiert eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zwei Photonen zum gleichen Zeitpunkt zu detektieren und so kann gezeigt werden, dass [39]

$$g^{(2)}(\tau = 0) = 2. \tag{2.7}$$

Auch eine thermische Lichtquelle kann keinen Wert  $g^{(2)}(\tau) \leq 1$  erreichen. Zuletzt betrachten wir die nicht-klassische Lichtquelle.

In dem Hanbury Brown-Twiss-Experiment [47] wird ein Photonenstrom an einem 50:50 Strahlteiler geteilt und jeder Teilstrom auf einen eigenen Detektor gelenkt, von denen die Detektionsereignisse jeweils an einen Korrelator weitergeleitet werden (siehe Abbildung 3.4) [31]. Die Anzahl der Detektionsereignisse ist proportional zur Intensität des Lichtes, sodass Gleichung 2.3 unter Zuhilfenahme der Anzahl der Detektionsereignisse von Photonen  $n_{1,2}$  auf den Detektoren 1 und 2 dargestellt werden kann als [31]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n_1(t) n_2(t+\tau) \rangle}{\langle n_1(t) \rangle \langle n_2(t+\tau) \rangle}.$$
(2.8)

Das normierte Histogramm, welches im Hanbury Brown-Twiss-Experiment vermessen wird, entspricht genau der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, denn beide stellen die bedingte Wahrscheinlichkeit dar, ein Photon zur Zeit  $t + \tau$  an Detektor 2 zu detektieren, wenn zur Zeit t ein Photon am Detektor 1 detektiert worden ist.

Stellen wir uns folgendes Szenario vor: Eine ideale Einzelphotonenquelle, deren Photonen einen Abstand zueinander einhalten ("Anti-Bunching"), emittiert in ein Hanbury Brown-Twiss-Interferometer. Da die Photonen am Strahlteiler zu jeweils 50% Wahrscheinlichkeit einen der beiden Wege nehmen, kann kein Detektionsereignis auf Detektor 2 auftreten, wenn das Photon gerade den Weg zum Detektor 1 genommen hat und dort detektiert wird. Damit ergeben sich keine Events für  $\tau = 0$  [31]. In diesem Fall gilt dann also

$$g^{(2)}(\tau = 0) = 0. (2.9)$$

Allgemein gilt für den Fock-Zustand  $\bar{n} = n$  [45, 46]

$$g^{(2)}(\tau=0) = 1 - \frac{1}{n}.$$
 (2.10)

Für den Fock-Zustand n = 2 ergibt sich somit  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0,5$ , was praktisch als Obergrenze für den Nachweis von Einzelphotonenemission angesehen wird [24, 28, 29, 41, 45]. Oberhalb von  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0,5$  stammt die Emission sicher von mindestens zwei Emittern. Bei einer genaueren Betrachtung kann man feststellen, dass zwei unterschiedlich helle Emitter auch eine gemeinsame  $g^{(2)}(\tau = 0) < 0,5$  erreichen können. Daher gilt es, einen möglichst niedrigen Wert für  $g^{(2)}(\tau = 0)$  zu erreichen. Im nächsten Abschnitt beschäftigen wir uns mit dem konkreten Verlauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, der für ein reales System zu erwarten ist.



Abbildung 2.2: (a) Schema eines Quantenemitters als Drei-Niveau-System, wobei die Übergänge 2→3 und 3→1 als nicht-strahlend angenommen werden. (b) Verlauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für alle drei Typen von Lichtquellen. Für nicht-klassisches Licht wird zusätzlich zwischen einem reinen Quantenemitter mit einem Zwei-Niveau-System und einem Drei-Niveau-System unterschieden.

#### 2.1.3 Ansätze für Zwei- und Drei-Niveau-Systeme

Man betrachte die Ratengleichungen eines durch einen Laser getriebenen Zwei-Niveau-Systems eines Quantenemitters mit der Pumprate  $k_{12}$  und der Fluoreszenzrate  $k_{21}$ . Diese werden als unabhängig angenommen. Nur bei resonanter Anregung, die wir nicht annehmen, bestände Kohärenz zwischen Anregung und Fluoreszenz [46]. Mit den Wahrscheinlichkeiten  $\rho_{1,2}$ , das System im Zustand 1 oder 2 zu finden, ergeben sich die Ratengleichungen [46]

$$\dot{\rho_1} = -k_{12}\rho_1 + k_{21}\rho_2 \tag{2.11}$$

$$\dot{\rho_2} = k_{12}\rho_1 - k_{21}\rho_2. \tag{2.12}$$

Für den Gleichgewichtszustand  $\dot{\rho_1} = \dot{\rho_2} = 0$  resultiert die Lösung [46]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_2}\right).$$
 (2.13)

Ebenso kann für ein Drei-Niveau-System, also ein System, das um einen dritten Seitenzustand erweitert wird (siehe Abbildung 2.2 (a)), als Lösung für die Ratengleichungen die folgende Gleichung aufgestellt werden [16, 48]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c_2 \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_2}\right) + c_3 \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_3}\right).$$
(2.14)

Dabei sind die  $\tau_{2,3}$  je ein Maß für die charakteristische Zeit in den jeweiligen Zuständen, was im Grenzfall von beliebig kleiner Anregung der natürlichen Lebensdauer des Zustandes entspricht [49–51].

In Abbildung 2.2 (b) sind beispielhaft Verläufe der Korrelationsfunktion für ein Zwei-Niveau-System und ein Drei-Niveau-System und zum Vergleich dazu auch für kohärentes Licht und thermisches Licht zu sehen. Die dafür verwendeten Parameter sind beispielhaft ausgewählt worden mit  $c_2 = -1,5, c_3 = 0,5, \tau_2 = 5$ ns und  $\tau_3 = 20$ ns. Die Kohärenzzeit für das thermische Licht beträgt 40ns. Sowohl für das Zwei-Niveau-System, als auch für das Drei-Niveau-System ist  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$ , allerdings steigt die Kurve für das Drei-Niveau-System anschließend über 1 an, bevor sie wieder auf 1 zurückfällt. Interpretiert werden kann dies als eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen in einem Abstand von etwa 2ns bis 50ns zueinanderzufinden, da sich das System zwischen zwei Emissionsprozessen regelmäßig im Zustand 3 mit dessen charakteristischer Lebensdauer befindet. Die obige Betrachtung bezieht sich auf ein System unter Anregung durch eine kohärente Quelle mit zeitunabhängiger Intensität. In der Praxis werden häufig gepulste Laser verwendet, was zu einem vollkommen unterschiedlichen Aussehen der gemessenen Korrelationsfunktion zweiter Ordnung führt. Die Messkurve lässt sich in diesem Fall über eine Summe von Laplace-Funktionen beschreiben, was in Abschnitt 3.4.2 näher beschrieben wird. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung stellt das entscheidende Mittel dar, um die Einzelphotonengüte der Emission einer Einzelphotonenquelle zu beurteilen. Im anschließenden Abschnitt beschäftigen wir uns mit der Frage, welche Quantenemitter für die Nutzung in einer Einzelphotonenquelle in dieser Arbeit untersucht worden sind und weshalb die Unterscheidung von Zwei-Niveau-System und Drei-Niveau-System in diesem Abschnitt relevant war.

## 2.2 Farbzentren in Diamant

Der folgende Abschnitt behandelt Farbzentren in Diamant als mögliche Quantenemitter innerhalb einer Einzelphotonenquelle. Zunächst werden wir auf die physikalischoptischen Eigenschaften des Diamanten eingehen, Farbzentren allgemein einführen und uns dann die wesentlichen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Farbzentren widmen, dem NV-Zentrum, dem GeV-Zentrum und dem SnV-Zentrum. Zuletzt werden die Unterschiede von Bulk-Diamant und Nanodiamant erläutert und Möglichkeiten zu Erhöhung der Lichtextraktion diskutiert.

## 2.2.1 Optische Eigenschaften

Es existieren eine Reihe von Materialklassen, auf deren Basis Quantenemitter für quantenoptische Anwendungen untersucht werden. Dies sind etwa Halbleiter-Quantenpunkte [18–20], Moleküle [21, 22, 52], 2D-Materialien [53, 54] und Kristalle wie Silizium-Carbid [55, 56], hexagonales Bornitrid [57, 58] oder Diamant [16, 59–61].

Welche Materialklasse für eine konkrete Anwendung am besten geeignet ist, hängt von den Anforderungen ab, die zu erfüllen sind. In dieser Arbeit werden ausschließlich Quantenemitter untersucht, deren Nutzung keine Temperaturen < 300K erfordert. Dies hat den Vorteil, dass keine komplizierte Kryotechnik notwendig ist. Diamant ist das womöglich am besten untersuchte Host-Material für Raumtemperatur-Einzelphotonenquellen und besitzt mit einer Bandlücke von 5,5 eV und einer Transparenz vom ultravioletten bis in den infraroten Bereich die Möglichkeit, elektronische Zustände in Form von Farbzentren in einem weiten Wellenlängen-Bereich zu ermöglichen [33, 62, 63]. Farbzentren bestehen aus Punktedefekten im Diamantgitter, bei denen Substitutionsatome allein, in Kombination miteinander oder zusammen mit Gitterdefekten neue elektronische Zustände in der Bandlücke erzeugen.



Abbildung 2.3: Die Bandlücke des Diamanten und ein Farbzentrum in Form zusätzlicher elektronischer Zustände innerhalb dieser (Abbildung nach [45]).

Durch seine Härte ist Diamant außerdem extrem stabil gegenüber mechanischen Einwirkungen [64]. Seine Raman-Linie erster Ordnung liegt bei  $1332 \,\mathrm{cm}^{-1}$  [65]. Die zweite Raman-Ordnung befindet sich im Bereich von etwa  $2100 \,\mathrm{cm}^{-1}$  bis  $2700 \,\mathrm{cm}^{-1}$  [66]. Der Brechungsindex des Diamanten liegt im sichtbaren Bereich zwischen 2,40 und 2,45 [62]. Einerseits ergeben sich dadurch Möglichkeiten zur Nutzung von Diamant als Waveguide [67], andererseits ergibt dies für Photonen auch erhebliche Schwierigkeiten, den Diamanten zu verlassen, da an der Oberfläche des Diamanten ein starker Unterschied der Brechungsindizes herrscht [45, 68]. In einem typischen experimentellen Aufbau mit einer Diamant-Luft-Grenzfläche ist es lediglich möglich  $\approx 4.3\%$  der emittierten Photonen einzusammeln [35]. Das liegt insbesondere daran, dass bei isotroper Emission nur  $\approx 8.5\%$  der Photonen den Diamanten überhaupt verlassen können [69]. Diese Betrachtung gilt allerdings ausschließlich für Bulk-Diamanten, also Diamanten mit einer Größe oberhalb der Wellenlänge der Emission. Für sogenannte Nanodiamanten, typischerweise in der Größenordnung zwischen 5nm und 100nm [29, 61, 70–76], ändert sich der effektive Brechungsindex aufgrund der Nähe zum umgebenden Material und damit auch die Lebensdauer des angeregten Zustandes eines Emitters [50, 77]. Durch die Nähe der Emitter zur Oberfläche und der damit verbundenen Oberflächeneffekten können sich die optischen Eigenschaften eines Emitters verändern [78]. Durch Nutzung von Nanodiamanten ist es daher möglich, die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen auf 80%zu erhöhen, indem sie in die Nähe einer dielektrischen Grenzfläche platziert werden [70, 79]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Proben mit Nanopartikel-basierten Emittern wie Nanodiamanten mit NV-Zentren, aber auch Bulk-Diamanten mit anderen Farbzentren untersucht. Für diese stellt sich die Frage, wie die Ausbeute der emittierten Photonen erhöht werden kann, welcher wir unser im nächsten Abschnitt widmen. Zunächst gehen wir auf die in dieser Arbeit konkret untersuchten Farbzentren im Diamanten ein.



Abbildung 2.4: Das NV-Zentrum im Diamantgitter (a), bestehend aus einem Stickstoffatom auf einem Gitterplatz und einer Fehlstelle und das GeV-Zentrum (b), bestehend aus einem Germaniumatom auf einem Zwischengitterplatz zwischen zwei Fehlstellen.

#### **NV-Zentrum**

Das am häufigsten für quantenoptische Experimente untersuchte Farbzentrum im Diamant ist das NV-Zentrum. Es besteht aus einem Stickstoffatom auf einem Gitterplatz und einer Fehlstelle auf einem benachbarten Gitterplatz [16, 44, 64], wie in Abbildung 2.4 (a) dargestellt. Stickstoff ist ein häufig vertretenes Substitutionsatom im Diamanten, so beinhalten etwa Diamanten vom Typ 1b Stickstoff in vorwiegend isolierten Substitutionen [16]. Mittels des CVD-Verfahrens können Diamanten mit Substitutionsatomen auch präzise künstlich hergestellt werden [80]. Durch ein Annealing bei Temperaturen ab 600°C [44] werden die Atome im Diamantgitter mobil und Stickstoffatome "fangen" Fehlstellen ein, sodass sich ein energetisch günstigeres NV-Zentrum formiert.

Das NV-Zentrum besitzt zwei Ladungszustände: NV<sup>0</sup> und NV<sup>-</sup> [81]. Stickstoff besitzt ein Elektron mehr als Kohlenstoff in seiner äußersten Schale, sodass durch die benachbarte Fehlstelle zwei Elektronen keinen Bindungspartner haben. Den drei weiteren Nachbar-Kohlenstoffatomen der Fehlstelle fehlt ebenfalls jeweils ein Bindungspartner und so stehen für das neutral geladene NV-Zentrum fünf Elektronen zu Verfügung. Die ZPL-Emission des NV<sup>0</sup>-Zentrums liegt bei 575nm [81]. Sobald das NV<sup>0</sup>-Zentrum ein weiteres Elektron aus der Umgebung einfängt, ist es einfach negativ geladen und wird damit als NV<sup>-</sup>-Zentrum bezeichnet, was wir im Folgenden stets mit NV-Zentrum abkürzen werden, denn der einfach negativ geladene Zustand ist der in dieser Arbeit untersuchte und am häufigsten auftretende Ladungszustand. Seine ZPL-Emission liegt bei 637 nm [16, 50, 82], was eine Unterscheidung durch Analyse der spektralen Verteilung der Emission sehr einfach macht. Durch die starke Elektronen-Phononen-Kopplung [33] emittiert das NV-Zentrum vorwiegend in höhere vibronische Zustände des elektronischen Grundzustandes, weshalb die spektrale Verteilung der Emission bis etwa 850 nm verbreitert ist [83]. In Abbildung 2.5 ist ein beispielhaftes Spektrum zu sehen, wobei allerdings ein Kurzpassfilter mit einer Grenzwellenlänge von etwa 750nm verwendet



Abbildung 2.5: Die spektrale Verteilung der Emission eines NV-Zentrums bei Raumtemperatur unter Nutzung eines Langpassfilters bei 550nm und eines Kurzpassfilters 750nm.

wurde. Jeder Übergang ist Lorenz-verbreitert, daher erhält man bei der Messung der spektralen Verteilung der Emission bei Raumtemperatur einen kontinuierlichen Verlauf, dessen Maximum bei etwa 680 nm liegt [61]. Bei tiefen Temperaturen ist die Nullphononenlinie deutlich prominenter [84, 85]. Durch die abnehmende Temperatur werden die thermischen Fluktuationen der Umgebung eines Farbzentrums geringer, sodass die Energie des elektronischen Übergangs schärfer wird und die elektronischen Übergänge in die unterschiedlichen vibronischen Zustände des elektronischen Grundzustandes stärker separieren. Die Emission außerhalb der ZPL wird auch Phononenseitenband genannt. Der Debye-Waller-Faktor des NV-Zentrums liegt bei tiefen Temperaturen bei 0,03 [59] bis 0,04 [86], was bedeutet, dass lediglich 3% bis 4% der Photonen in die ZPL emittiert werden. Die Lebensdauer des NV-Zentrums liegt bei 12ns in Bulk-Diamant [50] und wegen des niedrigeren effektiven Brechungsindizes bei Nanodiamanten im Bereich 20ns bis 30ns [77].

Das NV-Zentrum kann durch vier molekulare Orbitale beschrieben werden [88]. Die drei Orbitale  $a_1$ ,  $e_x$  und  $e_y$  innerhalb der Bandlücke des Diamanten sind mit vier Elektronen zu befüllen [88], denn ein weiteres stets besetztes Orbital liegt innerhalb des Valenzbandes. Im Grundzustand besetzen zwei Elektronen das  $a_1$ -Orbital, welches energetisch am niedrigsten liegt und jeweils ein Elektron besetzt die Orbitale  $e_x$  und  $e_y$ . Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Orbital  $a_1$  in eines der Orbitale  $e_x$ oder  $e_y$  gehoben. Der angeregte Zustand des NV-Zentrums ist also energetisch entartet. Die Emission findet daher auch über zwei Übergangsdipolmomente statt [89–91], die senkrecht zur Symmetrieachse des NV-Zentrums liegen [79]. Diese Tatsache wird in Abschnitt 4.1 bei der Betrachtung der winkelabhängigen Emission der NV-Zentren erneut aufgegriffen.



Abbildung 2.6: Die molekularen Orbitale des NV-Zentrums in der Bandlücke des Diamanten (nach [87]).

#### Farbzentren der vierten Hauptgruppe

Im folgenden Abschnitt werden Farbzentren auf Basis von Atomen der vierten Hauptgruppe in Diamant betrachtet. Damit sind das SiV-Zentrum [48, 65, 92–94], das GeV-Zentrum [17, 24, 72, 95–103], das SnV-Zentrum [34, 51, 104–109] und das PbV-Zentrum [110, 111] gemeint. Stellvertretend für diese Farbzentren wird zunächst das GeV-Zentrum näher beschrieben, welches den größten Teil der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit einnahm. Anschließend werden noch kurz die zum GeV-Zentrum unterschiedlichen optischen Eigenschaften des SnV-Zentrums benannt, welches ebenfalls untersucht worden ist.

Im Gegensatz zum NV-Zentrum nimmt bei einem GeV-Zentrum das Germaniumatom einen Zwischengitterplatz zwischen zwei benachbarten Fehlstellen ein [17, 45, 98, 112], wie in Abbildung 2.4 (b) dargestellt. Diese Konfiguration wird auch "split-vacancy"-Konfiguration genannt [105, 113, 114] und führt zu einer geringen spektralen Diffusion ("spectral diffusion") [105]. Das GeV-Zentrum emittiert mit einer ZPL bei 602 nm [17, 24, 115] und der Debye-Waller-Faktor liegt bei 0,6 [101], weshalb die ZPL-Emission herausragt, wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist. Bei der spektralen Verteilung handelt es sich um die Emission des negativ geladenen GeV<sup>-</sup>-Zentrums [17], welches in dieser Arbeit untersucht wird. Es gibt allerdings auch Hinweise auf Emission durch ein neutral geladenes GeV<sup>0</sup>-Zentrum bei 626 nm [116].

In der Umgebung des GeV-Zentrums besitzen sechs Elektronen der benachbarten Kohlenstoffatome keinen Bindungspartner und das GeV-Zentrum selbst besitzt vier Elektronen in der äußersten Schale, sodass im einfach negativ geladenen Zustand des GeV-Zentrums insgesamt elf Elektronen zur Verfügung stehen [17]. Die molekularen Orbitale  $a_{2u}$  und  $e_u$ des GeV-Zentrums liegen innerhalb des Valenzbandes [117]. Die zwei Orbitale  $e_g$  innerhalb der Bandlücke des Diamanten sind im Grundzustand mit drei Elektronen besetzt [117]. Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Orbital  $e_u$  in das Orbital  $e_g$  angehoben und nach anschließender Relaxation wird ein Photon emittiert. Dieser Übergang beschreibt die Einzelphotonenemission des GeV-Zentrums [117].

Die durch Spin-Orbit-Kopplung und den Jahn-Teller-Effekt verursachte Aufspaltung der



Abbildung 2.7: Die spektrale Verteilung der Emission eines GeV-Zentrums bei Raumtemperatur unter Nutzung eines Bandpassfilters mit einer Transmission zwischen 592 nm und 648 nm.

Energiezustände [118] ist nur bei tiefen Temperaturen auflösbar [98], weshalb in Abbildung 2.7 nur eine Emissionslinie bei 602 nm zu sehen ist [17]. Wie das NV-Zentrum wird auch das GeV-Zentrum mittels eines elektronischen Drei-Niveau-Systems beschrieben [24], was auf die Möglichkeit eines Übergangs in einen metastabilen Seitenzustand hindeutet. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes des GeV-Zentrums beträgt etwa 1,4ns [24]<sup>1</sup> bis 5,6ns [35] und liegt damit deutlich unterhalb der Lebensdauer des NV-Zentrums. Die Quanteneffizienz des GeV-Zentrums wurde mit  $(22 \pm 2) \%$  [102] und  $(17^{+8}_{-5}) \%$  [101] angegeben.

Die Lage des SnV-Zentrums im Diamantgitter ist gleich dem GeV-Zentrum in der sogenannten "split-vacancy"-Konfiguration, also dem Zinnatom auf dem Zwischengitterplatz. Die Emission von SnV-Zentren wurde bei unterschiedlichen Wellenlängen gefunden, so etwa bei 619nm bis 620nm [34, 51, 74, 104, 106, 108, 119, 120], 624nm [121], 631nm [51] und 647nm [51]. Es besteht Konsistenz, dass es sich bei der 620nm Linie um die Emission des negativ geladenen SnV-Zentrums handelt. Der Ladungszustand des SnV-Zentrums scheint aber instabil zu sein [106]. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes des SnV-Zentrums liegt bei etwa 5ns [122] und die volle Halbwertsbreite der ZPL-Emission ist ähnlich dem GeV-Zentrum bei wenigen Nanometern [25].

Für die Verwendung in der Radiometrie kleiner Photonenströme sind Zentren auf Basis von Elementen der vierten Hauptgruppe wie das GeV-Zentrum und das SnV-Zentrum deutlich geeigneter als NV-Zentren. Dies liegt insbesondere an der schmaleren spektralen Verteilung, einer kleineren Lebensdauer des angeregten Zustandes und der damit verbundenen prinzipiell höheren Helligkeit. Neben den Farbzentren auf Basis von Elementen der vierten Hauptgruppe wurde auch das MgV-Zentrum kürzlich als weiterer Kandidat

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die in der Referenz [24] verwendete Methode zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer ist nur eine grobe Näherung und von der Leistung des Anregungslasers abhängig. Die tatsächliche Lebensdauer des Zustandes ist höher (siehe Abschnitt 7.3).

für solche Anwendungen entdeckt [123]. Ein wesentliches Problem bei der Nutzung diamantbasierter Emitter ist allerdings die niedrige Aufsammeleffizienz aus Bulk-Diamant und der damit verbundenen, für die Quantenradiometrie ungenügenden Photonenzählrate [35], weshalb wir uns im Folgenden mit Möglichkeiten zur Erhöhung der Zählrate beschäftigen werden.

#### 2.2.2 Manipulation der Lichtextraktion

Die Aufsammeleffizienz der von einem Einzelphotonenemitter in Diamant ausgesandten Photonen ist wegen der durch den hohen Brechungsindex verursachten internen Totalreflexion und der Brechung in höhere Winkel außerhalb des Diamanten äußerst ineffizient. So kann die Aufsammeleffizienz  $\eta$  berechnet werden durch [69]

$$\eta = \frac{15}{32} \left( 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\mathrm{NA}}{n_1}\right)^2} \right) + \frac{1}{32} \left( 1 - \cos\left[3 \arcsin\left(\frac{\mathrm{NA}}{n_1}\right)\right] \right), \quad (2.15)$$

wobei  $n_1$  der Brechungsindex des Diamanten ist und NA die numerische Apertur der Aufsammeloptik. Wird außerdem noch die Fresnel-Reflexion an der Grenzfläche des Diamanten betrachtet, ergibt sich zusätzlich für einen senkrechten Einfall der Faktor [35]

$$T = 1 - \left[\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right]^2, \tag{2.16}$$

bei dem  $n_2$  der Brechungsindex des den Diamanten umgebenden Materials ist. Die Vereinfachung auf einen senkrechten Einfall des Photons auf die Grenzfläche ist notwendig, da der Fresnel-Koeffizient ansonsten eine Abhängigkeit vom Polarisationszustand des Lichtes hätte. Die mit den Gleichungen 2.15 und 2.16 vorgenommene Abschätzung ist dann als obere Schranke für die Aufsammeleffizienz zu verstehen [35]. Das Produkt aus den Gleichungen 2.15 und 2.16 ergibt für eine NA von 0,9 und  $n_1 = 1$  eine Aufsammeleffizienz von 4,3%. Diese niedrige Aufsammeleffizienz stellt ein Problem bei der Nutzung von diamantbasierten Emittern in der Quantenoptik dar [78, 124].

Es existiert eine Reihe an Möglichkeiten, die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik eines Einzelphotonenemitters und damit die Aufsammeleffizienz der Photonen in einem experimentellen Aufbau zu verändern. Generell lassen sich diese in zwei Kategorien unterscheiden: resonante photonische Strukturen und geometrische Verfahren. Erstere basieren auf der Modifikation der lokalen elektromagnetischen Randbedingungen, was zur Änderung der photonischen Modendichte führt [69]. Durch den Purcell-Effekt [125] kann so die Photonenemission in Form der spontanen Emissionsrate erhöht werden. Der Purcell-Effekt beruht auf der Resonanz einer Cavity-Mode mit der Emission des Emitters, welche so verstärkt wird. Außerdem kann die Abstrahlung räumlich eingeschränkt werden. Bei den geometrischen Verfahren wird beispielsweise die Oberfläche eines Diamanten so in ihrer Form verändert, dass der Anteil der Photonen steigt, die aufgesammelt werden können [35].

Die häufigste Methode der resonanten Verfahren basiert auf der Nutzung eines optischen Resonators. Dabei werden beispielsweise Spiegel verwendet, um eine photonische Mode selektiv zu verstärken. Weitere Moden, wie die Emission eines Emitters in das Phononenseitenband, können dagegen unterdrückt werden [124]. Ähnlich werden bei photonischen Kristallen durch eine periodische Strukturierung des Brechungsindex Moden aufgrund ihrer Wellenlänge selektiv unterdrückt [124]. Nachteilig bei diesen Methoden ist allerdings, dass breitbandige Emitter nicht in ihrer vollen Emissionsbreite verstärkt werden können, sondern nur ein schmaler spektraler Ausschnitt, was wiederum für die Aufsammeleffizienz der Emission nachteilig sein kann [69]. Der Gütefaktor und damit die Feldverstärkung steht der spektralen Breite, innerhalb der ein Emitter an einen Resonator koppeln kann, fundamental entgegen [126]. Für die breitbandigen Emissionsspektren der Diamantfarbzentren bei Raumtemperatur stellt dies eine große Herausforderung dar [127]. Ein abstimmbarer Resonator mit einem Modenvolumen im Bereich der Wellenlänge der Emission stellt eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems dar [127]. Eine Verfünfzigfachung der Emission der ZPL wurde für Emitter in hexagonalem Bornitrid unter Ausnutzung eines abstimmbaren Resonators erreicht [128]. Ebenso wurde von NV-Zentren in Diamant eine 70-fach erhöhte Emission in die ZPL gemessen [129], für GeV-Zentren eine Erhöhung um den Faktor 48 [130]. Für SnV-Zentren in einem photonisch strukturierten Diamanten wurde eine 12- bis 16-fach verringerte Lebensdauer des angeregten Zustandes erreicht [121], also ein Purcell-Faktor von  $F_p = 12$  bis  $F_p = 16$ . Selbst die breitbandige Emission eines NV-Zentrums konnte über eine Breite von 70nm effektiv an ein Resonator gekoppelt werden [131]. Mittels eines photonischen Kristalls konnte eine Zählrate von über  $10^6 \,\mathrm{s}^{-1}$  von einem NV-Zentrum erreicht werden [132]. Ein relativ neuartiger Ansatz, der ebenfalls eine Absenkung der Lebensdauer des angeregten Zustandes über den Purcell-Effekt ermöglicht, ist ein sogenanntes Circular-Bragg-Grating [133–139]. Hierbei werden Ringstrukturen in der Probenoberfläche um den Emitter erzeugt, deren Abstand die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz in senkrechter Abstrahlrichtung erfüllt. So werden die Photonen überwiegend in Richtung der Aufsammeloptik gerichtet emittiert [134].

Für Emitter in Nanopartikeln sind außerdem Methoden geeignet, die auf plasmonischer Resonanz beruhen. Wird ein metallischer Körper in die Umgebung eines Emitters gebracht, so können kollektive Anregungen der Leitungselektronen in Form von Oberflächenplasmonen eine Überhöhung des elektromagnetischen Feldes am Ort des Emitters erzeugen [140]. Die Anregung von Oberflächenplasmonen durch eine Lichtwelle ist allerdings nur mittels evaneszenter Wellen möglich, also z. B. unter Ausnutzung von interner Totalreflexion [141]. Aufgrund des exponentiellen Abklingens der evaneszenten Wellen bedarf es extrem geringer Abstände im Bereich weniger Nanometer zwischen dem Emitter und dem metallischen Objekt, in dem Plasmonen angeregt werden sollen. Ein mögliches Design einer Probe mit starker plasmonischer Verstärkung wäre, ein metallisches Substrat zu nutzen, auf dem eine elektrisch isolierende Schicht von wenigen Nanometern aufgebracht wird. Nach der Aufbringung von Einzelphotonenemittern in Nanopartikeln werden dann weitere metallische Partikel darüber platziert, die ebenfalls eine elektrisch isolierende Außenschicht besitzen [126, 142, 143]. So konnte für NV-Zentren eine Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer um den Faktor 70 erreicht werden [142], für Quantenpunkte in Nanopartikeln sogar um den Faktor 540 [126].

Resonante Methoden zur Verbesserung der Emissionseigenschaften sind zwar bereits erfolgreich angewandt worden, haben aber inhärente Probleme, wie die endliche spektrale Breite der Kopplung an die optische Mode des Resonators oder die Beschränkung auf Nanopartikel aufgrund der notwendigen extrem geringen Abstände. Weiterhin ist die Fabrikation solcher photonischen Strukturen äußerst komplex. Mit den geometrischen Verfahren lässt sich deutlich unkomplizierter eine Verbesserung erzielen. So ist es etwa möglich, die Aufsammeleffizienz über Antennenstrukturen zu verbessern [34, 104, 144, 145]. Dafür werden auf mikroskopischer Ebene durch eine geschickte Kombination aus dielektrischen Schichten in der Umgebung der Emitter durch Interferenz bestimmte Abstrahlrichtungen bevorzugt und so eine gerichtete Emission in die Aufsammeloptik ermöglicht. Solche Antennenstrukturen werden in dem Abschnitt 4.5 durch Simulationen näher untersucht.



Abbildung 2.8: Das Prinzip einer hemisphärischen Festkörper-Immersionslinse: interne Totalreflexion tritt nicht auf, da alle Photonen im rechten Winkel auf die Oberfläche des Diamanten auftreffen. Die Brechung in höhere Winkel wird ebenfalls unterdrückt. [35].

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die interne Totalreflexion zu unterdrücken, indem die Oberfläche des Host-Materials in ihrer Form modifiziert wird. Dies ist in Abbildung 2.8 dargestellt. So kann etwa ein gesamter Diamant in eine hemisphärische Form gebracht werden [115] oder Linsen aus Galliumphosphid (GaP) [146–148] oder Zirkoniumoxid  $(Zr_2O)$  [149] auf die Probe aufgebracht werden. Außerdem können mikroskopische Festkörper-Immersionslinsen ("Solid Immersion Lens", kurz SIL) mittels eines Ionenstrahls in einer FIB-Anlage direkt in die Diamantoberfläche geschnitten werden [35, 78, 150, 151]. Während erste Ansätze eher makroskopischer Natur sind, werden mittels eines Ionenstrahls typischerweise Strukturen in Mikrometergröße oder sogar darunter geschnitten. All diese Techniken haben gemeinsam, dass sie prinzipiell nur durch Änderung des Lichteinfallwinkels auf die Grenzfläche zwischen dem Host-Material und der Umgebung, also etwa Luft oder Immersionsöl, die Auskopplung der Photonen verbessern. Es sind keine Änderungen an der spektralen Verteilung der emittierten Photonen und keine Verringerung der Lebensdauer aufgrund des Purcell-Effektes zu erwarten. Für NV-Zentren wurden Erhöhungen der Helligkeit um den Faktor 3,4 [151] beziehungsweise 8 [150] und bis zu 10 [78] gefunden.

Die Fabrikation einer mikroskopischen SIL erfordert eine gute Kenntnis über die Tiefe der Emitter unterhalb der Oberfläche eines Diamanten, da der Radius der SIL ebendieser Tiefe entsprechen muss [35, 151], wie auch in Abbildung 2.8 erkennbar ist. Nur so lässt sich sicherstellen, dass alle emittierten Photonen senkrecht auf die Diamantoberfläche treffen. Für das Sichtfeld einer SIL ergibt sich die Formel [151]

$$d_{\rm FOV} = \sqrt{\frac{d\lambda}{n(n-1)}},\tag{2.17}$$

wobei d der Durchmesser der SIL ist,  $\lambda$  die Emissionswellenlänge und n der Brechungsindex des Diamanten. Für eine SIL von  $d = 1 \,\mu\text{m}$  ergibt sich so ein Sichtfeld von  $d_{\text{FOV}} = 0,42 \,\mu\text{m}$  [35]. Bei der Positionierung einer SIL ist also eine Genauigkeit des Ortes von einem Bruchteil des Durchmessers der SIL notwendig, damit diese für eine effektive Auskopplung der Photonen sorgen kann.

Mittels der Gleichung 2.15 lässt sich die Aufsammeleffizienz für einen Emitter unterhalb einer SIL bestimmen, indem  $n_1 = 1$  verwendet wird, denn dies entspricht genau dem Fall senkrechten Einfalls auf die Grenzfläche. Wird noch die weiterhin vorhandene Fresnel-Reflexion aus Gleichung 2.16 berücksichtigt, ergibt sich eine maximale Aufsammeleffizienz einer SIL von 27% [35]. Das bedeutet eine erwartete Erhöhung der Aufsammeleffizienz im Vergleich zu unstrukturiertem Bulk-Diamant um den Faktor 6,3.

## 2.3 Kolloidale Halbleiter-Quantenpunkte

Halbleiter-Quantenpunkte sind eine häufig verwendete Gruppe von Einzelphotonenemittern in vielfältigen Anwendungsgebieten [10, 18, 20, 152–155]. Quantenobjekte mit räumlich beschränkten Dimensionen werden häufig mit speziellen Namen betitelt. So bezeichnet man eine zweidimensionale Nanostruktur auch als Quantentopf, eine eindimensionale als Quantendraht oder eine nulldimensionale Struktur als Quantenpunkt [155]. Ein Quantenpunkt stellt demnach ein Objekt dar, dessen räumliche Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen so stark beschränkt ist, dass diskrete Energiezustände entstehen, welche von Elektronen besetzt werden können. Eine Möglichkeit dazu stellt die Herstellung kleinster Partikel aus Halbleitermaterialien dar [145].



Abbildung 2.9: Eine simple Darstellung des Anregungsprozesses und der Emission eines Quantenpunktes. Nach [145].

In Abbildung 2.9 ist der Anregungs- und Emissionsprozess eines Quantenpunktes dargestellt. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband gehoben und so ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. In diesem Fall wird die Anregung als nicht-resonant bezeichnet und das Elektron-Loch-Paar kann vom Quantenpunkt gefangen werden. Das bedeutet, dass die Energie des Elektron-Loch-Paares nicht ausreichend ist, um dem Quantenpunkt zu entkommen. Es bildet dann ein sogenanntes Exziton, wobei auch die mehrfache Anregung eines Quantenpunktes möglich ist, was als Bi-Exziton oder Multi-Exziton bezeichnet wird. Durch Rekombination von Elektron und Loch wird ein Photon von diskreter Energie erzeugt [145].

Quantenpunkte können in zwei verschiedene Gruppen unterteilt werden. So ist es möglich, Quantenpunkte als Halbleitermaterial mit kleiner Bandlücke in eine Matrix aus einem weiteren Halbleiter-Material mit größerer Bandlücke zu integrieren, was zur Bildung von Quantenpunkten in Form von Inseln führt [19]. Ein Beispiel dafür sind InGaAs Quantenpunkte in einer GaAs-Matrix [5, 20, 152]. Die Herstellung erfolgt dabei über ein Epitaxieverfahren und einige Quantenpunkte können sich in gegenseitiger Nähe zueinander unverrückbar im Kristallgitter befinden.

Sogenannte kolloidale Quantenpunkte sind Nanopartikel aus einem Halbleitermaterial, welches von einer Deckschicht aus einem anderen Halbleitermaterial umgeben ist [145]. Diese Deckschicht umgibt dann den Quantenpunkt vollständig, wodurch auch der Name "Kern-Schale-Quantenpunkt" beziehungsweise "Core-Shell-Quantenpunkt" geprägt wurde. Die Funktion der Schale ist dabei auch die Verhinderung von freien Ladungsträgern an der Oberfläche des Materials, welche Ablagerungen begünstigen würden und damit die Effizienz der Emission verringern könnten [156, 157]. Kern-Schale-Quantenpunkte bestehen beispielsweise aus wenigen Nanometern Cadmiumselenid-Kern und einigen Lagen Cadmiumsulfid als Schale [145, 153] und werden in der Regel nasschemisch hergestellt. Bei Kern-Schale-Quantenpunkten im Größenbereich weniger Nanometer kann der Bohr-Radius eines Exzitons in derselben Größenordnung liegen. Das führt dazu, dass die Lage der Energieniveaus und damit die spektrale Verteilung der Emission eines Quantenpunktes von dessen Größe abhängt [5, 156]. Nach der Herstellung von Quantenpunkten ist daher die Charakterisierung der spektralen Verteilung der Emission von besonderer Bedeutung, denn diese ist bei jedem Quantenpunkt einzigartig. Für Anwendungen, die bestimmte Wellenlängen benötigen, kann daher ein Selektionsprozess nach der Fabrikation notwendig sein [5, 158].

Im Gegensatz zu epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten, welche bei Raumtemperatur nicht emittieren [19], können Kern-Schale-Quantenpunkte auch bei Raumtemperatur als Emitter in einer Einzelphotonenquelle verwendet werden [145]. Dies und die einfache Herstellung sind entscheidenden Vorteile von Kern-Schale-Quantenpunkten. Ein häufig auftretendes Problem ist allerdings das sogenannte Blinken von Kern-Schale-Quantenpunkten [145]. Eine geringe Anregungsleistung des Lasers kann dabei helfen, die Qualität der Einzelphotonenemission aufrechtzuerhalten [145, 159, 160]. Für Kern-Schale-Quantenpunkte auf Basis von CdSe/CdS wurden Fluoreszenzlebensdauern der verschiedenen exzitonischen Zustände von 104 ns des neutral geladenen Exzitons, 23 ns des negativ geladenen Exzitons und 1,6 ns des Bi-Exzitons gefunden [145].

## 2.4 Einzelphotonendetektion

### 2.4.1 Einführung

Die SI-Einheit der Lichtstärke, die Candela, ist heute unter den sieben SI-Einheiten jene, welche mit der höchsten Unsicherheit von  $10^{-4}$  vermessen werden kann [14, 161]. Es ist also von hoher Bedeutung, in den dazugehörigen Forschungsgebieten, der Photometrie und der Radiometrie, Fortschritte in der Messtechnik zu erzielen, die es erlauben, Messungen mit höherer Genauigkeit durchzuführen. Durch Fortschritte bei der Erforschung von Einzelphotonenquellen und -detektoren entstand das Gebiet der sogenannten "Quantenradiometrie", welches genau diese Fortschritte zu ermöglichen verspricht. Quantenradiometrie bezieht sich dabei auf die Ausnutzung quantenmechanischer Prinzipien zur Erzeugung und Detektion von elektromagnetischer Strahlung, also beispielsweise die Nutzung von Einzelphotonenquellen oder Einzelphotonendetektoren [161]. So ist beispielsweise die Realisierung einer Quanten-Candela vorstellbar, bei der durch Zählen einzelner Photonen eine wesentliche geringere Unsicherheit zu erreichen sein könnte [10, 13].

Eine wesentliche Schwierigkeit ist neben der Erzeugung einzelner Photonen, dem Hauptaugenmerk dieser Arbeit, auch deren Detektion. Es existieren verschiedene Typen von Detektoren, die empfindlich genug für die Detektion einzelner Photonen sind. Diese müssen allerdings gleichzeitig so rauscharm sein, dass auch bei wenigen Photonen, etwa  $10^3$ Photonen pro Sekunde, noch ein brauchbares Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt, was z. B. bei Photodioden nicht erreichbar ist. Mit einem speziellen analogen Detektor für kleinste Photonenströme auf Basis einer Si-Trap-Diode sind  $3 \cdot 10^5$  Photonen pro Sekunde noch auflösbar [29, 162]. Speziell für die Detektion einzelner Photonen existieren SPAD-Detektoren, SNSPDs oder TES, welche im Prinzip in der Lage sind, einzelne, wenige Photonen zu detektieren, abhängig von der sogenannten Dunkelzählrate.

#### Funktionsweise

Bei einem SPAD-Detektor handelt es sich um die am weitesten verbreitete, kommerziell verfügbare Detektorart zur Detektion einzelner Photonen [5]. Sie basieren auf einer p-n Photodiodenstruktur, an die in Sperrrichtung eine hohe Spannung oberhalb der Durchbruchspannung angelegt wird, um so bei Absorption eines Photons einen Lawineneffekt auszulösen. Das Prinzip ähnelt dem eines Geiger-Müller-Zählrohrs zur Detektion von Radioaktivität und daher wird der Betriebsmodus als Geiger-Modus bezeichnet. Die Lawine kann entweder durch einen passiven [163] oder aktiven [164] "quenching circuit" gestoppt werden, was dazu führt, dass der SPAD-Detektor eine gewisse Zeit nicht sensitiv gegenüber einfallendem Licht ist. SPAD-Detektoren können bei nicht-kryogenen Temperaturen betrieben werden und sind vergleichsweise günstig [165]. SNSPDs dagegen benötigen Temperaturen von wenigen Kelvin, TES sogar 100 mK als Betriebstemperature [165]. Sie sind den SPAD-Detektoren dafür in anderen Bereichen deutlich überlegen, wie weiter unten noch ausgeführt wird. Betrachten wir zunächst die Funktionsweise von SNSPDs und TES.

SNSPDs und TES sind Detektoren, die über das Aufbrechen von Cooper-Paaren in einem supraleitenden Material ein Messsignal erzeugen [166]. Bei einem TES wird ein supraleitender Film, hergestellt etwa aus Wolfram, knapp unterhalb seiner Sprungtemperatur gehalten. Die Absorption eines Photons führt dann zu einer lokalen Erhöhung der Temperatur in den normal-leitenden Bereich, was eine umso stärkere Änderung des elektrischen Widerstands verursacht, die über einen SQUID-Verstärker vermessen wird [165, 166]. Ein TES ist inhärent photonenzahlauflösend, da das detektierte Signal direkt proportional zur Anzahl der Photonen ist, welche auf den Detektor treffen [165]. SNSPDs bestehen aus einem supraleitenden Nanodraht, der die Detektionsfläche mäandernd abdeckt. Die Temperatur des Drahts wird deutlich unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur gehalten und ein Strom angelegt. Dieser liegt knapp unter der kritischen Stromdichte, oberhalb derer die supraleitenden Cooper-Paare aufbrechen. Bei Absorption eines Photons entsteht ein normal-leitender Hotspot in dem Nanodraht, da die Energie eines Photons im sichtbaren Bereich ausreicht, eine Vielzahl an Cooper-Paaren aufzubrechen [166]. Dieser Hotspot breitet sich anschließend über den Draht aus, was durch den elektrischen Widerstand zu einer Verdrängung des angelegten Stroms in die parallel geschaltete Auslese-Elektronik führt [166]. Beide Mechanismen erfordern eine hochpräzise Fabrikation der Bauteile, eine raffinierte elektrische Ansteuerung und eine stabile kryogene Umgebung und sind daher deutlich komplexer und damit teurer als SPAD-Detektoren.

#### Performance-Parameter

Im Folgenden setzen wir uns mit den Performance-Parametern der eingeführten Detektor-Typen für Einzelphotonen, SPAD, SNSPD und TES, auseinander und vergleichen diese. Zu den Parametern zählen die Detektionseffizienz, also die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu absorbieren, welches den Detektor erreicht und der Timing Jitter, also die Unsicherheit bei der Bestimmung der exakten Ankunftszeit eines Photons am Detektor. Die Dunkelzählrate und die Zeit, die der Detektor nach der Detektion zur Regeneration der Detektionsfähigkeit benötigt, genannt Totzeit, sind ebenfalls relevant. Mit der Totzeit ergibt sich auch die maximale Zählrate, die mit dem Detektor erreicht werden kann. Detektoren können außerdem die Fähigkeit besitzen, die Ankunft mehrerer Photonen zur gleichen Zeit aufzulösen, was als photonenzahlauflösend bezeichnet wird. Da im Rahmen dieser Arbeit Einzelphotonenquellen im sichtbaren Emissionsbereich untersucht werden, werden alle Eigenschaften möglichst in Bezug auf den sichtbaren Wellenlängenbereich betrachtet. Das bedeutet insbesondere, dass nur SPAD-Detektoren auf Basis von Silizium betrachtet und die für den infraroten Bereich verwendeten InGaAs-SPAD-Detektoren außen vor gelassen werden. Für SNSPDs und TES liegen einige Parameter nur für Strahlung im nah-infraroten Bereich vor.

Die Detektionseffizienz von Si-SPAD-Detektoren beträgt bis 65% bei 650nm [165] und kann bis auf maximal 70% gesteigert werden [166]. Bei SNSPDs wurde eine Detektionseffizienz im sichtbaren Wellenlängenbereich von 87% gezeigt [167] und im nah-infraroten Wellenlängenbereich lassen sich Werte oberhalb von 90% erreichen [168, 169], was ebenso für ein TES gilt [170]. Wird die Dicke der absorbierenden Diodenstruktur bei SPAD-Detektoren verringert, so sinkt zwar die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons, allerdings findet diese dann auch in einem räumlich enger begrenztem Gebiet statt, sodass der Timing Jitter sinkt. So liegt dieser bei SPAD-Detektoren mit einer hohen Detektionseffizienz bei typischerweise einigen hundert Pikosekunden [165], wohingegen bei dünneren absorbierenden Schichten Werte unterhalb von 40ps möglich sind [165]. Bei SNSPDs können Werte von 66ps bei parallelen SNSPDs [171], 26ps [172] und sogar lediglich 6ps [173] im sichtbaren Bereich erreichen. Mit TES lassen sich lediglich Timing Jitter im Nanosekundenbereich erreichen [174, 175].

Bei SPAD-Detektoren können Dunkelzählraten von  $25 \,\mathrm{s}^{-1}$  erzielt werden [165], was von SNSPDs mit  $10 \,\mathrm{s}^{-1}$  [176] unterboten worden ist. Bei TES spielt die Dunkelzählrate quasi keine Rolle [166]. Während die Totzeit bei SPAD-Detektoren und SNSPDs im Bereich

einiger zehn Nanosekunden liegt [165], ist sie bei einem TES im Bereich von Mikrosekunden [165]. TES sind wie bereits erwähnt inhärent photonenzahlauflösend, was bei SPAD-Detektoren und SNSPDs im Allgemeinen nicht der Fall ist [165]. Es gibt allerdings Entwicklungen hin zu photonenzahlauflösenden Technologien, basierend auf SNSPDs [177] und SPAD-Detektoren [178]. Durch die Photonenzahlauflösung eines Detektors ist die direkte Messung der Photonenstatistik des Photonenstroms möglich [36, 37]. Jeder Typ von Einzelphotonendetektor findet durch seine Stärken und Schwächen in unterschiedlichen Gebieten Anwendung. Kommerziell verfügbar und simpel zu verwenden sind, wie bereits erwähnt, SPAD-Detektoren. Im Rahmen dieser Arbeit kamen ausschließlich SPAD-Detektoren für die Detektion von einzelnen Photonen zum Einsatz. Im Folgenden wird die Kalibrierung der Detektionseffizienz von SPAD-Detektoren behandelt.

#### 2.4.2 Kalibrierung der Detektionseffizienz

Durch eine mögliche Realisierung der Candela über das Zählen von Photonen, welche durch die Redefinition der SI-Einheiten im Mai 2019 [179] und die mise-en-pratique für die Candela [180] ermöglicht wurde, könnten sich zukünftig Vorteile ergeben. Der Strahlungsfluss P kann dargestellt werden als

$$P = \varphi \cdot \frac{hc}{\lambda},\tag{2.18}$$

wobei  $\varphi$  der Photonenfluss, h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$  die Wellenlänge ist [5]. Der Photonenfluss ergibt sich als die Rate der Detektionsereignisse, geteilt durch die Detektionseffizienz des Detektors. Da die Konstanten h und c keine Unsicherheit besitzen, ergeben sich für den Strahlungsfluss und damit durch Umrechnung auf die photometrische Größe Lichtstärke, deren Einheit die Candela ist, nur drei Messgrößen: die Wellenlänge und Zählrate der Photonen und die Detektionseffizienz der verwendeten Detektoren [5]. Das exakte Zählen von Photonen ist also ein wichtiger Schritt zu einer solchen Realisierung der Candela und die Bestimmung der Detektionseffizienz von Einzelphotonendetektoren eine wichtige Voraussetzung.

Durch die fehlende Fähigkeit zur Auflösung der eintreffenden Photonenzahl und der Totzeit der SPAD-Detektoren ist es für die Kalibrierung ihrer Detektionseffizienz von entscheidender Bedeutung, dass zwei Eigenschaften erfüllt sind:

- 1. Jeder Photonenpuls enthält exakt ein Photon, es gibt also keine Zustände höherer Besetzung.
- 2. Aufeinanderfolgende Photonen haben einen genügend langen zeitlichen Abstand, der größer ist als die Totzeit des SPAD-Detektors.

Ist eine dieser beiden Voraussetzungen nicht gegeben, so wird die Anzahl der detektierten Photonen nicht dem Produkt der Anzahl der eingetroffenen Photonen mit der Quanteneffizienz des Detektors entsprechen. Das bedeutet insbesondere, dass eine Einzelphotonenquelle notwendig ist, welche mit möglichst hoher Einzelphotonengüte Photonen auf den Detektor emittiert [5]. Außerdem ist die Detektionseffizienz von Si-Photodioden und damit auch SPAD-Detektoren wellenlängenabhängig [181, 182], sodass für die Kalibrierung der Detektionseffizienz eine möglichst schmalbandige Emission wünschenswert ist.
Eine möglichst hohe Photonenzählrate wird für ein hohes Signal-Hintergrund-Verhältnis benötigt [5]. Im sichtbaren Bereich bietet sich die Nutzung von Farbzentren in Diamant wegen ihrer stabilen Emission für die Kalibrierung der Detektionseffizienz von SPAD-Detektoren an. Die breitbandige Emission von NV-Zentren wurde mittels einer Einschränkung auf ein etwa 15nm breites Band um 700nm bereits für die Kalibrierung von SPAD-Detektoren genutzt [183]. Andere Farbzentren, etwa auf Basis von Elementen der 4. Hauptgruppe [24, 25, 48, 49, 92, 93, 110, 184, 185] oder auf Basis von Magnesium [123] bieten eine deutlich schmalbandigere Emission durch einen höheren Debye-Waller-Faktor und eignen sich daher noch deutlich besser für radiometrische Anwendungen. Ihre Nutzung für genau diesen Zweck ist daher Fokus dieser Arbeit.

Jegliche Kalibrierung wird auf einen Primärstandard zurückgeführt, welcher in der Radiometrie das Kryoradiometer ist [5, 12]. Bei diesem wird die optische Leistung als Wärmeleistung detektiert [186–188] und so die Verbindung mit den elektrischen SI-Einheiten hergestellt [5]. Dafür ist eine Kalibrierkette notwendig, die bei dem Kryoradiometer beginnt. In der PTB wird dieses mittels der Substitutionsmethode als Referenz für einen Si-Trap-Detektor verwendet [5]. Dieser Si-Trap-Detektor wird für eine bestimmte Wellenlänge und optische Leistung kalibriert. Um eine größere Bandbreite von Wellenlängen zu erreichen, wird anschließend ein Thermopile-Detektor, dessen Sensitivität nahezu wellenlängenunabhängig ist, gegen den Si-Trap-Detektor kalibriert [5]. Mit diesem ist es dann möglich, verschiedene Photodioden, zum Beispiel auf Basis von Silizium oder InGaAs, zu kalibrieren. Diese stellen dann den Sekundärstandard dar [5]. Jede Kalibrierung erhöht die Messunsicherheit, da jeder Standard seine eigene Messunsicherheit entlang der Kalibrierkette weitergibt und mit jeder zusätzlichen Kalibrierung diese nur erhöht wird [5]. So werden für die Sekundärstandards Messunsicherheiten von etwa 0,2% erreicht.

Anschließend kann ein SPAD-Detektor gegen einen Sekundärstandard kalibriert werden. Für sichtbares Licht werden hierfür Si-Photodioden verwendet. Wegen der sich normalerweise nicht überlappenden optischen Reichweiten von Photodioden und SPAD-Detektoren wird auf die "double attenuator technique" zurückgegriffen [5, 11]. Dabei wird eine Quelle mit einer optischen Leistung im Messbereich der Photodiode verwendet, welche über zwei charakterisierte Abschwächer in den Messbereich des SPAD-Detektors heruntergeregelt werden kann. Als Quelle kann ein Laser verwendet werden [11], allerdings ist auch die Nutzung einer Einzelphotonenquelle möglich [5, 20].

Alternative Methoden zur Kalibrierung könnten daraus bestehen, parametrische Fluoreszenz zur Herstellung eines korrelierten Photonenpaares zu verwenden. Die Detektion eines Photons impliziert die Detektion eines zweiten Photons an einem Testdetektor [5, 27]. Der oben bereits erwähnte analoge Detektor für kleine Photonenströme, genannt "low optical flux detector" oder kurz LOFD, kann als Referenzdetektor dienen [5, 162, 189]. Außerdem besteht die Möglichkeit, einen "predictable quantum efficienct detector" oder kurz PQED zu verwenden [190, 191], welcher als absoluter Standard für die optische Leistung dient und nützlich für die Kalibrierung von SPADs sein kann [5].

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Einzelphotonenquelle verwendet, um die relative Detektionseffizienz zweier SPAD-Detektoren zu kalibrieren. Diese Messung ist nur relativ möglich, da die verwendete Einzelphotonenquelle keine ausreichend hohe Photonenrate liefert, um mittels eines analogen Referenzdetektors eine absolute Kalibrierung durchzuführen.

## 2.5 Allan-Varianz

David W. Allan begann seine Veröffentlichung, in der er die nach ihm benannte Allan-Varianz vorstellte, mit den Worten: "Since a measurement is no better than its uncertainty, specifying the uncertainty is a very important part of metrology" [192]. Bei der Angabe der Messunsicherheit wird häufig die Standardabweichung als Wurzel der Varianz verwendet. Wenn einzelne Messungen aber gar nicht unkorreliert voneinander sind, dann kann die Standardabweichung keine Auskunft über diese Korrelationen geben. Diese Korrelationen können zeitlich sein und so wären Wiederholungen der gleichen Messung nicht unabhängig voneinander. Man rufe sich die Definition der Standardabweichung ins Gedächtnis. Für eine Zeitreihe aus n unabhängigen Messungen  $q_k$  ergibt sich die Varianz [193]

$$s^{2}(q_{k}) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (q_{i}-q)^{2}, \qquad (2.19)$$

wobei q das arithmetische Mittel ist. Die Standardabweichung ist dann [193]

$$s(q_k) = \frac{s^2(q_k)}{\sqrt{n}}.$$
 (2.20)

Sie stellt einen wichtigen Schätzer für die zugrundeliegende Statistik dar, kann dies aber tatsächlich gar nicht akkurat, wenn die Messwerte korreliert sind. Die Wahl der Standardabweichung als Mittel zur Angabe der Messunsicherheit ist dann aber höchst fragwürdig [193] und so schlug Allan die Nutzung der später nach ihm benannten Allan-Varianz oder deren Wurzel, der Allan-Abweichung ("Allan-Deviation"), als Analogon zur Standardabweichung, vor [192].

Die Idee der Allan-Varianz ist, Messpunkte einer Zeitreihe über gewisse Zeiten zu mitteln [192]. Für eine Zeitreihe mit einem Abtastintervall  $\tau_0$  ergibt sich mit dem Faktor mdie Mittelungszeit  $\tau = m \cdot \tau_0$ . Die sogenannte "overlapping Allan deviation" oder kurz OADEV [194] verwendet überlappende Zeitintervalle zur Verringerung der Unsicherheit und stellt den Standard für die Beurteilung der Stabilität einer Messreihe dar [195]. Die Allan-Varianz für M Messungen von  $y_i$  ist definiert als [5, 195]

$$\sigma_y^2(\tau) = \frac{1}{2m^2(M-2m+1)} \sum_{j=1}^{M-2m+1} \left[ \sum_{i=j}^{j+m-1} (y_{i+m} - y_i) \right]^2.$$
(2.21)

Der Mittelungsfaktor m kann zwischen 1 und M/2 liegen. Die OADEV ist sinnvoll, wenn die Messreihe aus zeitlich äquidistanten Messpunkten besteht [5, 196]. Die Allan-Varianz insgesamt findet in diversen Gebieten Anwendungen. So wurde sie bereits zur Untersuchung der zeitlichen Stabilität von Mikrowellenradiometern [197], bei Nanovoltmetern [196], für Gyroskope [198], für SPAD-Detektoren [199], bei der Frequenzübertragung [194, 200], für Atomuhren [201–203], für Einzelphotonenquellen [5] und für Einzelelektronenpumpen [204] eingesetzt.

Rauschen aufgrund unterschiedlicher physikalischer Prozesse zeigt eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Mittelungszeit  $\tau$ . Diese Abhängigkeit zeigt sich durch den Exponenten  $\alpha$ , welcher die Potenz darstellt, mit der die OADEV von der Mittelungszeit  $\tau$  abhängt [5, 195]:

$$\sigma_y(\tau) \propto \tau^{\alpha}. \tag{2.22}$$

Außerdem kann das Signal in den Frequenzraum überführt und so die Abhängigkeit der spektralen Leistungsdichte von der Frequenz betrachtet werden. Im einfachsten Fall zeigt sich keinerlei Abhängigkeit, dann handelt es sich ausschließlich um weißes Rauschen und die Allan-Deviation nimmt denselben Wert wie die Standardabweichung an [195, 196]. Die Abhängigkeit ist in der Darstellung der Allan-Abweichung (im Ortsraum) allerdings davon verschieden. So ist weißes Rauschen im Ortsraum nicht konstant, dafür zeigt das sogenannte Funkelrauschen keine Abhängigkeit von  $\tau$  [195]. Es existieren sowohl konvergierende als auch nicht konvergierende Rauscharten, was bedeutet, dass  $\alpha$  negativ oder positiv sein kann. Um  $\alpha$  direkt visuell bestimmen zu können, empfiehlt es sich, das Diagramm der Allan-Deviation doppelt logarithmisch darzustellen. So ergibt sich aus der lokalen Steigung im Diagramm direkt die für diese Mittelungszeit vorherrschende Rauschart [5, 192, 205]. Dies ist in Abbildung 2.10 mit den verschiedenen Rauscharten dargestellt. Im Folgenden werden alle Rauscharten im Detail betrachtet.



Abbildung 2.10: Doppelt logarithmische Darstellung der Allan-Deviation  $\sigma_y(\tau)$  in Abhängigkeit der Mittelungszeit  $\tau$  mit den unterschiedlichen Rauscharten (von links nach rechts): Quantisierungsrauschen, weißes Rauschen, Funkelrauschen, Random Walk und linearer Drift. Abbildung nach [5] und [206].

•  $\alpha = -1$  Quantisierungsrauschen:

Bei dem Übergang aus der kontinuierlichen analogen Signalwelt in ein digitales, computergestütztes System kommt es zu einer Approximation eines Wertes aufgrund der notwendigen Quantisierung digitaler Werte. Diese Approximation im A/D-Wandler erzeugt Quantisierungsrauschen mit der Steigung -1 [5, 198, 207].

•  $\alpha = -0.5$  weißes Rauschen:

Aufeinanderfolgende Messungen sind vollständig unabhängig und unkorreliert. Wie bereits erwähnt, zeigt sich im Frequenzraum keine Abhängigkeit der spektralen Leistungsdichte, in der Darstellung der Allan-Deviation aber eine Abhängigkeit mit der Steigung -0.5. Thermisches Rauschen und Schrotrauschen zeigen dieses Verhalten [5, 208].

•  $\alpha = 0$  Funkelrauschen:

Funkelrauschen ist eine Art des elektronischen Rauschens, welche in der Darstel-

lung der Allan-Deviation keinerlei Abhängigkeit von  $\tau$  zeigt. Wegen der inversen Abhängigkeit im Frequenzraum, wird Funkelrauschen auch als 1 / f-Rauschen bezeichnet [5]. Es entsteht durch unterschiedliche Prozesse und äußert zum Beispiel sich durch Fluktuationen des elektrischen Widerstandes [209].

•  $\alpha = 0.5$  Random Walk:

Die Art des Rauschens beruht darauf, dass das System eine Abhängigkeit eines Messwertes vom letzten Messwert besitzt, was als rekursive Gleichung  $x_t = x_{t-1} + \epsilon_t$  dargestellt werden kann [5, 205]. Dabei ist  $\epsilon_t$  weißes Rauschen, welches jeweils den letzten Wert der Zeitreihe ändert. Alle  $\epsilon_t$  sind demnach zufällig verteilt [5]. Der Random Walk hat eine Steigung von 0.5 in der doppelt-logarithmischen Darstellung der Allan-Deviation.

•  $\alpha = 1$  linearer Drift:

Es handelt sich um eine stetige Änderung eines Systemparameters, der Auswirkungen auf die Messgröße hat. Der lineare Drift ist in der Darstellung der Allan-Deviation mit einer Steigung von 1 zu sehen und kann verschiedene Ursachen besitzen, etwa externe Einflüsse wie Temperaturschwankungen [5].

Eine Messung der Zählrate der Emission einer Einzelphotonenquelle über lange Zeitabschnitte kann mittels der Berechnung der Allan-Deviation derart untersucht werden, dass verschiedene Rauscharten unterschiedenen werden können, die zu den Schwankungen der Zählrate führen. Außerdem kann die Mittelungsdauer bestimmt werden, die eine minimale Unsicherheit zulässt, etwa für radiometrische Anwendungen der Einzelphotonenquelle [5].

## 3 Experimentelle Aufbauten und Methoden

Das folgende Kapitel behandelt den Aufbau und die Funktionsweise der Apparaturen, die zur Messung verwendet worden sind. Diese umfassen das konfokale Mikroskop zur selektiven Anregung von Emittern und Detektion der Fluoreszenz, das Spektrometer zur spektralen Untersuchung der Fluoreszenz. Außerdem wird das Hanbury Brown-Twiss-Interferometer zur Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung des detektierten Photonenstromes und ein Weitfeld-Mikroskop zur Kartierung von Proben und zum Back-Focal-Plane-Imaging erläutert. Da sich für die verschiedenen Proben die Messaufbauten teilweise deutlich unterscheiden, werden die verwendeten Geräte und Elemente in den jeweiligen Kapiteln beschrieben und hier lediglich die Grundprinzipien erläutert. Zuletzt werden die übrigen verwendeten Messmethoden eingeführt.

## 3.1 Konfokales Mikroskop

Ein konfokales Mikroskop ist ein Lichtmikroskop, welches das Bild durch Rastern des Objektes erzeugt, statt durch die gleichzeitige Ausleuchtung und Abbildung des gesamten Präparates [210]. Dies ist möglich, da sich eine Lochblende – auch "Pinhole" genannt – in einer konjugierten Fokusebene befindet [211], welche Licht blockiert, das nicht vom Fokuspunkt auf dem Objekt stammt. In modernen konfokalen Mikroskopen werden Laser zur Beleuchtung verwendet. Dieser wird durch das gleiche Objektiv auf die Probe fokussiert, mit dem auch die Fluoreszenz der Emitter im Fokus eingesammelt wird (siehe Abbildung 3.1). Solche Aufbauten werden auch konfokale Laser-Scanning-Mikroskope genannt.



Abbildung 3.1: Schema zur Erläuterung des Prinzips eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops. Der Laser wird durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert und die Fluoreszenz wird vom selben Objektiv wieder eingesammelt. Ein weiteres Objektiv fokussiert das Fluoreszenzlicht auf eine sich in einer konjugierten Fokusebene befindlichen Lochblende, welche das Hintergrund-Signal blockiert.

Ein konfokales Mikroskop hat deutliche Vorteile gegenüber konventionellen Lichtmikroskopen, denn bei letzteren kann durch die gleichzeitige Ausleuchtung des gesamten Präparates viel Hintergrund-Signal entstehen [211]. Im Gegensatz dazu entsteht durch die selektive Beleuchtung der Probe im konfokalen Mikroskop weniger Hintergrund-Signal [211]. Der Kontrast und das Auflösungsvermögen werden durch die Nutzung eines Pinholes deutlich verbessert [210, 212]. Das laterale Auflösungsvermögen eines konfokalen Mikroskops kann deutlich kleiner als eine halbe Wellenlänge des verwendeten Lichtes sein [211], das axiale Auflösungsvermögen zwischen einer halben und einer ganzen Wellenlänge [210].



Abbildung 3.2: Schema des selbst gebauten konfokalen Mikroskops und des Weitfeldmikroskops. ND: Neutraldichtefilter, WFL: Weitfeldlinse, LED: Leuchtdiode, sCMOS: sCMOS-Kamera, WF: Weitfeld-Bild, BFPI: Back-Focal-Plane-Bild, HBT: Hanbury Brown-Twiss-Messung. Abbildung nach [61, 70, 79, 213].

In Abbildung 3.2 ist ein Schema der Implementierung eines selbst gebauten, konfokalen Mikroskops dargestellt. Näheres zu den Komponenten in den unterschiedlichen Messaufbauten, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung gefunden haben, ist in den Abschnitten 4.2, 5.1 und 6.2 beschrieben.

Das Licht eines Lasers wird mithilfe einer Singlemode-Glasfaser, also einer Glasfaser, in der sich nur die Grundmode ausbreiten kann, in das konfokale Mikroskop eingekoppelt. Ein variabler Neutraldichtefilter wird zur Regulierung der Laserleistung verwendet. Über den dichroitischen Strahlteiler und das Mikroskopobjektiv wird die Laserstrahlung auf die Probe fokussiert, welche durch einen 3D-Piezo verschiebbar ist. Die Fluoreszenz wird nach Transmission durch den dichroitischen Strahlteiler durch ein Filter-System auf den für das Experiment gewünschten Spektralbereich gefiltert. Als Pinhole dient eine Singlemode-Glasfaser. Diese wird dann beispielsweise an einen SPAD-Detektor angeschlossen, um ein Bild der Fluoreszenz der Probe durch das Rastern eben jener zu erstellen. Weitere Messmethoden werden in den nachfolgenden Abschnitten erläutert.

## 3.2 Weitfeld-Mikroskop & Back-Focal-Plane-Imaging

Wie in Abbildung 3.2 dargestellt ist, ist eine hochempfindliche sCMOS-Kamera in den Messaufbau integriert, mit der es möglich ist, Weitfeldaufnahmen der Probe unter Ausleuchtung durch den Laser zu erstellen. Dafür wird die Weitfeldlinse (WFL) in den Strahlengang gebracht, welche den Laser auf die Austrittspupille des Mikroskopobjektivs fokussiert, wodurch der Probenraum im Gegensatz zum konfokalen Mikroskop nun flächig beleuchtet wird. Durch Abbildung des Probenraumes auf der sCMOS-Kamera kann ein Bild der fluoreszierenden Partikel in einem Bereich von etwa 20µm Durchmesser aufgenommen werden. Auch ist die Abbildung der Back-Focal-Plane des Mikroskopobjektivs möglich, indem eine Bertrand-Linse (auch Back-Focal-Plane-Linse genannt) so in den Strahlengang gebracht wird, dass ihre Brennweite genau ihrem Abstand zur Back-Focal-Plane entspricht [214]. Diese Methode zur Abbildung der Back-Focal-Plane ist robust gegenüber Fehlpositionierung [214] und daher gut geeignet in dynamischen Messaufbauten.

Außerdem sind eine weiße Leuchtdiode und eine weitere Kamera mit niedrigerer Empfindlichkeit Teil des Messaufbaus, mit denen eine grobe Kartierung des Präparates vorgenommen werden kann. Beide Kamera-Systeme können flexibel hinzugeschaltet und wieder aus dem Strahlengang herausgenommen werden.



## 3.3 Spektrometer

Abbildung 3.3: Schema des Funktionsprinzips eines Gitterspektrometers, wie es für diese Arbeit verwendet wurde. Abbildung nach [45, 215, 216].

Zur konfokalen Messung wird die Glasfaser an ein Spektrometer angeschlossen, welches zur spektralen Analyse der Fluoreszenz dient. Dabei handelt es sich um ein Gitterspektrometer, das das durch einen Eingangsspalt fallende Licht zunächst kollimiert und dann an einem Gitter beugt [217, 218]. In der ersten Beugungsordnung separiert sich das Licht durch Interferenz nach seiner Wellenlänge [217, 218] und wird von einem weiteren Spiegel auf einen CCD-Sensor fokussiert. Dieser nimmt nun die spektrale Verteilung auf, indem jedem Pixel des Sensors ein bestimmter Wellenlängenbereich zugeordnet wird. Das Auflösungsvermögen eines Gitterspektrometers ist abhängig von der Gesamtzahl der ausgeleuchteten Striche des Beugungsgitters. Mit einer höheren Auflösung sinkt die gesamte Breite der spektralen Verteilung, weil der CCD-Sensor eine feste räumliche Größe besitzt. Die meisten Gitterspektrometer besitzen deshalb die Möglichkeit zwischen mehreren Gittern unterschiedlicher Strichdichte zu wählen, welche auf einem automatischen Turm montiert sind, der das gewünschte Gitter in den Strahlengang dreht.

## 3.4 Hanbury Brown-Twiss-Interferometer

#### 3.4.1 Aufbau



Abbildung 3.4: Das Prinzip des Hanbury Brown-Twiss-Interferometers zur Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung eines Photonenstromes. D1 & D2 stehen für Detektor 1 und 2. Abbildung nach [45, 215].

Die Einzelphotonengüte der Emission eines Einzelphotonenemitters lässt sich wie in Abschnitt 2.1 beschrieben mittels der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  quantifizieren. Zur Messung von  $g^{(2)}(\tau)$  kann ein Hanbury Brown-Twiss-Interferometer verwendet werden [41, 47, 65], dessen Aufbau in Abbildung 3.4 skizziert ist. Ein Photonenstrom wird an einem 50:50 Strahlteiler geteilt und jeder Teilstrom anschließend auf einen SPAD-Detektor fokussiert. Dieser wandelt das Detektionsereignis in einen elektrischen Spannungspuls um, dessen Ankunft in einem Korrelator mit hoher zeitlicher Auflösung erfasst wird [31]. Aus jeder möglichen Kombination an Zeitdifferenzen  $\tau$  zwischen zwei Detektionsereignissen wird anschließend ein Histogramm  $h(\tau)$  berechnet. Mittels der in Gleichung 3.1 gezeigten Normierung kann anschließend die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung direkt berechnet werden [219].

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{T}{\Delta t \cdot n_1 \cdot n_2} \cdot h(\tau)$$
(3.1)

Dabei ist T die gesamte Messzeit und  $\Delta t$  die Intervallbreite des Histogramms. Die Gesamtzahl der Detektionsereignisse auf den jeweiligen Kanälen wird mit  $n_1$  und  $n_2$  bezeichnet. Diese Messung wird auch in Kurzform HBT-Messung genannt.

Das hier schematisch dargestellte System in Freistrahl-Konfiguration ist auch glasfaserbasiert umsetzbar, indem ein Photonenstrom mittels eines Glasfaserstrahlteilers in zwei Glasfasern aufgeteilt wird. Im Experiment wurde diese Methode genutzt, da sie flexibler einsetzbar ist. Außerdem ist der Photonenstrom durch die als Pinhole genutzte Singlemode-Glasfaser im konfokalen Mikroskop bereits in eine Glasfaser gekoppelt.

#### 3.4.2 Untersuchung der Einzelphotonengüte

Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, ist die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$ ein Maß für die Güte der Emission einer Einzelphotonenquelle. So gilt im Allgemeinen der Wert  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0,5$  als Obergrenze für Einzelphotonenemission [5, 24, 28, 220], was sich leicht aus Gleichung 2.10 erkennen lässt. Dies ist aber nur im Sinne einer notwendigen Bedingung zu verstehen, denn zwei Emitter unterschiedlicher Helligkeit können in ihrer gemeinsamen Emission jeden Wert  $0 < g^{(2)}(\tau = 0) \le 0,5$  einnehmen. Von Bedeutung ist demnach nicht nur, ob  $g^{(2)}(\tau = 0) < 0,5$  gilt, sondern auch welcher Wert konkret erreicht wird.

Für die Emission eines Emitters, dessen elektronische Struktur als 3-Niveau-System beschrieben werden kann, wie einem NV-Zentrum oder einem GeV-Zentrum, lässt sich die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung mittels Gleichung 2.14 beschreiben. In einem realen System allerdings ist die Zeit des Auftreffens eines Photons auf dem Detektor nur mit einer gewissen Unsicherheit bekannt, welche Timing-Jitter genannt wird. Diese Unsicherheit wirkt sich wie in Gleichung 3.2 auf die gemessene Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g_{\exp}^{(2)}(\tau)$  aus.

$$g_{\exp}^{(2)}(\tau) = g^{(2)}(\tau) * \text{IRF}$$
(3.2)

Dabei sind  $g^{(2)}(\tau)$  die tatsächliche Korrelationsfunktion zweiter Ordnung des Photonenstroms und IRF die Instrumente-Antwort-Funktion des Detektionssystems. Diese ergibt sich aus der Verteilungsfunktion der Ankunftszeitpunkte im Detektionssystem [35]. Wenn diese mittels eines Ultrakurzpulslasers gemessen wird und etwa mit einer Gaußverteilung mit einer Standardabweichung  $\sigma$  angenähert werden kann, dann ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.14 und der Gauß-Verteilung in die Gleichung 3.2 die Gleichung 3.3 [35, 71, 79]. Dabei ist erfc die komplementäre Fehlerfunktion.

$$g_{\exp}^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{c_2}{2} \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_2} - \frac{\sigma^2}{2\tau_2^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma^2 - \tau\tau_2}{\sqrt{2}\sigma\tau_2}\right) + \frac{c_2}{2} \exp\left(\frac{\tau}{\tau_2} - \frac{\sigma^2}{2\tau_2^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma^2 + \tau\tau_2}{\sqrt{2}\sigma\tau_2}\right) + \frac{c_3}{2} \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_3} - \frac{\sigma^2}{2\tau_3^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma^2 - \tau\tau_3}{\sqrt{2}\sigma\tau_3}\right) + \frac{c_3}{2} \exp\left(\frac{\tau}{\tau_3} - \frac{\sigma^2}{2\tau_3^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma^2 + \tau\tau_3}{\sqrt{2}\sigma\tau_3}\right)$$
(3.3)

Die Berücksichtigung des Timing-Jitters bei der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung führt dazu, dass, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, das Minimum bei  $\tau = 0$  nicht scharf, sondern abgerundet ist. Insbesondere ändert sich dadurch auch der Wert von  $g^{(2)}(\tau = 0)$ und damit die Einzelphotonengüte, die dem Photonenstrom zugeordnet würde. Für das



Abbildung 3.5: Der Einfluss des Timing-Jitters auf die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission einer Einzelphotonenquelle am Beispiel einer Messung an einem GeV-Zentrum in Diamant [35].

in Abbildung 3.5 gezeigte Beispiel ergibt sich aus den Messdaten ein minimaler Wert von

$$g_{\text{data}}^{(2)}(\tau=0) = 0.21.$$
 (3.4)

Aus dem Fit mittels Gleichung 3.3 resultiert der Wert

$$g_{\exp}^{(2)}(\tau=0) = 0.20.$$
 (3.5)

Der Fit folgt auch in seiner abgerundeten Form exakt dem Verlauf der Datenpunkte. Der tatsächliche Wert, welcher dem Photonenstrom zuzuordnen wäre, ist aber

$$g_{\rm real}^{(2)}(\tau=0) = 0.10 \tag{3.6}$$

und kann durch Gleichung 3.7 mit den Parametern  $c_2$  und  $c_3$  aus dem Fit mittels Gleichung 3.3 berechnet werden [35, 71, 79].

$$g_{\text{real}}^{(2)}(\tau=0) = 1 + c_2 + c_3$$
 (3.7)

In dieser Arbeit wird mittels Gleichung 3.7 der Wert für  $g^{(2)}(\tau = 0)$  berechnet, wenn nicht anders angegeben. Dies ist sinnvoll, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus Messungen mit unterschiedlichen Detektoren zu gewährleisten. Andere Korrekturen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, wie eine Korrektur des Hintergrundes, werden nicht vorgenommen, wenn dies nicht explizit angegeben ist.

Die bisher erläuterten Verhältnisse beziehen sich auf die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung unter Verwendung eines Dauerstrich-Lasers zur Anregung des Emitters. Im Gegensatz dazu ergibt sich ein vollkommen unterschiedlicher Ansatz für  $g^{(2)}(\tau)$  bei einer Messung mit einem gepulsten Laser. Eine solche Messung ist beispielhaft in Abbildung 3.6 zu sehen. Hier gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, um  $g^{(2)}(\tau = 0)$  zu berechnen. Einerseits ist es möglich, die Fläche unter dem mittleren Peak durch die durchschnittliche Fläche seiner Nachbarpeaks zu teilen [5, 35, 152]. Dies entspricht genau der relativen



Abbildung 3.6: Beispielhafte Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines GeV-Zentrums unter Anregung durch einen gepulsten Laser bei einer Repetitionsrate von  $f_{rep} = 20 \text{ MHz}.$ 

Wahrscheinlichkeit zweier Detektionsereignisse, welche demselben Laserpuls zugehörig sind, bezogen auf die Wahrscheinlichkeit, zwei Detektionsereignisse in aufeinanderfolgenden Pulsen zu vermessen. Für dieses Beispiel ergibt sich damit  $g_{data}^{(2)}(\tau=0) = 0,44$ . Alternativ kann auch eine Summe aus Laplace-Funktionen als Fit angewandt werden [35], wie es in Abbildung 3.6 getan wurde. Der Wert für  $g^{(2)}(\tau=0)$  ergibt sich dann aus dem Parameter, der die relative Höhe des mittleren Peaks bei  $\tau = 0$  zu den anderen Peaks angibt. Außerdem ist es möglich, unkorrelierten Hintergrund einzubeziehen, der die gesamte Korrelationsfunktion zweiter Ordnung um einen konstanten Wert nach oben verschieben würde. In Abbildung 3.6 ist der scheinbare Offset allerdings dadurch verursacht, dass sich mehrere Pulse überlagern. Das ergibt sich aus dem zu geringen Verhältnis von Pulsabstand und dem Zeitparameter der Laplace-Funktion. Für eine niedrigere Repetitionsrate des Lasers würde die Kurve demnach zwischen den Peaks bis auf null abfallen. Mittels des Fits der gemessenen Daten ergibt sich  $g_{fit}^{(2)}(\tau=0) = 0,41\pm0,01$ . Letztere Methode ist insbesondere dann sinnvoller anzuwenden, wenn sich, wie in diesem Beispiel, benachbarte Peaks überlappen. Bei der Berechnung der Fläche unter den Peaks würden sonst systematische Abweichungen durch die Überlappung auftreten.

#### 3.4.3 Charakterisierung des Timing-Jitters

In einem realen System, wie einem SPAD-Detektor, ist der Zeitpunkt eines Detektionsereignisses mit einer zeitlichen Unschärfe, genannt Timing-Jitter, belegt. In Abschnitt 3.4.2 wurde erläutert, dass bei der Berechnung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  im Korrelator ein solcher Timing-Jitter so wirkt, als wäre die tatsächliche Korrelationsfunktion mit der Verteilung der zeitlichen Unschärfe gefaltet. Dies führt beispielsweise bei der Anregung mit einem Dauerstrichlaser bei einem Emitter, der als 3-Niveau-System angenommen werden kann, dazu, dass die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung dem Verlauf nach Gleichung 3.3 folgt. Um die Funktion nach Gleichung 3.3 an die Messdaten aus einer HBT-Messung anfitten zu können, ist es notwendig, den Timing-Jitter  $\sigma$  des gesamten Detektionssystems zu kennen. Dieser ergibt sich aus der Faltung der Timing-Jitter der beiden SPAD-Detektoren und des Korrelators und kann direkt gemessen werden, indem die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für nahezu gleichzeitig auf beiden Detektoren eintreffende Photonen berechnet wird. Experimentell umsetzbar ist dies etwa unter Ausnutzung eines Ultrakurzpulslasers, wobei die Pulsdauer t klein gegen den zu vermessenden Timing-Jitter  $\sigma$  sein muss.



Abbildung 3.7: Messung der zeitlichen Verteilungsfunktion des Detektionssystems (blau) und Fit mit einer Gauß-Funktion (rot) [35].

Zur Messung des Timing-Jitters des gesamten Detektionssystems, bestehend aus zwei SPAD-Detektoren (SPCM-AQRH-14-FC, Excelitas) und einem Korrelator (Time Tagger 20, Swabian Instruments), wurde ein Laser mit einer Pulsdauer von etwa 100 ps (Prima, Picoquant) verwendet. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die gemessene Verteilungsfunktion lässt sich näherungsweise mit einer Gauß-Verteilung beschreiben, deren FWHM =  $(690 \pm 5)$  ps beträgt. Der Timing-Jitter wird als Standardabweichung der Gauß-Verteilung angegeben und beträgt  $\sigma = (293 \pm 2)$  ps. Die Unsicherheiten wurden dabei als 95% Konfidenzintervall der Student'schen t-Verteilung berechnet. Durch die Pulsdauer des zu der gezeigten Messung verwendeten Lasers kommt es bei dieser Messung zu einer systematischen Abweichung. Die Verteilung der Photonen innerhalb eines Pulses ist mit der Verteilungsfunktion des Detektionssystems überlagert. Da die Halbwertsbreite des verwendeten Pulses aber klein gegen den gemessenen Timing-Jitter ist, beträgt diese Abweichung hier lediglich  $\approx 1\%$  und ist damit vernachlässigbar.

## 3.5 Weitere Messmethoden

In diesem Abschnitt werden weitere Messmethoden erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit regelmäßig Anwendung finden.

#### 3.5.1 Lebensdauermessungen

Zur Messung der Lebensdauer eines angeregten Zustandes eines Emitters wird ein gepulster Laser verwendet, dessen Trigger-Signal mit den Detektionsereignissen der Fluores-



Abbildung 3.8: Beispiel einer Messung der Lebensdauer des angeregten Zustandes eines NV-Zentrums in einem Nanodiamanten. Ein bi-exponentieller Abfall der Besetzung des angeregten Zustandes ist zu sehen.

zenz des Emitters korreliert wird. Auf diese Weise entsteht ein Histogramm aus zeitlichen Abständen zwischen Anregung des Emitters und der Relaxation und damit verbundener Aussendung eines Photons [41]. Die Besetzung des angeregten Zustandes zerfällt dabei exponentiell. Dabei können sich mehrere Emitter oder ein Emitter mit mehreren Übergängen mit unterschiedlichen charakteristischen Zeiten im Fokus des konfokalen Mikroskops befinden. Die Repetitionsrate des Lasers muss so klein sein, dass die Totzeit des verwendeten Detektors und die höchste gemessene Lebensdauer kleiner sind als der zeitliche Abstand zweier Laserpulse.

Die Darstellung einer beispielhaften Lebensdauermessung ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Die gemessene Kurve R(t) wird durch die Funktion

$$R(t) = \sum_{i=1}^{N} \left[ k_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] + \left(1 - \sum_{i=1}^{N} k_i\right), \qquad (3.8)$$

beschrieben, wobei  $k_i$  die jeweiligen relativen Anteile der Übergänge sind und  $\tau_i$  die dazugehörigen charakteristischen Zeiten. Der zweite Summand entspricht dem Anteil des unkorrelierten Hintergrundes und des Dunkelsignals des Detektors. Die konkrete Anzahl an Übergängen N ist von der konkreten Messung und dem zugrundeliegenden Photonenstrom abhängig. Für die in Abbildung 3.8 gezeigte Messung ist N = 2, was an den zwei linearen Abschnitten unterschiedlicher Steigung in der logarithmischen Darstellung erkennbar ist. Mittels eines Fits der Gleichung 3.8 mit N = 2 ergeben sich  $k_1 = 0.673$ ,  $k_2 = 0.271, \tau_1 = (0.301 \pm 0.004)$  ns und  $\tau_2 = (17.3 \pm 0.1)$  ns. Die erwartete Emission eines NV-Zentrums in einem Nanodiamanten, die mit der Lebensdauer von etwa 17 ns identifiziert werden kann, wird deutlich überlagert von einem Emissionsprozess mit einer sehr kurzen Lebensdauer, bei dem es sich zum Beispiel um Oberflächenkontaminierung auf der Probe handeln kann. Möglich ist auch, dass es sich um Photonen des Laserpulses handelt, die im Diamant durch Raman-Streuung in den detektierten Wellenlängenbereich gelangt sind und detektiert wurden. Somit wäre dies nicht anderes als die abfallende Flanke der Instrument-Antwort-Funktion, da Raman-Streuung ein instantaner Prozess ist. Für einen ungestörten Einzelphotonenemitter sollte sich demnach N = 1 ergeben, es sei denn, der Emitter kann über unterschiedliche Übergänge mit unterschiedlicher charakteristischer Zeit innerhalb des detektierten Spektrums emittieren.

#### 3.5.2 Sättigungsmessungen



Abbildung 3.9: Beispiel einer Messung des Sättigungsverhaltens eines GeV-Zentrums in Diamant.

Bei der Messung der Zählrate einer Einzelphotonenquelle, etwa auf Basis von Farbzentren in Diamant, tritt ein Sättigungseffekt bei hohen Laserleistungen auf [16, 41, 65, 72, 149, 221]. Die Zeitspanne zwischen Relaxation eines Elektrons und erneuter Anregung verringert sich allmählich und ist im Sättigungsfall nahe null. Die maximal mögliche Rate an einzelnen Photonen ergibt sich dann aus der inversen Lebensdauer des anregten Zustandes. Dieses Sättigungsverhalten wird für Einzelphotonenemitter in einer Sättigungskurve gemessen, bei der die Zählrate der Detektionsereignisse N(P) in Abhängigkeit der Anregungsleistung P aufgenommen wird. Es existieren eine Reihe von Ansätzen zur Beschreibung einer solchen Kurve. So ist es möglich, die Kurve, wie in Abbildung 3.9 beispielhaft zu sehen, direkt über die Gleichung 3.9 anzufitten [65, 72], was der direkten Lösung der Populationsdynamik für ein 2-Niveau-System entspricht [16].

$$N(P) = \frac{N_{\text{sat}}P}{P+P_{\text{sat}}}$$
(3.9)

Dabei wird  $N_{\rm sat}$  als Sättigungszählrate und  $P_{\rm sat}$  als Sättigungsleistung bezeichnet. Diese Methode ist insofern nachteilig, als die Annahme getroffen wird, dass alle Detektionsereignisse auf die Ankunft eines Photons zurückzuführen sind, welches von einem einzigen Emitter stammt und weder andere Photonen den Detektor erreichen noch Dark Counts im Detektor auftreten können. Für die beispielhafte Messung ergeben sich die Parameter  $N_{\rm sat} = (1406 \pm 18) \cdot 10^3 \, {\rm s}^{-1}$  und  $P_{\rm sat} = (4.8 \pm 0.1) \, {\rm mW}$ .

Unter Berücksichtigung eines linearen Hintergrundes [41, 101, 149, 222] und Dark Counts ergibt sich Gleichung 3.10:

$$N(P) = \frac{N_{\text{sat}}P}{P+P_{\text{sat}}} + mP + d.$$
(3.10)

Mit der bekannten Dark-Count-Rate der Detektoren  $d \approx 100 \,\mathrm{s}^{-1}$  ergeben sich die Parameter  $N_{\rm sat} = (949 \pm 127) \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$ ,  $P_{\rm sat} = (3,5 \pm 0,3) \,\mathrm{mW}$  und  $m = (33 \pm 10) \,\mathrm{s}^{-1} \,\mathrm{\mu W}^{-1}$ . Die starke Absenkung der Sättigungszählrate des Emitters ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Detektionsereignisse dem Hintergrund zuzuordnen ist und nicht vom Emitter stammt. Es ist sinnvoll den Hintergrundparameter m für den Fall einzubeziehen, dass  $g^{(2)}(0) > 0$  gilt, die Photonen also nicht von einem einzelnen Emitter stammen. Ansonsten würde es, wie gezeigt, zu einer starken Abweichung der Sättigungszählrate kommen. Wenn der Hintergrund auf der Probe räumlich konstant ist, dann kann dieser auch direkt in der Umgebung des betrachteten Emitters gemessen werden. Es ist dann möglich, den gemessenen Hintergrund direkt über N(P) = mP + d anzufitten. So kann der berechneten Parameter m als feste Größe verwendet werden, wenn die Messung vom Ort des Emitters mittels Gleichung 3.10 gefittet wird. Alternativ kann der Parameter m auch in einen in der Umgebung gemessenen Anteil und einen weiteren Fit-Parameter aufgeteilt werden [41, 149].

Aufgrund der teils drastisch unterschiedlichen Ergebnisse je nach verwendeter Methode, insbesondere bei dem zur Bestimmung der Effizienz einer Einzelphotonenquelle wichtigen Parameter  $N_{\text{sat}}$ , ist eine Konsistenzprüfung zwischen den Ergebnissen der Sättigungsmessung und einer  $g^{(2)}$ -Messung sinnvoll. Alternativ kann die Konsistenz unter Verwendung des im Folgenden dargestellten Verfahrens auch direkt hergestellt werden. Die gemeinsame Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g_{a,b}$  kann dargestellt werden als [223]

$$g_{a,b}^{(2)} = \frac{g_a^{(2)}a^2 + 2ab + b^2}{(a+b)^2},$$
(3.11)

wobei a und b den Zählraten zweier Anteile der Emission entsprechen und  $g_a^{(2)}$  die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der reinen Emission a ist. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für b soll  $g_b^{(2)} = 1$  sein, was bedeutet, dass b beispielsweise mit dem unkorrelierten Hintergrund mP + d identifiziert werden kann. Wird für a nun der Ansatz aus Gleichung 3.9 verwendet, dann ergibt sich insgesamt

$$g_{\exp}^{(2)} = \frac{g_a^{(2)} \frac{N_{\text{sat}}^2 P^2}{(P+P_{\text{sat}})^2} + (mP+d)^2 + 2\frac{N_{\text{sat}}P}{P+P_{\text{sat}}}(mP+d)}{\left(\frac{N_{\text{sat}}P}{P+P_{\text{sat}}} + mP+d\right)^2},$$
(3.12)

wobei  $g_{\exp}^{(2)}$  die im Experiment gemessene Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ist. Für eine Messreihe bei unterschiedlichen Anregungsleistungen P ist es nun möglich, die Daten mittels der Gleichung 3.12 zu fitten. Daraus ergibt sich dann der Parameter  $g_a^{(2)}$ , der ein Maß für die Frage nach weiteren Emittern in der Umgebung ist. Für  $g_a^{(2)} = 0.5$ wären demnach zwei Emitter im Fokusvolumen des konfokalen Mikroskops, die gleich hell erscheinen und für  $g_a^{(2)} = 0.05$  ist davon auszugehen, dass ein zweiter Emitter am Rand des Sichtfeldes des konfokalen Mikroskops liegt, dessen Emission mit niedriger Effizienz beiträgt. Das Verhältnis der Parameter  $N_{\rm sat}$  und m ergibt sich ebenfalls aus diesem Fit. Für eine Dark-Count-Rate d = 0 ergibt eine Änderung von  $N_{\rm sat}$  und m um den gleichen Faktor keine Änderung von  $g_a^{(2)}$ , was durch Betrachtung von Gleichung 3.12 ersichtlich ist. Für d > 0 gilt dies nur im Falle  $N_{\rm sat}, m \gg d$ . Der Quotient aus  $N_{\rm sat}$  und m wird benannt mit x, sodass sich als alternative Darstellung der Gleichung 3.10 dann Gleichung 3.13 ergibt:

$$N(P) = \frac{N_{\text{sat}}P}{P+P_{\text{sat}}} + \frac{N_{\text{sat}}}{x}P + d.$$
(3.13)

Die gemessene Sättigungskurve kann mithilfe der Gleichung 3.13 gefittet werden, wobei der Parameter x fest ist und über den Fit der  $g^{(2)}$ -Messungen bestimmt wurde. Welche der obigen Verfahren sinnvoll zu verwenden ist, um die Messung einer Sättigungskurve anzufitten, hängt von den Gegebenheiten der Probe oder der räumlichen Umgebung des Emitters ab. Das sind zum Beispiel, ob ein wesentlicher Anteil des Photonenstroms nicht vom gewünschten Emitter stammt, ob dieser Hintergrund räumlich konstant ist oder ob Nanostrukturen die Emission eines Emitters verändern.

#### 3.5.3 Polarisationsabhängige Absorption

Die Orientierung eines Übergangsdipolmoments  $\vec{\mu}$  im Kristallgitter beziehungsweise im Laborkoordinatensystem ist maßgeblich für die Fähigkeit eines solchen Übergangsdipolmoments, linear polarisiertes, eintreffendes Licht mit der elektrischen Feldrichtung  $\vec{E}$  zu absorbieren [90, 91, 224]. Es gilt [79, 224]

$$A \propto \left(\vec{\mu} \cdot \vec{E}\right)^2. \tag{3.14}$$

Da die Fluoreszenz eines Emitters unterhalb der Sättigungsanregungsleistung proportional zur Absorptionsfähigkeit der Übergangsdipole ist [224], ergibt sich insgesamt die Möglichkeit, durch die Variation der Polarisationsrichtung des Anregungslasers und Messung der Zählrate der Fluoreszenz die Orientierung des Emitters zu bestimmen [70, 79, 89, 90, 224, 225].

Die Polarisationsrichtung eines linear polarisierten Lasers kann durch ein  $\lambda/2$ -Plättchen beliebig eingestellt werden, was beispielsweise durch einen simplen Polarisator erreicht werden kann. Die Zählrate der Fluoreszenz N wird anschließend für jeden Winkel  $\delta$  aufgenommen und die Orientierungswinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  eines Emitters, etwa eines NV-Zentrums, werden dann aus Lage  $\delta_{\min}$  und relativer Amplitude der Minima  $N_{\min}$  und Maxima  $N_{\max}$  der Zählraten [70, 79, 89] bestimmt.

$$\vartheta = \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{I_{\min}}{I_{\max}}}\right) \tag{3.15}$$

$$\varphi = \delta_{\min} \tag{3.16}$$

Die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  geben die Orientierung der Symmetrieachse des NV-Zentrums an [89], welche orthogonal zu der Ebene ist, die durch die Übergangsdipolmomente aufgespannt wird.

# 4 Winkelabhängige Abstrahlung von Einzelphotonenemittern in Nanopartikeln

Die nach Richtung aufgelöste Emission von Einzelphotonenemittern ist von entscheidender Bedeutung für die relative Menge an Photonen, die von einem Mikroskopobjektiv aufgesammelt werden kann. Dies ist insbesondere für Emitter in Nanopartikeln in der Nähe von dielektrischen Grenzflächen nicht-trivial. Durch die Brechung von evaneszenten Wellen des Dipol-Nahfelds in das benachbarte Medium kann eine starke Konzentration der Emissionsrichtung der Photonen auftreten [70, 226–228]. Im folgenden Kapitel wird ein Modell der Emission von Emittern in Nanopartikeln, z. B. einem NV-Zentrum in Nanodiamant oder einem kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunkt, auf Basis des Modells von Lukosz [226–228] entwickelt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die winkelabhängige Emission der Einzelphotonenemitter wurde dabei mit der Back-Focal-Plane-Imaging Technik gemessen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden Proben-Konfigurationen aus planaren Schichten simuliert, die optische Elemente wie eine Antennenstruktur oder einen Spiegel beinhalten. Hierfür wird ein komplexeres Modell der winkelabhängigen Emission von Emittern in planaren Schichtsystemen verwendet, das ebenfalls auf Arbeiten von Lukosz basiert [229]. Diese Probenkonfigurationen erlauben eine weitere Erhöhung der Aufsammeleffzienz der Emission [144, 145] und eine Senkung der Lebensdauer des angeregten Zustandes des Emitters [226] und damit einer Erhöhung der Helligkeit.

## 4.1 Modell der winkelabhängigen Emission

Im folgenden Abschnitt wird das zur Berechnung der winkelabhängigen Emission von NV-Zentren in Nanodiamant oder kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunkten verwendete Modell erläutert. Hierzu wird zunächst das Modell von Lukosz eingeführt, das einen einzelnen Dipol beschreibt. Anschließend wird die Lage der Übergangsdipolmomente der Emitter im Laborkoordinatensystem beschrieben und zuletzt die Berechnung der winkelabhängigen Abstrahlung eines Emitters als Ganzes zusammengefügt und dabei die Berechnung eines Back-Focal-Plane-Bildes erklärt. Das dargestellte Modell und die Berechnungen beruhen im Wesentlichen auf Arbeiten vor Beginn der Promotion und sind bereits in Referenz [79] im Rahmen einer Masterarbeit gezeigt und später in überarbeiteter Form in Referenz [70] veröffentlicht worden.

## 4.1.1 Lukosz' Modell eines Dipols nahe einer dielektrischen Grenzfläche

In Abbildung 4.1 ist ein Dipol im Medium  $n_1$  im Abstand  $z_0$  zum Medium  $n_2$  zu sehen, der mit dem Winkel  $\vartheta$  gegen die optische Achse geneigt ist. Für den Fall, dass  $n_1 < n_2$  gilt, werden evaneszente Wellen in den Winkelbereich oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion  $\alpha_{2,\text{crit}}$  im Medium  $n_2$  gebrochen. Die Emission eines solchen Dipols in den Raumwinkel  $d\Omega = \sin(\alpha) d\alpha d\varphi$  lässt sich dann in drei Bereiche unterscheiden, wobei  $\alpha$  dem Winkel gegen die optische Achse und  $\varphi$  dem Azimutalwinkel entsprechen. Die erste



Abbildung 4.1: Darstellung eines Dipols in der Nähe einer dielektrischen Grenzfläche im Medium  $n_1$ . Eigene Darstellung nach [228].

Bereich (I) befindet sich im Medium  $n_2$  unterhalb des Grenzwinkels der totalen Reflexion und der zweite Bereich (II) oberhalb des Grenzwinkels. Der dritte Bereich (III) liegt in Medium  $n_1$ . In Tabelle 4.1 ist diese Aufteilung noch einmal dargestellt.

Tabelle 4.1: Die den drei Bereichen der Emission eines Dipols nahe einer dielektrischen Grenzfläche zugehörigen Winkelbereiche.

Bereich	zugehörige Winkel
Ι	$0 \le \alpha_2 \le \alpha_{2,\mathrm{crit}}$
II	$\alpha_{2,\mathrm{crit}} \le \alpha_2 \le \pi/2$
III	$0 \le \alpha_1 \le \pi/2$

Die Strahlungsprofile werden in den polarisationsabhängigen Größen  $P^{(s,p)}(\alpha,\varphi)$  dargestellt. Diese Profile sind wie folgt normiert [228]:

$$\int_{4\pi} \left[ P^{(s)}(\alpha,\varphi) + P^{(p)}(\alpha,\varphi) \right] d\Omega = L(z_0)/L_{\infty}, \tag{4.1}$$

wobei  $L(z_0)$  die gesamte abgestrahlte Leistung des Dipols ist, welche auf die Leistung  $L_{\infty}$  eines Dipols im unendlich ausgebreiteten Medium  $n_1$  normiert ist. Mit  $n = \frac{n_2}{n_1}$  gilt dann im Bereich I [228]

$$P_I^{(p)}(\alpha_2,\varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{n^3 \cos^2(\alpha_2) \left[\cos(\vartheta) \sin(\alpha_1) + \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \cos(\alpha_1)\right]^2}{[n \cos(\alpha_1) + \cos(\alpha_2)]^2}$$
(4.2)

und

$$P_I^{(s)}(\alpha_2,\varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{n^3 \cos^2(\alpha_2) \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}{[\cos(\alpha_1) + n \cos(\alpha_2)]^2}.$$
(4.3)

Mithilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes lässt sich  $\alpha_1 = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\sin(\alpha_2)\right)$  umrechnen. Auf diese Ersetzung in der Darstellung der Gleichungen wird im Sinne der Übersichtlichkeit verzichtet. Für den zweiten Bereich gelten [228]

$$P_{II}^{(p)}(\alpha_2,\varphi) = f^{(p)}(\alpha_2) \left[ n^2 \cos^2(\vartheta) \sin^2(\alpha_2) + \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) \left( n^2 \sin^2(\alpha_2) - 1 \right) \right]$$
(4.4)

und

$$P_{II}^{(s)}(\alpha_2,\varphi) = f^{(s)}(\alpha_2)\sin^2(\vartheta)\sin^2(\varphi), \qquad (4.5)$$

wobei  $f^{(s)}$  und  $f^{(p)}$  definiert sind als [228]

$$f^{(s)}(\alpha_2) = \frac{3}{2\pi} \frac{n^2}{n^2 - 1} \cos^2(\alpha_2) \exp[-2z_0 / \Delta z(\alpha_2)]$$
(4.6)

und

$$f^{(p)}(\alpha_2) = f^{(s)}(\alpha_2) \left[ (n^2 + 1) \sin^2(\alpha_2) - 1 \right]^{-1}$$
(4.7)

sowie  $\Delta z(\alpha_2)$  als

$$\Delta z(\alpha_2) = \frac{\lambda}{2\pi} \left[ n^2 \sin^2(\alpha_2) - 1 \right]^{-\frac{1}{2}}.$$
(4.8)

Für den Bereich (III), der sich in Medium  $n_1$  befindet, kommt es zur Reflexion an der Grenzfläche zwischen  $n_1$  und  $n_2$  und daher tritt Weitwinkelinterferenz auf. Die Strahlungsprofile hängen daher von den Fresnel-Koeffizienten ab, welche phasenabhängig sind. Es gilt allerdings näherungsweise  $z_0 = 0$ , sodass sich die Strahlungsprofile vereinfachen zu [228]

$$P_{III}^{(p)}(\alpha_1,\varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{\cos^2(\alpha_1) \left[ n\cos(\vartheta)\sin(\alpha_1) - \sin(\vartheta)\cos(\varphi)\cos(\alpha_2) \right]^2}{\left[ n\cos(\alpha_1) + \cos(\alpha_2) \right]^2}$$
(4.9)

und

$$P_{III}^{(s)}(\alpha_1,\varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{\cos^2(\alpha_1)\sin^2(\vartheta)\sin^2(\varphi)}{\left[\cos(\alpha_1) + n\cos(\alpha_2)\right]^2}.$$
(4.10)

#### 4.1.2 Erweiterung des Modells auf Emitter in Nanopartikeln

Sowohl NV-Zentren [89–91], als auch kolloidale Kern-Schale-Quantenpunkte [230] emittieren über zwei Übergangsdipolmomente, die zueinander senkrecht stehen. Daher lässt sich die Orientierung des Emitters am einfachsten durch die Richtung der Achse beschreiben, die auf der durch die zwei Übergangsdipolmomente aufgespannten Ebene senkrecht steht. Diese Achse entspricht beim NV-Zentrum der Symmetrieachse im Kristallgitter [89]. In Abbildung 4.2 ist am Beispiel des NV-Zentrums die Orientierung der Übergangsdipolmomente  $d_x$  und  $d_y$  in Abhängigkeit der Orientierung der Symmetrieachse, hier der NV-Achse, zu sehen. Die NV-Achse ist mit dem Winkel  $\vartheta$  gegen die optische Achse geneigt und hat den Azimutalwinkel  $\varphi$ . Die Übergangsdipolmomente werden außerdem durch den Winkel  $\beta$  in der von ihnen aufgespannten Ebene rotiert. Für das NV-Zentrum treten aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters drei Winkel  $\beta$  je Übergangsdipolmoment auf. Diese sind [91]

$$\beta_x = \left\{ \frac{2\pi}{6}, \frac{6\pi}{6}, \frac{10\pi}{6} \right\}$$
(4.11)

und

$$\beta_y = \left\{ \frac{\pi}{6}, \frac{3\pi}{6}, \frac{5\pi}{6} \right\}, \tag{4.12}$$

wohingegen für die Kern-Schale-Quantenpunkte der Winkel  $\beta$  keine Rolle spielt und daher einfach auf null gesetzt wird.



Abbildung 4.2: Die Übergangsdipolmomente und die Symmetrieachse des NV-Zentrums im Laborkoordinatensystem. Die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  dienen zur Beschreibung der Orientierung der NV-Achse und  $\beta$  beschreibt die Lage der Übergangsdipolmomente in der von ihnen aufgespannten Ebene [70, 79].

Die Orientierung der Übergangsdipole in kartesischen Koordinaten ergibt sich somit zu

$$D_x = \begin{pmatrix} \cos(\beta) \cos(\vartheta) \cos(\varphi) - \sin(\beta) \sin(\varphi) \\ \sin(\beta) \cos(\varphi) + \cos(\beta) \cos(\vartheta) \sin(\varphi) \\ -\cos(\beta) \sin(\vartheta) \end{pmatrix}$$
(4.13)

und

$$D_{y} = \begin{pmatrix} -\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin(\beta) - \cos(\beta)\sin(\varphi)\\\cos(\beta)\cos(\varphi) - \cos(\vartheta)\sin(\beta)\sin(\varphi)\\\sin(\beta)\sin(\vartheta) \end{pmatrix}.$$
(4.14)

Für Lukosz' Modell werden die Orientierungen der Dipole in Kugelkoordinaten benötigt, daher wird eine Transformation auf eben jene durchgeführt und die Winkel  $\vartheta_x$ ,  $\vartheta_y$ ,  $\varphi_x$  und  $\varphi_y$  der beiden Übergangsdipolmomente sind dann

$$\vartheta_x = \arccos\left(-\cos(\beta)\sin(\vartheta)\right),\tag{4.15}$$

$$\vartheta_y = \arccos\left(\sin(\beta)\sin(\vartheta)\right),\tag{4.16}$$

$$\varphi_x = \arccos\left(\frac{\cos(\beta)\cos(\vartheta)\cos(\varphi) - \sin(\beta)\sin(\varphi)}{\cos^2(\beta)\cos^2(\vartheta) + \sin^2(\beta)}\right),\tag{4.17}$$

$$\varphi_y = \arccos\left(\frac{-\sin(\beta)\cos(\vartheta)\cos(\varphi) - \cos(\beta)\sin(\varphi)}{\sin^2(\beta)\cos^2(\vartheta) + \cos^2(\beta)}\right). \tag{4.18}$$

Um der Bildmenge  $[0, 2\pi]$  für den Azimutalwinkel  $\varphi$  zu genügen, muss im Falle einer negativen y-Komponente eines Übergangsdipolmoments die folgende Korrektur angewandt werden:

$$\varphi_{\text{korrigiert}} = \begin{cases} 2\pi - \varphi, \, y < 0\\ \varphi \quad , \, y \ge 0 \end{cases}$$
(4.19)

Die Emission eines NV-Zentrums oder eines kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunktes wird als Summe der Emission der einzelnen Dipole berechnet. Um ein berechnetes Bild der Emission in der Back-Focal-Plane zu erhalten, werden die Strahlungsprofile  $P(\alpha, \varphi)$  wie folgt transformiert [231]:

$$P(\alpha,\varphi)\,d\Omega = P(\arcsin(k_{\perp}/k))\cos(\alpha)\,d\Omega,\tag{4.20}$$

wobei  $k_{\perp}$  dem in die Back-Focal-Plane projizierten Anteil des Wellenvektors  $\vec{k}$  und k dessen Betrag entsprechen. Damit ist  $k_{\perp}$  der normierte Ort in der Back-Focal-Plane. Die Normierung kann dabei zum Beispiel über den Öffnungswinkel des verwendeten Objektives berechnet werden, da dies exakt dem Rand des Bildes entspricht.



Abbildung 4.3: Dreidimensionale Darstellung der Abbildung der Back-Focal-Plane der Emission eines NV-Zentrums mit  $\vartheta = 30^{\circ}, \varphi = 45^{\circ}$  und  $\frac{z_0}{\lambda} \approx \frac{1}{10}$ . Abbildung nach [70, 79].

Zur Berechnung der winkelabhängigen Abstrahlung eines Emitters nahe einer dielektrischen Grenzfläche werden die Orientierungen der Übergangsdipolmomente mit den Gleichungen 4.15 bis 4.19, wobei für NV-Zentren die Gleichungen 4.11 und 4.12 einbezogen werden müssen. Die so errechneten Orientierungen der Übergangsdipolmomente werden in den Gleichungen 4.2 bis 4.10 eingesetzt und aus der Summe über die Übergangsdipolmomente die gesamte Strahlungsintensität berechnet. Im Bereich  $n_2$  kann das winkelabhängige Profil mit der Gleichung 4.20 in ein Back-Focal-Plane-Bild transformiert werden. In Abbildung 4.3 ist beispielhaft die Darstellung der Abbildung einer Back-Focal-Plane der Emission eines NV-Zentrums zu sehen. Die Back-Focal-Plane-Abbildung ist symmetrisch entlang der Projektion der NV-Achse, was sich aus der Gleichverteilung der möglichen Dipolorientierungen im Kristallgitter des Diamanten ergibt. Der Winkel  $\varphi$  ist eindeutig durch die Symmetriebrechung orthogonal zur Projektion der NV-Achse in der Abbildung der Back-Focal-Plane. Der überwiegende Anteil der Emission fällt in den Winkelbereich um den kritischen Winkel, welcher hier etwa bei 42° liegt, da  $n_1 \approx 1$  [50] für Nanodiamant und  $n_2 = 1,51$  für Deckglas.

#### 4.1.3 Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen

j



Abbildung 4.4: Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen in Abhängigkeit von der Orientierung  $\vartheta$  des Emitters. Abbildung nach [70, 79].

Die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen eines Emitter nahe einer dielektrischen Grenzfläche, also der Anteil der emittierten Photonen, der von dem verwendeten Mikroskopobjektiv maximal eingesammelt werden kann, ohne dabei etwaige Verluste im Objektiv oder im restlichen Konfokalmikroskop zu beachten, wird in diesem Abschnitt berechnet. Dafür ist es notwendig, die Gleichungen 4.2 bis 4.10 über  $\alpha$  und  $\varphi$  zu integrieren. Die Integration über den Winkel  $\varphi$  ist analytisch möglich, sodass sich die folgenden Gleichungen ergeben [70, 79]

$$P_{I}^{(p)}(\alpha_{2}) = \frac{3}{2} \frac{n^{3} \cos^{2}(\alpha_{2}) \left[ 2 \left( \cos(\vartheta) \sin(\alpha_{1}) \right)^{2} + \left( \sin(\vartheta) \cos(\alpha_{1}) \right)^{2} \right]}{\left[ n \cos(\alpha_{1}) + \cos(\alpha_{2}) \right]^{2}},$$
(4.21)

$$P_I^{(s)}(\alpha_2) = \frac{3}{2} \frac{n^3 \cos^2(\alpha_2) \sin^2(\vartheta)}{[\cos(\alpha_1) + n \cos(\alpha_2)]^2},$$
(4.22)

$$P_{II}^{(p)}(\alpha_2) = \frac{6n^5 \cos^2(\vartheta) \sin^2(\alpha_2) + \sin^2(\vartheta) \left[n^2 \sin^2(\alpha_2) - 1\right]}{(2n^2 - 2) \left(n^2 + 1\right) \sin^2(\alpha_2) - 1}$$
(4.23)

$$\times \cos^2(\alpha_2) \exp\left[\frac{-2z_0}{\Delta z(\alpha_2)}\right],$$

$$P_{II}^{(s)}(\alpha_2) = \frac{3n^3}{2n^2 - 2} \cos^2(\alpha_2) \sin^2(\vartheta) \exp\left[\frac{-2z_0}{\Delta z(\alpha_2)}\right],$$
(4.24)

$$P_{III}^{(p)}(\alpha_2) = \frac{3}{2} \frac{\cos^2(\alpha_1) \left[2n\cos(\vartheta)\sin(\alpha_1)\right]^2 + \left[\sin(\vartheta)\cos(\alpha_2)\right]^2}{\left[n\cos(\alpha_1) + \cos(\alpha_2)\right]^2},$$
(4.25)

$$P_{III}^{(s)}(\alpha_2) = \frac{3}{2} \frac{\cos^2(\alpha_1) \sin^2(\vartheta)}{[\cos(\alpha_1) + n\cos(\alpha_2)]^2}.$$
(4.26)

Dabei ist  $\Delta z(\alpha_2)$  aus Gleichung 4.8 gegeben. Durch die anschließende numerische Integration über den Winkel  $\alpha$  von null bis zum Öffnungswinkel ergibt sich die Aufsammeleffizienz, wenn durch die gesamte abgestrahlte Leistung geteilt wird. Die Aufsammeleffizienz ist abhängig vom Orientierungswinkel  $\vartheta$  des Emitters zwischen etwa 80% und etwa 83%, gilt allerdings nur für  $z_0 = 0$ . Eine Darstellung des Verlaufes für die Aufsammeleffizienz in Abhängigkeit von  $\vartheta$  ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Eine Abhängigkeit von  $\varphi$  besteht wegen der Rotationssymmetrie nicht. Die gezeigten Ergebnisse bestätigen vorherige Untersuchungen in Referenz [145].

## 4.2 Messaufbau – Konfiguration für Nanopartikel

Die für die in Kapitel 3 beschriebenen Aufbauten verwendeten Elemente und Geräte zur Messung an NV-Zentren und kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunkten werden im Folgenden aufgeführt. Hierzu sei auf Abbildung 3.2 hingewiesen, die die räumliche Lage darstellt. Für diese Messungen wurden Laser mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm (Ventus 532, Laser Quantum und CL-2000, Crystalaser) verwendet, deren Emission in diesem Fall nicht über eine Glasfaser, sondern per Freistrahl in den Aufbau eingekoppelt wurde. Mittels eines kontinuierlich einstellbaren Neutraldichtefilters (NDC-100C-4M, Thorlabs) wurde die emittierte Leistung eingestellt. Die Weitfeldlinse (LA1380, Thorlabs), die zur Aufweitung des Laserlichtes über die gesamte Probenoberfläche dient, hatte eine Brennweite von  $f = 500 \,\mathrm{mm}$ . Als dichroitischer Strahlteiler kam für NV-Zentren ein FF560-Di01 (Semrock) und für die Quantenpunkte ein DMLP550 (Thorlabs) zum Einsatz, die jeweils das Laserlicht bei 532 nm reflektieren und im Bereich der Fluoreszenzwellenlängen der Emitter transmittieren. Für die NV-Zentren wurde ein 100x Mikroskopobjektiv mit einer NA von 1,45 verwendet (CFI Plan Apochromat  $\lambda$ 100X Oil, Nikon), während für die Quantenpunkte ein 60x Objektiv mit NA 1,4 (CFI Plan Apo 60x Oil) eingesetzt wurde. Das Scannen der Probenoberfläche im konfokalen Mikroskop wurde durch Verschieben der Proben mittels eines Piezoscanners (P563.3CD, Physik Instrumente) implementiert, der in alle drei Raumachsen um  $300 \,\mu m$  verschiebbar ist. Zur spektralen Filtrierung der Fluoreszenz wurden ein Notch-Filter (NFF533, Thorlabs), ein Langpass-Filter (FEL0550, Thorlabs) und ein Kurzpass-Filter (FES0750, Thorlabs) eingesetzt. Die Back-Focal-Plane-Linse war identisch mit der Weitfeldlinse mit einer Brennweite von  $f = 500 \,\mathrm{mm}$  (LA1380, Thorlabs). Die Back-Focal-Plane-Abbildung wurde mittels einer sCMOS-Kamera aufgenommen, wobei für die NV-Zentren eine Orca-Flash 4.0 (Hamamatsu) und für die Quantenpunkte eine Zyla 4.2 Plus (Andor) eingesetzt wurde. Zur Vermessung in den SPAD-Detektoren (NV-Zentren: SPCM-AQRH-13-FC, Excelitas und Quantenpunkte: SPCM-AQRH-14-FC, Excelitas) wurde das Fluoreszenzlicht mittels eines 10x Mikroskopobjektivs mit einer NA von 0.25 (RMS10X, Thorlabs) in eine Singlemode-Glasfaser (P1-630A-FC-2, Thorlabs) eingekoppelt. Für das Hanbury Brown-Twiss-Interferometer wurde ein glasfaserbasierter Strahlteiler (NV-Zentren: F-CPL-1X2-OPT, Newport und Quantenpunkte: TW670R5F1, Thorlabs) verwendet. Zur zeitkorrelierten Erfassung der von den SPAD-Detektoren ausgesandten Spannungspulse kam für die Messungen an NV-Zentren Pico Harp 300 (PicoQuant) zum Einsatz, wohingegen für die Quantenpunkte ein Time Tagger 20 (Swabian Instruments) verwendet worden ist. Als Spektrometer wurde ein iHR 320 (Horiba Yvon) benutzt.

## 4.3 NV-Zentren in Nanodiamant

Die im folgenden Abschnitt dargestellten Ergebnisse basieren auf Daten, die bereits in Referenz [79] im Rahmen einer Masterarbeit erarbeitet wurden und anschließend in den Referenzen [70] und [71] veröffentlicht wurden. Die Auswertung einiger Messungen wurde deutlich überarbeitet, insbesondere die Berechnung der Unsicherheit von bestimmten Parametern wurde durchgeführt. Trotzdem sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Teile der hier dargestellten Ergebnisse auf Arbeiten vor Beginn der Promotion beruhen. Eine Probe aus Nanodiamanten mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 75 µm (0.15 GAF, Microdiamant) wurde von der Gruppe von Prof. Dr. Stephan Götzinger an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und am Max-Planck-Institut (MPI) für die Physik des Lichts in Erlangen bereitgestellt. Diese Nanodiamant-Suspension wurde durch Spin-Coating auf ein Deckglas aufgebracht, wobei das Lösemittel verdampft und die Nanodiamanten weitestgehend homogen verteilt wurden. Die hier beschriebene Probe wurde bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen untersucht [29, 61, 70, 71, 213]. Die Dichte der NV-Zentren in den Nanodiamanten ist gerade so hoch, dass es leicht ist, einzelne, räumlich isolierte NV-Zentren zu finden.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst ein NV-Zentrum auf dieser Probe durch verschiedene Messungen im konfokalen Mikroskop-Aufbau charakterisiert und anschließend wird die winkelabhängige Abstrahlung untersucht.

## 4.3.1 Charakterisierung eines NV-Zentrums im Konfokal-Mikroskop





Ein Photolumineszenz-Scan der Probenebene ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Die Emission des mit einem roten Kreis markierten Punktes wird im Folgenden näher charakterisiert. In Abbildung 4.6 ist eine Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission dieses Punktes unter Anregung bei  $P = 270 \,\mu\text{W}$  zu sehen. Ein klarer Nachweis für einen nichtklassischen Zustand ist an dem Dip bei  $\tau = 0$  zu erkennen. Die Datenpunkte sind mit der Gleichung 3.3 gefittet worden, wobei der Timing-Jitter des



Abbildung 4.6: Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines NV-Zentrums auf der Nanodiamant-Probe. Abbildung nach [71, 79].

Detektionssystems  $\sigma$  in Abschnitt 3.4.3 verwendet wurde, und die gewonnenen Parameter verwendet worden, um mittels Gleichung 2.14 die rote Kurve einzuzeichnen. Diese stellt den tatsächlichen Verlauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ohne den Einfluss des Timing-Jitters des Detektionssystems dar. Die Parameter lauten  $c_2 = -1,91$ und  $c_3 = 1,00$ , sodass sich nach Gleichung 3.7 für  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0,09 \pm 0,03$  ergibt [70, 71, 79]. Es ist also klar davon auszugehen, dass es sich überwiegend um einen einzelnen Emitter handelt. Außerdem sind  $\tau_2 = (12,2\pm0,2)$  ns und  $\tau_3 = (96,5\pm1,1)$  ns. Insbesondere  $\tau_2$  gibt einen Hinweis auf die tatsächliche Lebensdauer des angeregten Zustandes des NV-Zentrums, die höher sein muss als dieser Fit-Parameter [35, 49–51].



Abbildung 4.7: Messung der spektralen Verteilung der Emission eines NV-Zentrums auf der Nanodiamant-Probe und eines kolloidalen CdS/CdSe-Quantenpunktes. Abbildung nach [71].

Der Nachweis für die Emission eines einfach negativ geladenen NV-Zentrums wurde durch die Messung der spektralen Verteilung geführt. Eine solche Messung bei einer Anregungsleistung von etwa  $270\mu$ W ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Die leicht ausgeprägte ZPL-Emission bei etwa 637nm und das starke Phononenseitenband bis 750 nm zeigen klar, dass es sich tatsächlich um die Emission eines NV-Zentrums handelt. Oberhalb von 750 nm wurde die spektrale Verteilung durch Einsatz eines Kurzpass-Kantenfilters abgeschnitten. Die Abweichung der exakten Lage der ZPL-Emission vom Literaturwert von 637 nm [16, 50, 82] kann durch Spannung und Gitterdefekte im Nanodiamant auftreten [80, 232]. Bei der kleinen Erhöhung in der spektralen Verteilung bei etwa 570 nm bis 575 nm könnte es sich um Raman-gestreute Photonen handeln, denn mit einer Laser-Wellenlänge von 532 nm ist die erste Ordnung der Raman-Streuung in Diamant hier zu erwarten.



Abbildung 4.8: Messung der Sättigungskurve der Emission eines NV-Zentrums auf der Nanodiamant-Probe.

Die Messung der Sättigungskurve der Emission zeigte, dass der Emitter bereits bei unterhalb einer Leistung von 2 mW in Sättigung geht, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist. Die Gleichung 3.10 wurde genutzt, um die Datenpunkte anzufitten, wobei allerdings der lineare Hintergrundparameter mit dem zuvor in der Nähe des Emitters bestimmten Wertes  $m = 19.5 \,\mathrm{s}^{-1} \,\mathrm{\mu} \mathrm{W}^{-1}$  festgehalten wurde. Dann ergeben sich die Parameter  $N_{\rm sat} = (258 \pm 20) \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$  und  $P_{\rm sat} = (93 \pm 17) \,\mu\mathrm{W}$ . Die Messungen der spektralen Verteilung und der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung haben demnach zwar oberhalb der Sättigungsleistung stattgefunden, aber dennoch in einem Bereich, in dem der Hintergrund-Anteil des gesamten Photonenstromes gering gegenüber der Einzelphotonenrate ist, was sich in der Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung durch den niedrigen Wert  $g^{(2)}(\tau=0) = 0.09 \pm 0.03$  gezeigt hat. Die grüne Kurve zeigt die Werte für  $g^{(2)}(\tau=0)$ , die mittels Gleichung 3.12 aus den Parametern der Sättigungsmessung berechnet worden sind. Für die Anregungsleistung  $P = 270 \,\mu\text{W}$  ergibt sich lediglich ein Wert von  $g_{\text{berechnet}}^{(2)}(\tau=0) = 0.053$ , weshalb nicht allein der räumlich homogene, lineare Hintergrund auf der Probe, bei dem es sich z. B. um Raman-Streuung handeln könnte, für die residuale Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit im Photonenstrom verantwortlich sein kann.

Zusammengefasst ergibt sich der Nachweis, dass es sich bei dem hier charakterisierten Emitter um ein einzelnes, einfach negativ geladenes NV-Zentrum in einem Nanodiamant handelt. Außerdem, dass etwaige Hintergrundstrahlung, sei es Raman-Streuung, Streulicht von außerhalb des Probenvolumens und andere fluoreszierende Emitter in der Umgebung, vernachlässigbar wenig zum gesamten Photonenstrom beitragen. Das vorliegende NV-Zentrum wurde anschließend auf seine winkelabhängige Abstrahlung hin vermessen.



#### 4.3.2 Winkelabhängige Abstrahlung und Orientierung des NV-Zentrums

Abbildung 4.9: Vergleich der gemessenen, winkelabhängigen Abstrahlung eines NV-Zentrums mit dem Modell. Inset: Die Back-Focal-Plane Aufnahme mit eingezeichneter Linie entlang derer die Daten entnommen wurden. Abbildung nach [70, 71].

Eine Aufnahme der Emission des zuvor charakterisierten NV-Zentrums in der Back-Focal-Plane wurde erstellt, indem die Emission des NV-Zentrums gemäß der Darstellung in Abschnitt 3.2 für einige Minuten mittels der sCMOS-Kamera integriert wurde. Anschließend wurde in der Nähe des NV-Zentrums, also circa 1 µm entfernt, eine weitere Aufnahme mit der gleichen Integrationszeit aufgenommen. Diese Bilder wurden voneinander subtrahiert, um die Hintergrund-Emission herauszufiltern. Die Differenz, welche näherungsweise der eigentlichen Emission des NV-Zentrums entspricht, ist in Abbildung 4.9 als Inset zu sehen. Entlang der in grau eingezeichneten Linie wurden die Datenpunkte algorithmisch entnommen und gemäß Gleichung 4.20 in die Strahlstärke im Winkelraum umgerechnet. Dabei wurde der Öffnungswinkel des verwendeten Mikroskopobjektivs als Referenzwinkel für den Rand des Bildes verwendet. Das Ergebnis dieser Umrechnung ist in Abbildung 4.9 gemeinsam mit einer Berechnung nach dem in Abschnitt 4.1 ausgearbeiteten Modell dargestellt. Die berechnete Kurve wurde an die Messdaten angefittet und die Parameter lauten  $\vartheta = 60^{\circ}$ ,  $\varphi = 334^{\circ}$  und  $z_0 = 60$  nm. Erkennbar ist, dass die Maxima, die sich beidseitig des kritischen Winkels der Totalreflexion zwischen Luft und Deckglas bei etwa 42° befinden, in beiden Darstellungen übereinander liegen und der Verlauf der Strahlstärke dazwischen qualitativ gut übereinstimmt. Am Maximum selbst ist in der Messung kein deutlich ausgeprägter Peak zu sehen, was auf eine fehlerhafte,



Abbildung 4.10: Messung der Zählrate der Emission des NV-Zentrums über dem Winkel $\delta$ der linearen Polarisation des Anregungslasers.

z. B. eine unscharfe Abbildung der Back-Focal-Plane hindeutet. Der exponentielle Abfall der Strahlstärke oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion stimmt qualitativ ebenfalls gut überein [79].

Die Orientierung des NV-Zentrums wurde mittels einer zweiten, unabhängigen Methode bestimmt, bei der die Zählrate der Emission in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes des Anregungslasers aufgenommen wird. Eine solche Messung ist für das NV-Zentrum in Abbildung 4.10 zu sehen. Es ergibt sich eine eindeutige Form mit zwei Maxima und Minima. Die Orientierung des NV-Zentrums wurde mittels der Gleichungen 3.15 und 3.16 bestimmt zu  $\vartheta = 64^{\circ}, \varphi = 24^{\circ}$  [79].

Die Bestimmung der Orientierung des NV-Zentrums im Laborkoordinatensystem war insofern erfolgreich, als die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$ , die über das Back-Focal-Plane-Imaging und die Polarisationsmethode bestimmt wurden, jeweils ähnlich sind. Die Robustheit dieser Methode wurde in Referenz [70] gezeigt, da hier die obige Charakterisierung für einen weiteren Emitter erfolgreich durchgeführt wurde. Eine Quantifizierung der Messunsicherheit soll hier nicht erfolgen, da insbesondere für das Back-Focal-Plane-Imaging noch deutliche experimentelle Verbesserungen der Abbildungsqualität und ein algorithmisches Verfahren zur Anpassung des Modells an die Messdaten entwickelt werden müsste.

## 4.4 Kolloidale Kern-Schale-Quantenpunkte

Eine Probe mit kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunkten bestehend aus einem Cadmiumselenid-Kern und einer Cadmiumsulfid-Schale, welche durch Spin-Coating auf ein Deckglas aufgebracht wurden, wurde untersucht. Diese Probe wurde von der Gruppe von Prof. Dr. Stephan Götzinger an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und am Max-Planck-Institut (MPI) für die Physik des Lichts in Erlangen bereitgestellt. Strukturgleiche Quantenpunkte wurden bereits in Referenz [144] untersucht. Die Ergebnisse des nachfolgenden Abschnitts wurden bereits in Referenz [71] veröffentlicht.

#### $\times 10^4$ 240 5 235 4.5 4 230 o co co co ci Zählrate (cps) (E<sub>7</sub>) 225 ろ 2 220 1.5 1 215 0.5 210 210 220 205 215 225 230 x (µm)

#### 4.4.1 Charakterisierung der Probe

Abbildung 4.11: Photolumineszenz-Scan der Oberfläche der Quantenpunkt-Probe mit einigen durch rote Kreise markierte Quantenpunkte. Abbildung nach [71].

Bei der Vermessung der Quantenpunkt-Probe ist zunächst klar geworden, dass die Quantenpunkte unter Einstrahlung von Laserlicht ausbleichen können. Dies ist zu sehen, wenn die Abbildungen 4.11 und 4.12 verglichen werden. Sie zeigen einen Photolumineszenz-Scan der gleichen Probenfläche, wobei zwischen den Scans einige Punkte, die mit einem roten Kreis markiert worden sind, für einige Minuten intensiver Laserstrahlung  $(> 50 \mu W)$  ausgesetzt worden sind. Dabei schien die Dauer der stabilen Emission von einem Quantenpunkt länger zu sein, je niedriger die Leistung des Lasers war. Einige Quantenpunkte haben allerdings kein oder nur sehr langsames Ausbleichen bei niedrigen Anregungsleistungen gezeigt. Unklar ist, ob es zu einer Degradierung der Quantenpunkte durch eine lange Lagerzeit unter atmosphärischen Bedingungen gekommen ist. Unter Lasereinstrahlung kann Photooxidation auftreten, die zur optischen Inaktivität des Quantenpunkts führt [71, 233]. Die spektrale Verteilung der Emission der Quantenpunkte war im Allgemeinen sehr ähnlich zueinander. Im Folgenden wird ein Quantenpunkt charakterisiert, der zwar einige Zeit stabil emittiert hat, aber vor der Messung der spektralen Verteilung ausgeblichen ist. Die typische spektrale Verteilung der Emission ist in Abbildung 4.7 dargestellt, wobei es sich, wie bereits erwähnt, nicht um den im Folgenden charakterisierten Quantenpunkt hält. Das Maximum der Emission liegt bei etwa 646 nm, mit einer symmetrischen Verteilung um den Peak zwischen 600 nm und 690nm (FWHM 36nm). Diese Ergebnisse decken sich mit vorherigen Untersuchungen an diesen Quantenpunkten [145].



Abbildung 4.12: Erneuter Photolumineszenz-Scan der Oberfläche der Quantenpunkt-Probe an derselben Stelle zuvor. Die zwischenzeitlich Laserstrahlung ausgesetzten Quantenpunkte (rote Kreise) sind ausgeblichen. Abbildung nach [71].



Abbildung 4.13: Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunktes. Abbildung nach [71].

Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines Quantenpunktes wurde vermessen und ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Aufgrund des Fehlens des Bereiches oberhalb von  $g^{(2)}(\tau) > 1$  (vergleiche Abbildung 4.6) ist davon auszugehen, dass kein weiterer Übergang im elektronischen System von Relevanz ist und daher der Ansatz für ein 2-Niveau-System für den Fit verwendet werden muss. Das bedeutet, dass in Gleichung 3.3 der Parameter  $c_3 = 0$  gesetzt wird. Der Fit der Messdaten ergibt dann die Parameter  $c_2 = -0.7$  und  $\tau_2 = (5.4 \pm 0.4)$  ns und damit  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.30 \pm 0.03$ . Es handelt

sich demnach klar um einen einzelnen Emitter, wenn auch die Einzelphotonengüte des Photonenstromes nicht optimal war, genau wie zuvor bereits berichtet worden ist [145].



4.4.2 Winkelabhängige Abstrahlung und Bestimmung der Orientierung

Abbildung 4.14: Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines Quantenpunktes. Abbildung nach [71].

In Abbildung 4.14 ist im Inset die Aufnahme der Back-Focal-Plane der Emission des Quantenpunktes aus dem vorherigen Abschnitt zu sehen. Entlang des grauen Doppelpfeils wurden die Datenpunkte aus dem Bild entnommen und mittels Gleichung 4.20 in die Strahlstärke der Emission umgerechnet. Diese ist in der Abbildung gemeinsam mit einer berechneten Kurve aus dem Modell aus Abschnitt 4.1 dargestellt, wobei wie für NV-Zentren ebenfalls zwei Übergangsdipolmomente verwendet worden sind [230]. Die Kurven liegen weitestgehend übereinander, wobei die Antisymmetrie der berechneten Kurve für kleine Winkel  $\alpha$  in der Messung kaum sichtbar ist. Für die Berechnung wurden die folgenden Parameter verwendet:  $\vartheta = 30^{\circ}$  und  $\varphi = 35^{\circ}$ , welche durch einen Fit bestimmt worden sind.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die im Abschnitt 4.3 zuerst verwendete Methode zur Bestimmung der Orientierung eines Emitters im Laborkoordinatensystem auch für die hier untersuchten kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunkte erfolgreich angewandt werden konnte. Wegen des niedrigeren Signal-Hintergrund-Verhältnis, insbesondere bei der Messung der Back-Focal-Plane, hat sich die Bestimmung der Orientierung allerdings als deutlich schwieriger dargestellt [71]. Eine Messung der polarisationsabhängigen Zählrate wurde für diese Probe nicht durchgeführt.

## 4.5 Simulationen zur optimierten Probenkonfiguration

Wie in Abschnitt 4.1.3 dargestellt, beträgt die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen bereits circa 80%. Es ist aber auch möglich, die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen auf über 99% zu bringen, indem unter anderem planare Antennenstrukturen verwendet werden, die die winkelabhängige Emission modifizieren [144, 145, 234]. Im Folgenden wird ein Modell [145, 228, 229, 235] vorgestellt, welches für die Berechnung der Aufsammeleffizienz und der relativen Helligkeit, also der Anzahl der emittierten Photonen relativ zu einem freien Emitter in Vakuum, verwendet werden kann, wenn die Probe aus planaren, dielektrischen Schichten besteht. Anschließend wird dieses Modell verwendet, um optimierte Proben-Konfigurationen zu berechnen, die einerseits eine hohe Aufsammeleffizienz, aber andererseits auch eine hohe relative Helligkeit aufweisen.

# 

#### 4.5.1 Modell eines Emitters im planaren Schichtsystem

Abbildung 4.15: Schema eines Dipols mit der Orientierung  $\vartheta$  in einem planaren, dielektrischen Schichtsystem innerhalb einer Schicht der Dicke  $d_e$  und mit dem Brechungsindex  $n_e$  und den Abständen  $z_{-}$  und  $z_{-}$  zu dessen Grenzflächen. Oberhalb des Dipols befinden sich M Schichten mit den Brechungsindizes  $n_1$  bis  $n_M$  und unterhalb N Schichten mit den Brechungsindizes  $n_{-1}$  bis  $n_N$ .

Ein Dipol befindet sich im Medium e für Emitter innerhalb eines planaren, dielektrischen Schichtsystems. Er ist um den Winkel  $\vartheta$  gegen die optische Achse verkippt und hat die Abstände  $z_{\pm}$  zu den Grenzflächen seiner Schicht. Oberhalb liegen M Schichten mit den Brechungsindizes  $n_1$  bis  $n_M$  und unterhalb N Schichten mit den Brechungsindizes  $n_{-1}$  bis  $n_{-N}$ . Alle Schichten besitzen eine Dicke  $d_i$  und die letzten Schichten in beide Richtungen werden als semi-infinit angenommen [145].

Emittiert der Dipol mit der Wellenlänge  $\lambda$ , dann ist der Wellenvektor  $k_0$  im Vakuum [145]

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{4.27}$$

und in jeder Schicht i [145]

$$k_i = k_0 n_i. \tag{4.28}$$

Die Anteile in lateraler Richtung im Medium N sind

$$k_x = k_N \sin(\alpha_N) \cos(\varphi) \tag{4.29}$$

und

$$k_y = k_N \sin(\alpha_N) \sin(\varphi), \qquad (4.30)$$

wobei  $\alpha$  der Winkel gegen die optische Achse ist und  $\varphi$  der Azimutalwinkel. Damit ergibt sich für den Anteil in z-Richtung [145]

$$k_{z,j} = \left[k_j^2 - k_x^2 - k_y^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$
(4.31)

Die gesamte abgestrahlte Leistung des Dipols im unendlich ausgedehnten Raum ist [228]

$$L_{\infty}(n_e) = \frac{n_e p_0^2 k_0^4 c_0}{12\pi\epsilon_0},$$
(4.32)

wobe<br/>i $c_0$ die Lichtgeschwindigkeit ist,  $p_0$  das Dipol<br/>moment und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante. Die winkelabhängige Abstrahlung im Medium N ( $0 < \alpha_N < \pi/2$ ) lautet [228, 229]

$$P^{(p)}(\alpha_N,\varphi) = \frac{\pi^2}{2L_{\infty}} \mu_0 c_0^3 k_N^3 k_e^3 \sin^2(2\alpha_N) |\Phi_N^{(E)}(k_x,k_y)|^2$$
(4.33)

für p-Wellen und für s-Wellen

$$P^{(s)}(\alpha_N,\varphi) = \frac{\pi^2}{2L_{\infty}} n_N^2 c_0^3 k_N^3 k_e^3 \sin^2(2\alpha_N) |\Phi_N^{(H)}(k_x,k_y)|^2.$$
(4.34)

Dabei sind  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante und die skalaren Felder  $\Phi_N^{(H,E)}$  [229]

$$\Phi_N^{(E)}(k_x, k_y) = \frac{t_{e,N}^{(p)} \exp(ik_{z,e}z_-)}{1 - r_{e,M}^{(p)} r_{e,N}^{(p)}} \left[ \Phi_{\infty,-}^{(E)}(k_x, k_y) + r_{e,M}^{(p)} \Phi_{\infty,+}^{(E)}(k_x, k_y) \exp(2ik_{z,e}(d_e - z_-)) \right]$$
(4.35)

und

$$\Phi_N^{(H)}(k_x, k_y) = \frac{t_{e,N}^{(s)} \exp(ik_{z,e}z_-)}{1 - r_{e,M}^{(s)} r_{e,N}^{(s)}} \left[ \Phi_{\infty,-}^{(H)}(k_x, k_y) + r_{e,M}^{(s)} \Phi_{\infty,+}^{(H)}(k_x, k_y) \exp(2ik_{z,e}(d_e - z_-)) \right]. \quad (4.36)$$

\_

Dafür sind [229]

$$\Phi_{\infty,\pm}^{(E)}(k_x,k_y) = \frac{ip_0}{8\pi^2} \left[ \frac{\cos(\theta)}{k_{z,e}} \mp \frac{k_x \sin(\theta)}{(k_x^2 + k_y^2)} \right]$$
(4.37)

und

$$\Phi_{\infty,\pm}^{(H)}(k_x,k_y) = \frac{-ip_0\mu_0k_0c_0k_y\sin(\theta)}{8\pi^2 (k_x^2 + k_y^2)k_{z,e}}.$$
(4.38)

Die Koeffizienten für Reflexion und Transmission zwischen den Schichten lauten [236]

$$r_{i,i\pm1}^p = \left[\frac{k_{z,i}}{n_i^2} - \frac{k_{z,i\pm1}}{n_{i\pm1}^2}\right] / \left[\frac{k_{z,i}}{n_i^2} + \frac{k_{z,i\pm1}}{n_{i\pm1}^2}\right],\tag{4.39}$$

$$r_{i,i\pm1}^{s} = \frac{k_{z,i} - k_{z,i\pm1}}{k_{z,i} + k_{z,i\pm1}},$$
(4.40)

$$t_{i,i\pm1}^{p} = 2k_{z,i} / \left[ \frac{k_{z,i}}{n_i^2} + \frac{k_{z,i\pm1}}{n_{i\pm1}^2} \right], \qquad (4.41)$$

$$t_{i,i\pm1}^s = 1 + \frac{k_{z,i} - k_{z,i\pm1}}{k_{z,i} + k_{z,i\pm1}},$$
(4.42)

$$r_{i,i\pm 2} = \frac{r_{i,i\pm 1} + r_{i\pm 1,i\pm 2}e^{2ik_{z,i\pm 1}d_{i\pm 1}}}{1 + r_{i,i\pm 1}r_{i\pm 1,i\pm 2}e^{2ik_{z,i\pm 1}d_{i\pm 1}}},$$
(4.43)

und

$$t_{i,i\pm 2} = \frac{t_{i,i\pm 1}t_{i\pm 1,i\pm 2}e^{ik_{z,i\pm 1}d_{i\pm 1}}}{1 + r_{i,i\pm 1}r_{i\pm 1,i\pm 2}e^{2ik_{z,i\pm 1}d_{i\pm 1}}}.$$
(4.44)

Insgesamt ergibt sich für die gesamte Abstrahlung als Normierung [229]

$$\int_{4\pi} \left[ P^{(p)}(\alpha,\varphi) + P^{(s)}(\alpha,\varphi) \right] \sin(\alpha) \, d\alpha \, d\varphi = \frac{L_{z_-}(n_e)}{L_{\infty}(n_e)}. \tag{4.45}$$

Die Darstellung als Monte-Carlo-Integration ist

$$\frac{2\pi^2}{2N_{\alpha}N_{\varphi}}\sum_{i=1}^{2N_{\alpha}}\sum_{j=1}^{N_{\varphi}}P(\alpha_i,\varphi_j)\sin(\alpha_i) = \frac{L_{z_-}(n_e)}{L_{\infty}(n_e)}$$
(4.46)

mit  $\alpha_i \in [0, \pi]$  und  $\varphi_i \in [0, 2\pi]$ . Durch ein Mikroskopobjektiv mit dem Öffnungswinkel  $\alpha_0$  kann nur der Anteil

$$\int_{0}^{\alpha_{o}} \left[ \int \left[ P^{(p)}(\alpha,\varphi) + P^{(s)}(\alpha,\varphi) \right] d\varphi \right] \sin(\alpha) d\alpha = \frac{L_{z_{-},o}(n_{e})}{L_{\infty}(n_{e})}$$
(4.47)

aufgesammelt werden, welcher als Monte-Carlo-Integration als

$$\frac{2\pi\alpha_{o}}{N_{\alpha}N_{\varphi}}\sum_{i=1}^{N_{\alpha}}\sum_{j=1}^{N_{\varphi}}P(\alpha_{i},\varphi_{j})\sin(\alpha_{i}) = \frac{L_{z_{-},o}(n_{e})}{L_{\infty}(n_{e})}$$
(4.48)

dargestellt wird. Dabei sind  $\alpha_i \in [0, \alpha_0]$  und  $\varphi_i \in [0, 2\pi]$ . Die Aufsammeleffizienz *CE* ("collection efficiency") ist dann definiert als

$$CE = \frac{L_{z_{-},0}(n_e)}{L_{z_{-}}(n_e)}.$$
(4.49)

Neben der Aufsammeleffizienz ist aber auch die gemessene relative Helligkeit

$$L_{\rm rel} = \frac{L_{z_{-,0}}(n_e)}{L_{\infty}(n_e)}$$
(4.50)

interessant. Im Bilde eines Emitters, etwa eines NV-Zentrums im Nanodiamant, lässt sich die relative Helligkeit so verstehen lässt, dass sich die Lebensdauer des angeregten Zustandes des Emitters entsprechend ändert zu

$$\tau_{z_{-}}(n_e) = \frac{L_{\infty}(n_{\text{dia}})}{L_{z_{-}}(n_e)} \cdot \tau_{\infty}(n_{\text{dia}}), \qquad (4.51)$$

wobei  $\tau_{\infty}(n_{\text{dia}})$  die Lebensdauer im unendlich ausgedehnten Medium ist, was für das NV-Zentrum näherungsweise der Lebensdauer im Bulk gleichkommt. Durch den effektiven Brechungsindex der Umgebung des Emitters senkt oder erhöht sich dann dessen Lebensdauer [237, 238]. Dies ist ähnlich dem Purcell-Effekt [125], bei dem durch Einbringen in einen Resonator die Emission verstärkt wird.

Je nach Anwendungsgebiet sind die Parameter relative Helligkeit  $L_{\rm rel}$  und die Aufsammeleffizienz *CE* von unterschiedlicher Bedeutung. Zur Beurteilung einer Proben-Konfiguration werden im folgenden Abschnitt demnach beide Parameter untersucht und nach einer Proben-Konfiguration mit einer Optimierung beider Parameter gesucht. Dafür werden die genannten Größen mittels der Monte-Carlo-Integration berechnet.

#### 4.5.2 Probenkonfigurationen mit hoher Aufsammeleffzienz



Abbildung 4.16: Drei mögliche Proben-Konfigurationen zur Erhöhung der relativen Helligkeit und Aufsammeleffizienz des Emitters: (a) Antennenstruktur auf Deckglas, (b) Spiegel oberhalb der Emitter, (c) Antennenstruktur auf Deckglas und Spiegel oberhalb der Emitter.

In Abbildung 4.16 sind drei mögliche Proben-Konfigurationen zur Optimierung der Emissionseigenschaften von Emittern in Nanopartikeln, etwa NV-Zentren in Nanodiamanten, zu sehen. Eine Antennenstruktur aus einem dielektrischen Material mit einem vom Deckglas verschiedenen Brechungsindex kann auf dieses aufgebracht werden, bevor die Nanodiamanten durch Spin-Coating auf der Antennenstruktur verteilt werden. Außerdem kann eine Oberfläche mit niedrigem Brechungsindex, die als Spiegel fungiert, von oben in die Nähe der Emitter gebracht werden und so die Emissionseigenschaften verändern. Auch eine Kombination beider Verfahren ist möglich. Selbstverständlich gibt es eine Reihe weiter Möglichkeiten, die optischen Eigenschaften zu optimieren [145], aber hier sollen nur die drei genannten Konfigurationen untersucht werden.

Für die Proben-Konfiguration mit Antennenstruktur wurden die Parameter relative Helligkeit  $L_{\rm rel}$  und Aufsammeleffizienz CE in Abhängigkeit von zwei variablen Parametern berechnet. Diese sind der Brechungsindex  $n_{-1}$  (Parameterbereich 1,05 bis 1,9) und die Dicke der Antennenstruktur  $d_e$  (Parameterbereich 100 nm bis 2500 nm). Weiterhin wurden  $\lambda = 700$  nm als Wellenlänge der Emission,  $z_{-} = 0$  nm und für die NA des Mikro-



Abbildung 4.17: Für die Proben-Konfiguration mit Antennenstruktur sind die relative Helligkeit  $L_{\rm rel}$  und Aufsammeleffizienz *CE* für vertikale und horizontale NV-Zentren in Abhängigkeit der Dicke und des Brechungsindizes der Antennenstruktur dargestellt: (a)  $L_{\rm rel}$  für  $\theta = 0^{\circ}$ , (b)  $L_{\rm rel} \ \theta = 90^{\circ}$ , (c) *CE* für  $\theta = 0^{\circ}$  und (d) *CE* für  $\theta = 90^{\circ}$ .

skopobjektivs ein Wert von 1,45 angenommen. Die Simulation wurde für ein System aus zwei Dipolübergangsmomenten berechnet, deren Orientierung gemäß der Darstellung in Abschnitt 4.1 berechnet wurde, was einem NV-Zentrum entspricht. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 4.17 zu sehen. Die relative Helligkeit bewegt sich für sämtliche Konfigurationen im Bereich von 0,5 bis 1,6, wobei für  $\vartheta = 90^{\circ}$  allgemein eine höhere Helligkeit zu erwarten ist. Zum Vergleich sei erwähnt, dass ohne eine Antennenstruktur die relative Helligkeit für  $\vartheta = 0^{\circ}$  etwa  $L_{\rm rel} = 1,1$  beträgt und für  $\vartheta = 0^{\circ}$  circa  $L_{\rm rel} = 1,5$ . Dieser Wert entspricht dem Ergebnis für  $d_{-1} = 0$ . Es ist also möglich, mit der Aufbringung einer Antennenstruktur mit kleinem Brechungsindex, die relative Helligkeit zu senken. Dies kann verstanden werden, wenn man bedenkt, dass die Präsenz der dielektrischen Grenzfläche zu einem Medium mit einem höheren Brechungsindex erst die Brechung des Dipol-Nahfelds in dieses Medium verursacht. Im Grenzfall  $n_{-1} = 1$  erhält man im Prinzip ein System ohne Antennenstruktur, wobei der
Abstand zur dielektrischen Grenzfläche nun  $z_{-} + d_{-1}$  ist. Eine Erhöhung der Helligkeit über den Referenzwert ohne Antennenstruktur hinaus ist nur in einem sehr engen Parameterbereich  $40 \text{ nm} < d_{-1} < 60 \text{ nm}$  und für hohe Brechungsindizes  $n_{-1} > 1.7$  möglich. Für die Aufsammeleffizienz ergibt sich ein ähnliches Bild. Der Referenzwert ohne Antennenstruktur kann kaum übertroffen werden und wenn, nur geringfügig in einem engen Parameterbereich. Es zeigt sich also, dass durch die reine Aufbringung einer Antennenstruktur die optischen Eigenschaften nur schwer zu verbessern sind.

In Abbildung 4.18 ist eine Simulation der relativen Helligkeit  $L_{\rm rel}$  und der Aufsammel-



Abbildung 4.18: Die relative Helligkeit  $L_{\rm rel}$  (a) und die Aufsammeleffizienz CE (b) für die Proben-Konfiguration mit Spiegel sind in Abhängigkeit des Orientierungswinkels  $\vartheta$  und der Dicke der Emitterschicht  $d_e$  dargestellt.

effizienz CE für die Proben-Konfiguration mit einem Spiegel oberhalb der Emitter zu sehen. Dafür wurde erneut  $\lambda = 700 \,\mathrm{nm}$  als Wellenlänge der Emission,  $z_- = 0 \,\mathrm{nm}$  und für die NA des Mikroskopobjektivs ein Wert von 1,45 angenommen. Die Simulations-Parameter sind der Orientierungswinkel  $\vartheta$  (Parameterbereich 0° bis 90°) und die Dicke der Emitterschicht  $d_e$  (Parameterbereich 200 nm bis 2000 nm), was ein Maß für den Abstand zum Spiegel ist. In dieser Proben-Konfiguration ist die Aufsammeleffizienz CE stets oberhalb von 96%, was durch die Präsenz des Spiegels leicht zu verstehen ist, denn dieser reflektiert nahezu alles Licht in Richtung des Mikroskopobjektivs. Die relative Helligkeit  $L_{\rm rel}$  variiert aber deutlich zwischen 1,2 und 2,2. Bei einem Abstand von etwa 420 nm ist die höchste relative Helligkeit zu finden, die für  $\vartheta = 90^{\circ}$  ihr absolutes Maximum annimmt, aber auch für alle anderen Orientierungen die höchste Helligkeit ergibt. Es ist anzunehmen, dass es bei diesem Abstand zur Weitwinkel-Interferenz der am Spiegel reflektierten Photonen mit den in Richtung des Mikroskopobjektivs emittierten Photonen kommt. Dementsprechend gibt es einen Bereich für kleinere  $d_e$ , in dem es zur destruktiven Interferenz kommt und daher zur Absenkung der relativen Helligkeit.

Zuletzt ist in Abbildung 4.19 eine Simulation mit Antennenstruktur und Spiegel oberhalb der Emitterschicht zu sehen. Die Dicken der Antennenstruktur  $d_{-1}$  (Parameterbereich von 100 nm bis 2000 nm) und der Emitterschicht  $d_e$  (Parameterbereich von 100 nm bis 2000 nm) sind variabel und erneut wurden  $\lambda = 700$  nm als Wellenlänge der Emissi-



Abbildung 4.19: Für die Proben-Konfiguration mit Antennenstruktur und Spiegel sind die relative Helligkeit  $L_{\rm rel}$  und Aufsammeleffizienz *CE* für vertikale und horizontale NV-Zentren in Abhängigkeit der Dicke der Antennenstruktur  $d_{-1}$  und der Emitterschicht  $d_e$  dargestellt: (a)  $L_{\rm rel}$  für  $\theta = 0^{\circ}$ , (b)  $L_{\rm rel}$  für  $\theta = 90^{\circ}$ , (c) *CE* für  $\theta = 0^{\circ}$  und (d) *CE* für  $\theta = 90^{\circ}$ .

on,  $z_{-} = 0$ nm und für die NA des Mikroskopobjektivs ein Wert von 1,45 angenommen. Außerdem ist der Brechungsindex der Antennenstruktur  $n_{-1} = 1,35$ . Die Aufsammeleffizienz liegt bei jeder Konfiguration über 98% und steigt oberhalb von  $d_{-1} \approx 200$  nm auf mehr als 99%. Der Abstand zum Spiegel hat nur einen marginalen Einfluss auf die Aufsammeleffizienz. Für die relative Helligkeit ergibt sich ein anderes Bild. Zunächst sei zu bemerken, dass kein so hoher Wert erreicht werden kann wie bei der Proben-Konfiguration nur mit Spiegel oberhalb der Emitter. Dies ist dadurch bedingt, dass der Brechungsindex der Antennenstruktur niedriger ist als der des Deckglases und damit der effektive Brechungsindex für den Emitter niedriger wird. Die höchste relative Helligkeit  $L_{\rm rel} \approx 1,7$  für  $\vartheta = 0^{\circ}$  wird im Bereich um  $d_e \approx 270$  nm und  $d_{-1} \approx 430$  nm erreicht. Entlang dieses Wertes für  $d_e$  ist die relative Helligkeit weitestgehend sehr hoch, unabhängig von dem konkreten Wert von  $d_{-1}$ . Auch für die Orientierung  $\vartheta = 90^{\circ}$  ergibt sich die höchste relative Helligkeit bei  $d_e \approx 430$  nm.

Zur Maximierung der relativen Helligkeit ist demnach die Nutzung einer spiegelnden Fläche oberhalb der Emitter sinnvoll. Eine Antennenstruktur würde nur dann zu einer Erhöhung der relativen Helligkeit führen können, wenn sie den effektiven Brechungsindex nicht absenkt, also insbesondere dann, wenn sie selbst einen hohen Brechungsindex hat. Die Genauigkeit, mit der der Abstand zwischen Emittern und Spiegel eingestellt werden müsste, liegt bei lediglich  $\approx 50$  nm. Die Aufsammeleffizienz kann dagegen nur durch eine Kombination aus Antennenstruktur und Spiegel auf über 99% erhöht werden. In diesem Fall ist aber der Abstand des Spiegels nicht mehr relevant, solange die Antennenstruktur eine gewisse Dicke besitzt. Das Justieren einer solchen Proben-Konfiguration wäre also deutlich einfacher als die reine Ausnutzung eines Spiegels. Je nachdem, welcher Parameter, relative Helligkeit oder Aufsammeleffizienz, für die konkrete Anwendung von größerem Interesse ist oder ob die Einstellung des Spiegel-Abstandes im Aufbau präzise erfolgen kann, ist entweder die Ausnutzung nur eines Spiegels oder eines Spiegels in Kombination mit einer Antennenstruktur sinnvoll.

## 4.6 Zusammenfassung der Untersuchungen zur winkelabhängigen Emission

Mittels der Erweiterung eines Modells von Lukosz [226–228] auf Emitter mit zwei orthogonalen Dipolübergangsmomenten, wie NV-Zentren, wurde die winkelabhängige Abstrahlung dieser Emitter berechnet und mit Back-Focal-Plane Abbildungen der Emission eines einzelnen NV-Zentrums verglichen [70, 79]. Dabei konnten die Darstellungen des aufgestellten Modells verifiziert werden und auch die Bestimmung des Orientierungswinkels des Emitters über die winkelabhängige Abstrahlung wurde mit einer weiteren Methode verglichen [70, 79]. Bei dieser Methode wird die Zählrate am Detektor in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des linear polarisierten Laserlichts gemessen, um die Orientierung des Emitters zu bestimmen. Die winkelabhängige Abstrahlung wurde für einen kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunkt ebenfalls untersucht und die Methode zur Bestimmung der Orientierung des Emitters angewandt [71].

Die Aufsammeleffizienz des konfokalen Mikroskop-Aufbaus mit einem Öl-Objektiv und Emittern in Nanopartikeln auf einem Deckglas wurde berechnet zu > 80% [70, 79]. Zur weiteren Erhöhung der Aufsammeleffizienz wurde ein Modell für Emitter in einem planaren Schichtsystem dargestellt [145, 228, 229, 235]. Mittels dieses Modells wurden verschiedene Proben-Konfigurationen untersucht und eine Erhöhung der relativen Helligkeit und der Aufsammeleffizienz gezeigt. Die experimentelle Umsetzung dieser Proben-Konfigurationen ist bisher nicht erfolgt, ähnliche Experimente waren aber bereits erfolgreich [144, 145].

# 5 Neuartige Farbzentren in Diamant

Das NV-Zentrum ist aufgrund seiner einfachen Herstellung und hervorragenden Eigenschaften der *Goldstandard* der Farbzentren in Diamant, was sich durch die Vielfalt der heute schon genutzten Anwendungen zeigt. So ist das NV-Zentrum etwa für die Sensorik elektrischer oder magnetischer Felder [239, 240], als Sensor für thermische Leitfähigkeit [241], als Marker in biologischen Systemen [63] oder für die Quantenoptik [242] einsetzbar und wurde darüber hinaus auch für den Einsatz in der Radiometrie kleiner Photonenströme erforscht [61, 183]. Wenn die spektrale Verteilung der emittierten Photonen gewissen Anforderungen entsprechen muss, wie in der Radiometrie kleiner Photonenströme [61, 183], dann ist die Nutzung eines NV-Zentrums mit seiner breitbandigen Emission allerdings nicht optimal. In den vergangenen Jahren ist daher die Suche nach neuartigen Farbzentren mit vorteilhafteren Emissionseigenschaften, etwa schmalbandigerer Emission, unternommen worden. Insbesondere Farbzentren auf Basis von Atomen der 4. Hauptgruppe sind mögliche Kandidaten. Dies sind das SiV-Zentrum [92], das GeV-Zentrum [24], das SnV-Zentrum [25] und das PbV-Zentrum [111]. Außerdem gibt es Hinweise auf schmalbandige Emission durch das MgV-Zentrum [123].

Im Rahmen dieser Arbeit werden neuartige Farbzentren dahin gehend untersucht, ob sie für den Einsatz in der Radiometrie kleiner Photonenströme nutzbar sind. Dafür wurde von Prof. Dr. Jacopo Forneris von der Universität Turin ein Bulk-Diamant zur Verfügung gestellt, der GeV-Zentren beinhaltet. Ein weiterer Bulk-Diamant mit SnV-Zentren wurde von der Prof. Dr. Christoph Becher an der Universität des Saarlandes zur Verfügung gestellt. Beide Proben werden im folgenden auf ihre optischen Eigenschaften in einem konfokalen Mikroskop-Aufbau untersucht. Dazu wurde der Aufbau in wesentlichen Teilen verändert, sodass im ersten Abschnitt zunächst die verwendete Konfiguration dargestellt wird.

## 5.1 Messaufbau – Konfiguration für Bulk-Diamant

Der konfokale Mikroskop-Aufbau wurde bereits in Kapitel 3 erläutert. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Im Folgenden werden die für die Charakterisierung der GeV- und SnV-Proben verwendeten Komponenten mit ihren wesentlichen optischen Eigenschaften benannt. Ein Laser mit einer Wellenlänge von 532nm (Ventus 532, Laser Quantum) wurde zur Anregung verwendet. Ein kontinuierlich einstellbarer Neutraldichtefilter (NDC-100C-4M, Thorlabs) wurde zur Regulierung der eingestrahlten Leistung genutzt. Der dichroitische Strahlteiler (DMLP550, Thorlabs) hatte eine Grenzwellenlänge bei circa 550nm. Zur Fokussierung auf die Probe wurde ein 50x Mikroskopobjektiv mit einer NA von 0,95 (MPLAPON50X, Olympus) verwendet. Der Piezoscanner (P563.3CD, Physik Instrumente) diente zum Rastern der Probe. Die spektrale Filtrierung der Fluoreszenz wurde durch einen Notch-Filter (NFF533, Thorlabs) und für die Messungen an GeV-Zentren mit einem Bandpass-Filter mit einem Transmissionsbereich von 592nm bis 648nm (#33-911, Edmund Optics) und bei SnV-Zentren mit einem Langpass-Filter (FEL0600, Thorlabs) und einem Kurzpass-Filter (FES0650, Thorlabs) mit einem Transmissionsbereich von kombiniert 600nm bis 650nm umgesetzt. Ein 10x Mikroskopobjektiv (RMS10X, Thorlabs) wurde für die Fokussierung auf eine Single-Mode-Glasfaser (P1-630A-FC-2, Thorlabs) verwendet, welche das Pinhole des konfokalen Mikroskops darstellt. Die Aufteilung des Photonenstroms geschah durch einen glasfaserbasierten Strahlteiler (TW670R5F1, Thorlabs). Weiterhin wurden zwei SPAD-Detektoren (SPCM-AQRH-14-FC, Excelitas), eine Time Tagger 20 (Swabian Instruments) und ein Spektrometer (iHR 320, Horiba Yvon) verwendet.

## 5.2 Untersuchung von Zinn-Fehlstellen-Zentren



Der folgende Abschnitt behandelt die Untersuchung der Diamant-Probe mit SnV-Zentren.

Abbildung 5.1: Photolumineszenz-Scan der SnV-Probe in einem Gebiet von  $16\,\mu\mathrm{m}\times16\,\mu\mathrm{m}$ mit isolierten Emittern. Die mit den vier roten Kreisen markierten Emitter wurden weiter untersucht.

## 5.2.1 Herstellung der Probe

Die Probe mit einer Größe von  $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 25 \mu\text{m}$  wurde von der Gruppe von Prof. Dr. Christoph Becher von der Universität des Saarlandes zur Verfügung gestellt. Sie wurde hergestellt, indem ein Diamant-Plättchen nach einer intensiven Reinigung in einem Säurebad und einem thermischen Annealingprozess bei 1200 °C für 4h unter Hochvakuum, in einer ICP-Anlage auf eine Dicke von circa 25 µm heruntergeätzt wurde. Anschließend wurden Zinn-Ionen bei 80 keV implantiert, was nach der Software "Stopping Ranges of Ion in Matter" [243] in einer Tiefe im Diamant von etwa 26 nm resultiert. Die Fluenz der Ionen lag bei  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Bei einer Wahrscheinlichkeit zwischen 1% und 2%, dass aus einem implantierten Ion ein SnV-Zentrum wird, ergäbe sich eine theoretische Dichte von 10 bis 20 Farbzentren pro  $10\,\mu\text{m} \times 10\,\mu\text{m}$ . Zur Herstellung der SnV-Zentren aus den implantierten Ionen wurde erneut ein thermisches Annealing bei  $1200\,^{\circ}\text{C}$  für 4h unter Hochvakuum durchgeführt. Durch die Temperatur werden Fehlstellen im Kristallgitter mobil und können von den Sn-Ionen eingefangen werden. Die Probe wurde zuletzt erneut in Säure gereinigt und auf einem Silizium-Substrat befestigt. Im Anschluss konnte sie im konfokalen Mikroskop untersucht werden.

#### 5.2.2 Optische Charakterisierung

In Abbildung 5.1 ist ein Photolumineszenz-Scan der SnV-Probe zu sehen. Die Anregungsleistung des Lasers betrug bei dieser Messung etwa 4 mW und es sind isolierte Emitter zu sehen, von denen die vier markierten und durchnummerierten Emitter weiter untersucht worden sind. Die Zählrate der Emitter betrug circa  $30 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und der Hintergrund im Zwischenraum der Emitter lag zwischen  $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und  $6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Damit ergibt sich ein Signal-Hintergrund-Verhältnis von lediglich 5:1. Allerdings wurde, wie auch bei den folgenden Messungen, der glasfaserbasierte 50:50 Strahlteiler verwendet. Dies hatte zur Folge, dass nur die Hälfte der maximal möglichen Zählrate erreicht werden konnte.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission von vier SnV-Zentren.

Nr.	$g^{(2)}(\tau=0)$	$g^{(2)}_{\rm korr}(\tau=0)$
1	$0,\!35 \pm 0,\!07$	$0,\!04_{-0,04}^{+0,11}$
2	$0,\!43 \pm 0,\!11$	$0,\!06^{+0,18}_{-0,06}$
3	$0,\!41 \pm 0,\!05$	$0,06\substack{+0,09\\-0,06}$
4	$0,42_{-0,42}^{+0,45}$	$0,\!01_{-0,01}^{+0,77}$

Die Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung dieser Emitter, wie in Abbildung 5.2 zu sehen, zeigen starke Hinweise auf Einzelphotonenemission. Die Messungen wurden mittels Gleichung 3.3 gefittet und der Wert für  $g^{(2)}(\tau = 0)$  mit Gleichung 3.7 berechnet. Außerdem wurden zum Vergleich die um das Hintergrund-Signal korrigierten Werte  $g^{(2)}_{korr}(\tau = 0)$  mittels Gleichung 3.11 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass die residuale Multi-Photonen-Emission fast ausschließlich durch den Hintergrund auf der Probe zu erklären ist und es sich bei allen vier Emittern um Einzelphotonenemitter handelt.

In Abbildung 5.3 sind die Messungen der spektralen Verteilung der Emission der vier Emitter zu sehen. Alle Emitter emittieren mit ihrer ZPL bei unterschiedlichen Wellenlängen. In Tabelle 5.2 sind die Lage und volle Halbwertsbreite der jeweiligen ZPL-Emission aufgeführt. Aus der Literatur sind für Sn-basierte Farbzentren, also auch SnV-Zentren, mehrere Emissionslinien bekannt. Diese können sich auch durch den Ladungszustand des jeweiligen Farbzentrums unterscheiden. So wurde von Linien bei 619nm bis 620nm [34, 51, 74, 104, 106, 108, 119, 120], 624nm [121], 631nm [51] und 647nm [51] berichtet, wobei weitestgehend Konsens besteht, dass es sich bei der 620nm Linie um die Emission des negativ geladenen SnV-Zentrums handelt. Die Lage der Linien der Emitter 2 und



Abbildung 5.2: Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission der vier in Abbildung 5.1 markierten Emitter, wobei (a) 1, (b) 2, (c) 3 und (d) 4 ist. Alle vier Emitter zeigen klar Einzelphotonenemission.

3 wäre demnach eher dem negativ geladenen SnV-Zentrum zuzuordnen, da eine gewisse Varianz der exakten Lage bekannt ist [51]. Emitter 1 ist nicht klar zuordenbar. Bei Emitter 4 handelt es sich vermutlich um einen Emitter in dem Zustand, der die ZPL-Emission nominell bei 647 nm hat. Die Klärung des Ladungszustandes und des Ursprungs der jeweiligen Emitter war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Messungen der spektralen Verteilung der Emission von vier SnV-Zentren.

Nr.	ZPL	FWHM
1	$626{,}6\mathrm{nm}$	$2,8\mathrm{nm}$
2	$621{,}3\mathrm{nm}$	$2,\!8\mathrm{nm}$
3	$623{,}4\mathrm{nm}$	$6{,}3\mathrm{nm}$
4	$648,\!2\mathrm{nm}$	$3,1\mathrm{nm}$

In Abbildung 5.4 ist die Messung der Sättigungskurve der Emission des Emitters Nummer 1 zu sehen. Außerdem wurde in einem Abstand von ungefähr 1 µm eine Messung des



Abbildung 5.3: Spektrale Verteilung der Emission der vier zuvor charakterisierten Punkte auf der SnV-Probe.



Abbildung 5.4: Messung des Sättigungsverhaltens der Emission des SnV-Zentrums Nummer 1 und dessen Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung.

Hintergrundes durchgeführt. Der Hintergrund wurde linear angefittet, wodurch sich der Parameter  $m = (1,48 \pm 0,04) \mathrm{s}^{-1} \mathrm{\mu} \mathrm{W}^{-1}$  ergibt. Für den Fit der Messwerte am Ort des Emitters mittels Gleichung 3.10 wurde dieser Parameter m festgehalten. Die übrigen freien Parameter sind dann  $N_{\mathrm{sat}} = (69 \pm 12) \cdot 10^3 \mathrm{s}^{-1}$  und  $P_{\mathrm{sat}} = (5,0 \pm 1,3) \mathrm{mW}$ . Da bei der Messung der 50:50 Strahlteiler verwendet worden ist, kann von einer totalen Sättigungs-

zählrate ohne Nutzung des Strahlteilers von circa  $150 \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$  ausgegangen werden. Aus dem Verhältnis der Einzelphotonenrate zum Hintergrund wurde mittels Gleichung 3.12 ein Verlauf für  $g^{(2)}(\tau=0)$  in Abhängigkeit der Anregungsleistung P berechnet und in der Abbildung eingefügt. Die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung deckt sich im Rahmen der Unsicherheit mit der berechneten Kurve.

Es konnte gezeigt werden, dass die mit Sn-Ionen dotierte Diamant-Probe tatsächlich Sn-basierte Farbzentren beinhaltet, die nach Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission als Einzelphotonenemitter identifiziert werden konnten. Die Zählrate in Sättigung lag bei etwa  $150 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert liegt im Bereich dessen, was bei ähnlich oberflächennahen Emittern aus dem gleichen Herstellungsprozess zuvor berichtet wurde [104, 105]. Allerdings konnten von anderen Gruppen auch Zählraten von  $530 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und bis zu  $1370 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  erreicht werden [25, 122]. Die genaue Ursache der niedrigen Zählrate zu finden, war nicht Gegenstand dieser Arbeit, allerdings gibt es Untersuchungen zur Stabilität des Ladungszustandes von Sn-basierten Emittern [106], die einen möglichen Erklärungsansatz geben könnten. Nicht alle Emitter haben die für die einfach negativ geladenen SnV-Zentren typische ZPL-Emission bei etwa 620 nm gezeigt.

## 5.3 Untersuchung von Germanium-Fehlstellen-Zentren

Der folgende Abschnitt behandelt die Untersuchung der Diamant-Probe mit GeV-Zentren.

#### 5.3.1 Herstellung der Probe

Die Probe wurde von der Gruppe von Prof. Dr. Jacopo Forneris von der Universität Turin zur Verfügung gestellt. Der Diamant hat eine Größe von  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ . Zweifach geladenen Ge-Ionen wurden bei 3MeV im Diamant implantiert und im Anschluss sind durch ein thermisches Annealing bei  $1200 \,^{\circ}\text{C}$  für 2h unter Hochvakuum GeV-Zentren formiert. Die Dosis der Ionen lag bei  $1,04 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Die Dichte der GeV-Zentren wird damit als deutlich höher erwartet, als für die Auffindung von einzelnen Emittern im implantierten Gebiet notwendig wäre. Durch Streuung von Ionen am Rand der verwendeten Aluminium-Maske haben sich allerdings einzelne GeV-Zentren im Randbereich des implantierten Gebietes formiert. Die Tiefe der Emitter liegt bei  $(1,12\pm0,13)$  µm, was mit der Software "Stopping Ranges of Ion in Matter" [243] berechnet worden ist. Die Probe wurde anschließend in einem O<sub>2</sub>-Plasma und einem Säurebad aus einer 3:1 Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure gereinigt. Die Probenpräparation ist auch in Referenz [35] erläutert.

#### 5.3.2 Optische Charakterisierung

Ein Photolumineszenz-Scan der GeV-Probe ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Bei dem Gebiet handelt es sich um den Rand des implantierten Gebietes, in dem die Emitterdichte ausreichend niedrig ist, sodass einzelne Emitter zu erkennen sind. Ein Emitter, der mit einem roten Kreis markiert wurde, wird im Folgenden weiter untersucht. Er zeigte eine Zählrate von etwa  $53 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und die Hintergrundzählrate im Zwischenraum der Emitter lag bei etwa  $4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Damit ist das Signal-Hintergrund-Verhältnis etwa 13:1. Die Messung wurde bei einer Anregungsleistung von etwa 750 µW durchgeführt.

Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung des Emitters wurde bei  $P = 2 \,\mathrm{mW}$  vermessen



Abbildung 5.5: Photolumineszenz-Scan der GeV-Probe in einem Gebiet von  $8\mu m \times 8\mu m$  mit isolierten Emittern. Der mit dem roten Kreis markierte Emitter wurde weiter untersucht.



Abbildung 5.6: Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission des in Abbildung 5.5 markierten Emitters.

und ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Gleichung 3.3 wurde angewandt, um die Messdaten anzufitten und Gleichung 3.7, um den Wert  $g^{(2)}(\tau=0) = 0.18 \pm 0.03$  zu berechnen. Der um den Hintergrund korrigierte Wert beträgt  $g^{(2)}_{korr}(\tau=0) = 0.01$ , was bedeutet, dass die residuale Multi-Photonen-Emission nahezu vollständig dem linearen Hintergrund zuzu-ordnen ist. Der Emitter ist demnach als Einzelphotonenemitter anzusehen.



Abbildung 5.7: Spektrale Verteilung der Emission des zuvor charakterisierten Punktes auf der GeV-Probe.

In Abbildung 5.7 ist die Messung der spektralen Verteilung der Emission des zuvor charakterisierten Einzelphotonenemitters zu sehen. Die ZPL-Emission liegt bei 609,5 nm mit einer FWHM von 5,2 nm. Der Emitter ist trotz der Abweichung von der nominellen Lage der ZPL-Emission bei 602 nm [17, 24, 115] als GeV-Zentrum anzusehen. Die konkrete Ursache für die starke Abweichung wurde nicht weiter untersucht, da sich insgesamt eine starke Streuung der Wellenlänge der Nullphononenlinie auf dieser Probe feststellen ließ.



Abbildung 5.8: Messung des Sättigungsverhaltens der Emission des GeV-Zentrums und dessen Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung.

70

Zuletzt wurde die Sättigungskurve des GeV-Zentrums gemessen, welche in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Mittels eines linearen Fits des Hintergrundes hat sich der Parameter  $m = (3.71 \pm 0.03) \,\mathrm{s^{-1} \mu W^{-1}}$  ergeben. Dieser wurde bei dem Fit der Messwerte am Ort des Emitters mittels Gleichung 3.10 festgehalten. Die Sättigungszählrate beträgt  $N_{\rm sat} = (264 \pm 65) \cdot 10^3 \,\mathrm{s^{-1}}$  und  $P_{\rm sat}$  ist  $(3.6 \pm 1.3) \,\mathrm{mW}$ . Der aus diesen Parametern mittels Gleichung 3.12 berechnete Verlauf der  $g^{(2)}(0)$ -Werte in Abhängigkeit von der Anregungsleistung P liegt unterhalb des 95% Konfidenzintervalls des Messwertes (siehe Abbildung 5.8), aber dennoch kann von einer weitestgehend vorhandenen Konsistenz zwischen Auswertung der Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung und der Sättigungskurve ausgegangen werden.

Auch für die Diamant-Probe mit implantierten Ge-Ionen konnte gezeigt werden, dass durch das anschließende Annealing GeV-Zentren entstanden sind, von denen eines mit  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.18 \pm 0.03$  und einer Sättigungszählrate von  $N_{\text{sat}} = (264 \pm 65) \cdot 10^3 \,\text{s}^{-1}$  charakterisiert worden ist.

## 5.4 Zusammenfassung der Untersuchungen an neuartigen Farbzentren in Diamant

Zwei Diamant-Proben, in die Zinn- beziehungsweise Germanium-Ionen implantiert wurden, wurden in einem konfokalen Mikroskop-Aufbau hinsichtlich der Einzelphotoneneigenschaften ihrer Emission untersucht. Dabei konnte die erfolgreiche Formierung von Farbzentren auf Basis von Zinn, im Wesentlichen SnV-Zentren, und die Formierung von GeV-Zentren nachgewiesen werden. Einzelne Emitter wurden weiter charakterisiert und haben Einzelphotonenemission gezeigt. Die Sättigungszählrate lag bei den untersuchten Emittern bei  $150 \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$  für ein SnV-Zentrum und  $264 \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$  für ein GeV-Zentrum. Während die Implantationstiefe der Sn-Ionen zu gering ist, wurde die Diamant-Probe mit GeV-Zentren wegen der durchschnittlichen Tiefe der Emitter von über einem Mikrometer für die Herstellung von Festkörper-Immersionslinsen ausgewählt, die die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen erhöhen soll. Die Herstellung solcher Festkörper-Immersionslinsen und die weitere Untersuchung der GeV-Zentren ist im nächsten Kapitel dargestellt.

# 6 Ein Einzelphotonenemitter unter einer Festkörper-Immersionslinse

In dem folgenden Kapitel ist die Untersuchung der Diamantprobe mit GeV-Zentren hinsichtlich der Verbesserung der Emissionseigenschaften durch die Fabrikation von Festkörper-Immersionslinsen in der Diamantoberfläche in Kooperation mit der TU Braunschweig dargestellt. In diesem Zusammenhang wurden zusätzlich einige Teile des Aufbaus optimiert, um eine höhere Transmission der emittierten Photonen zu erreichen und so die gemessene Zählrate zu maximieren. Die Emission eines GeV-Zentrums wurde im Detail auf ihre Einzelphotoneneigenschaften untersucht, etwa unter Ausnutzung eines zweidimensionalen Filters der Detektionsereignisse, das heißt in Abhängigkeit der Ankunftszeit der Photonen relativ zum Laserpuls zur Analyse der Einzelphotonengüte. Außerdem wurde die Systemeffizienz der Einzelphotonenquelle untersucht.

## 6.1 Herstellung von Festkörper-Immersionslinsen in der Diamantoberfläche

Festkörper-Immersionslinsen, die in Abschnitt 2.2.2 eingeführt worden sind, stellen eine vergleichsweise simple Methode dar, die mögliche Zählrate einer Einzelphotonenquelle zu erhöhen. Dieser Effekt beruht etwa auf der Verhinderung der internen Totalreflexion im Diamanten, dessen Brechungsindex im Bereich n = 2,4 bis n = 2,45 für sichtbares Licht liegt [62]. Der Grenzwinkel zur internen Totalreflexion in Luft liegt daher bei lediglich 24°. Außerdem wird das aus dem Diamanten ausgekoppelte Licht nicht in höhere Winkelbereiche gebrochen. Da für radiometrische Anwendungen die Zählrate der Einzelphotonen von entscheidender Bedeutung ist, stellen Festkörper-Immersionslinsen hier ein geeignetes Mittel zur Anwendung von Bulk-Diamant-Emittern für die Radiometrie dar.

Zur Herstellung der Festkörper-Immersionslinsen in der Oberfläche der Diamantprobe mit GeV-Zentren wurde ein fokussierter Ionenstrahl verwendet. Das in Kooperation mit Markus Etzkorn und Zhe Liu von der TU Braunschweig verwendete Gerät wird als "focused ion beam scanning electron microscope" oder kurz FIB-SEM bezeichnet (Helios 5 UX Dual Beam, Thermo Fisher). Es besteht aus zwei Teilchenquellen, aus denen jeweils ein fokussierter Strahl auf ein Objekt geworfen werden kann. Dies ist einerseits ein Elektronenstrahl, mit dessen Hilfe ein Bild der Oberfläche des Objektes erzeugt werden kann, also ein Rasterelektronenmikroskop. Der zweite Strahl, der aus Gallium-Ionen besteht, kann zur Nanostrukturierung verwendet werden. Wegen der, im Vergleich mit Elektronen, um ein Vielfaches höheren Masse der Ionen sind diese in der Lage, Atome aus dem Gitter des Festkörpers zu schlagen, auf den sie fokussiert werden. So ist es möglich, mit einer Präzision im Bereich weniger Nanometer, Strukturen in den – in diesem Fall – Diamanten zu fabrizieren. Die Ionen wurden mit einer Spannung von 30 kV beschleunigt und der Gesamtstrom des Ionenstrahls betrug 0,75 nA.

Die Festkörper-Immersionslinsen wurden mithilfe einer Ionenstrahl-Maske der Größe 456 Pixeln mal 456 Pixeln und 256 Expositionsstufen hergestellt, um die etwa 4 $\mu$ m mal 4 $\mu$ m



Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der aus der Ionenstrahl-Maske resultierenden hemisphärischen Festkörper-Immersionslinse in der Seitenansicht.

große Nanostruktur in die Diamantoberfläche zu schneiden. Ein Pixel der Ionenstrahl-Maske entspricht demnach einer physischen Größe von circa 10 nm. In Abbildung 6.1 ist eine Seitenansicht des Profils einer Festkörper-Immersionslinse zu sehen. Die Hälfte der Gesamtbreite besteht aus der Hemisphäre, anschließend befindet sich eine linear ansteigende Flanke. Die erwähnte Größe der Nanostruktur entspricht dem Radius einer Festkörper-Immersionslinse von circa 1µm, was auch etwa mit der Implantationstiefe der Ionen übereinstimmt. Diese Bedingung muss stets erfüllt sein, sodass der Emitter möglichst im Zentrum der Hemisphäre liegt. Bei der Fabrikation von kleineren Festkörper-Immersionslinsen wurde zunächst so viel Diamant abgetragen, dass die Distanz der Emitter zur neuen Oberfläche dem gewünschten Radius der Immersionslinse entspricht.

Wegen der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit von Diamant können sich im Fabrikationsprozess elektrisch geladene Teilchen wie Gallium-Ionen auf der Oberfläche des Diamanten sammeln und den Ionenstrahl ablenken. Dieses Phänomen ist auch in Abbildung 6.2 zu sehen, in der eine Festkörper-Immersionslinse mittels eines Rasterelektronenmikroskops abgebildet ist. Am oberen rechten Rand der Immersionslinse ist ein hellgraues Kreissegment zu sehen, welches durch Ablenken des Ionenstrahls entstanden ist. So wurde die Immersionslinse zunächst an dieser Stelle geschnitten und der Strahl innerhalb kürzester Zeit nach links unten verschoben, sodass tatsächlich an dieser neuen Position die Festkörper-Immersionslinse geschnitten wurde. Die Verschiebung betrug in diesem Fall etwas weniger als 1 µm, wobei in ähnlichen Prozessen auch größere Verschiebungen auftraten. Durch Aufsputtern eines Films aus amorphem Kohlenstoff mit einer Dicke von circa 10 nm konnte später eine signifikante Verringerung des Drifts erreicht werden. Vermutlich durch die höhere Leitfähigkeit des amorphen Kohlenstoffs war es möglich, dass Ladungen effektiver von der Aufschlagstelle des Ionenstrahls dissipieren konnten. Eine Matrix aus Festkörper-Immersionslinsen mit einem Badius von 0 5 µm wurde au-

Eine Matrix aus Festkörper-Immersionslinsen mit einem Radius von  $0.5\,\mu$ m wurde außerhalb des implantierten Gebietes der Diamant-Probe fabriziert, allerdings noch ohne amorphen Kohlenstoff auf die Oberfläche zu sputtern. Im implantierten Gebiet ist zwar eine hohe Emitterdichte zu finden, allerdings liegen hier auch meist mehrere Farbzentren unterhalb einer Linse. Außerhalb des implantierten Gebietes ist die Emitterdichte rela-



Abbildung 6.2: Beispiel einer Festkörper-Immersionslinse, welche durch einen Ionenstrahl in die Diamantoberfläche geschnitten und mittels eines Rasterelektronenmikroskops bei 5kV und 0,1 nA unter einem Verstellwinkel von 52° zur Oberflächennormale abgebildet wurde [35].



Abbildung 6.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Matrix aus Festkörper-Immersionslinsen in der Oberfläche der Diamant-Probe bei 5kV und 0,1 nA unter einem Verstellwinkel von 52 °C zur Oberflächennormale. Eine Immersionslinse (roter Kreis) zeigte im Photolumineszenz-Scan ein besonders helles Signal. Die roten Pfeile zeigen die zeitliche Reihenfolge der Herstellung.

tiv niedrig, sodass bei der Herstellung einer Immersionslinsen-Matrix nur durch Zufall ein GeV-Zentrum direkt im Zentrum einer Festkörper-Immersionslinse liegt, während sich kein weiteres Farbzentrum in der Umgebung befindet. Die meisten Immersionslinsen enthalten dementsprechend kein GeV-Zentrum. Ein Rasterelektronenmikroskop-Bild

der Matrix ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Die Immersionslinsen wurden nacheinander beginnend unten links zeilenweise in die Diamant-Oberfläche geschnitten. Deutlich zu erkennen ist, dass zu Beginn und nach jeder Unterbrechung des Schneidevorgangs in Zeile 2 und Zeile 9 eine Verschiebung des Ionenstrahls vorlag, die mit der Zeit stetig zurückgegangen ist. Die Unterbrechungen im Fabrikationsprozess wurden vorgenommen, um zur Kontrolle eine Aufnahme der Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop zu machen. Die mit dem roten Kreis markierte Immersionslinse in Zeile 3 und Spalte 8 entspricht der Linse, welche in Abschnitt 6.3 weiter untersucht wird. Im Folgenden wird diese Linse beziehungsweise das GeV-Zentrum darunter durch die Kennung "j1" benannt.

## 6.2 Messaufbau – Optimierung und Charakterisierung



Abbildung 6.4: Das Prinzip der rotierbaren, spektralen Kantenfilter auf Rotationstischen zur Einstellung der transmittierten Wellenlängen. Abbildung nach [35].

In diesen Abschnitt werden die Veränderungen des konfokalen Mikroskop-Aufbaus im Vergleich zu Abschnitt 5.1 erläutert. So wurde das Mikroskopobjektiv ersetzt durch ein 100x Objektiv mit einer NA von 0,9 (Plan Apo HR 100X, Mitutoyo). Außerdem wurde die spektrale Filtrierung durch einen Langpass-Filter (TLP01-628, Semrock) und einen Kurzpass-Filter (TSP01-628, Semrock) ersetzt, deren Grenzwellenlänge durch Rotation zu kleineren Wellenlängen verschoben werden kann. Die höchste Grenzwellenlänge liegt jeweils bei etwa 630 nm und es kann bis unter 560 nm verschoben werden. Durch eine geschickte Kombination beider Filter kann dynamisch ein Wellenlängenbereich definiert werden, indem das Fluoreszenzlicht transmittiert wird, was in Abbildung 6.4 verdeutlicht wird. Zudem kam für einige der in diesem Kapitel gezeigten Messungen statt eines Time Tagger 20 ein Time Tagger Ultra (Swabian Instruments) zum Einsatz. Weiterhin kam ein Laser mit einer Emissionswellenlänge von 515 nm (Prima, Picoquant) zum Einsatz, der im Dauerstrichbetrieb und im gepulsten Betrieb mit einer Repetitionsrate von maximal 200 MHz für unterschiedliche Messungen verwendet wurde.

Um die Effizienz des konfokalen Mikroskops zu bestimmen, ist es notwendig, die Transmission des Pfades zu vermessen, welcher zwischen dem Emitter und dem Detektor liegt. Dazu wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 640 nm verwendet, dessen Leistung vor und nach jedem optischen Bauteil zwischen der Probe und der Singlemode-Glasfaser vermessen worden ist. So ergibt sich die Transmission jedes Bauteils und die Transmission des Aufbaus kann berechnet werden. Die Bauteile umfassen das Mikroskopobjektiv an der Probe, ein Spiegel, den dichroitischen Strahlteiler, einen Notch-Filter, zwei rotierbare Kantenfilter und ein weiteres Objektiv vor der Glasfaser. Die gesamte Transmission betrug  $(60 \pm 4)\%$  [35], wobei der prozentual größte Verlust durch das Mikroskopobjektiv an der Probe verursacht wurde, welches mit einer Transmission von  $(76 \pm 2)\%$ vermessen wurde. Die Transmission liegt damit deutlich oberhalb dessen, was zuvor an einem ähnlichen Aufbau berichtet worden ist [35, 244]. Dies war möglich durch die hohe Transmission der verwendeten Kantenfilter mit zusammen  $(94 \pm 5)\%$ , des dichroitischen Strahlteilers mit  $(92\pm1)\%$  und des zweiten Mikroskopobjektivs an der Glasfasereinkopplung mit  $(91\pm2)\%$  [35]. Die Einkopplungseffizienz der Einzelphotonen und des Lasers in die Singlemode-Glasfaser ist unterschiedlich, weshalb hier keine Messung mit dem Laser erfolgen konnte. Die Einkopplungseffizienz wurde daher auf  $(60\pm20)\%$  aus dem, was mit einem Laser erreicht werden konnte, geschätzt. Damit ergab sich die gesamte Transmission von der Probe zum Detektor zu  $(36\pm12)\%$ . Die Verluste in der Glasfaser wurden dabei wegen der Länge von lediglich 1 m vernachlässigt.

## 6.3 Germanium-Fehlstellenzentren unter einer Festkörper-Immersionslinse

#### Photolumineszenz-Scan



Abbildung 6.5: Photolumineszenz-Scan eines Gebietes auf der Diamant-Probe mit GeV-Zentren, in dem Festkörper-Immersionslinsen fabriziert wurden, welche in einer Matrix von 10 x 10 angeordnet sind. Darüber gelegt ist das SEM-Bild des Arrays aus Linsen. Die Linse mit GeV-Zentrum "j1" zeigt ein besonders helles Signal (roter Kreis).

In Abbildung 6.5 ist ein Photolumineszenz-Scan der in Abschnitt 6.1 vorgestellten Festkörper-Immersionslinsen-Matrix zu sehen. Der mit einem roten Kreis markierte Punkt ist die Festkörper-Immersionslinse mit einem GeV-Zentrum "j1" (vergleiche Abbildung 6.3). Sie zeigt die höchste Zählrate der Immersionslinsen außerhalb des mit Ge-Ionen implantierten Gebietes und wird im folgenden optisch charakterisiert. Dafür ist zunächst der Nachweis vonnöten, dass es sich bei der Emission tatsächlich um ein GeV-Zentrum handelt, was über die Messung der spektralen Verteilung der Emission und der Lebensdauer des angeregten Zustandes erfolgt.

## Spektrale Verteilung



Abbildung 6.6: Die spektrale Verteilung der Emission von Immersionslinse "j1" deutet auf ein GeV-Zentrum hin. Abbildung nach [35].

In Abbildung 6.6 sind zwei Messungen von spektralen Verteilungen der Emission der Immersionslinse "j1" zu sehen, wobei bei einer Messung (blau) ein Teil des Phononenseitenbandes mit aufgenommen und bei der anderen Messung (rot) nur die Nullphononenlinie durch die spektralen Filter durchgelassen wurde. Die Nullphononenlinie liegt bei 602,9 nm und hat eine FWHM von 6,3 nm [35]. Bei der spektral eingeschränkten Messung beträgt die FWHM 6,1 nm, was darauf hindeutet, dass die ZPL-Emission gerade minimal durch die Filter beschnitten worden ist. Die Lage der Nullphononenlinie sowie die gesamte spektrale Verteilung legen den Schluss nahe, dass es sich um ein GeV-Zentrum handelt [17, 24, 35, 115]. Die weiteren Messungen wurden mit der gleichen spektralen Filtrierung durchgeführt, wie in der blauen Kurve in Abbildung 6.6 zu sehen ist, also mit der Emission zwischen etwa 592 nm und 635 nm.

#### Lebensdauer des angeregten Zustandes

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes des GeV-Zentrums wurde vermessen, indem bei gepulster Anregung mit einer Repetitionsrate von f = 2 MHz die Fluoreszenz mit dem Referenzsignal des Lasers korreliert wurde. Die so entstehende Kurve stellt den exponentiellen Zerfall der Besetzung des angeregten Zustandes dar. Die Auswertung der in Abbildung 6.7 dargestellten Messung ist gemäß Gleichung 3.8 erfolgt, wobei N = 1



Abbildung 6.7: Messung der exponentiellen Zerfallskurve des angeregten Zustandes des GeV-Zentrums unter der Immersionslinse "j1" und Fit mittels Gleichung 3.8 mit N = 1. Abbildung nach [35].

verwendet wurde. Es ergibt sich damit eine Lebensdauer von  $\tau_0 = (5,64 \pm 0,02)$  ns, was mit der Lebensdauer von GeV-Zentren von etwa 5 ns bis 6 ns [17, 35, 114] konsistent ist. Ein weiterer sichtbarer elektronischer Übergang, etwa in einen metastabilen Zustand, ist nicht in der Fluoreszenzabklingkurve zu erkennen, denn in dem Fall müsste eine weitere Lebensdauer in den Daten sichtbar werden. Ein testweiser Fit der Daten mit N = 2in Gleichung 3.8 ergab kein physikalisch sinnvolles Ergebnis. Mit dieser Methode lassen sich allerdings nur Übergänge im betrachteten Wellenlängenbereich finden.

#### Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

In Abbildung 6.8 ist die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission des GeV-Zentrums unter der Festkörper-Immersionslinse "j1" bei einer gepulsten Anregung mit einer Repetitionsrate von f = 10 MHz zu sehen. Die Auswertung erfolgte wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben durch Fit mittels Laplace-Funktionen und Berechnung der relativen Fläche unter dem mittleren Peak um  $\tau = 0$ . Mittels des Fit ergab sich  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.13 \pm 0.01$  und durch Integrieren über die Datenpunkte der Peaks, wobei die Fläche unter dem mittleren Peak durch die mittlere Fläche unter den insgesamt fünf umgebenden Peaks geteilt wurde, ergab sich  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.16$ . Da die Kurve zwischen den Peaks vollständig abfällt, handelt es sich bei der restlichen Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit um mit dem Laser korrelierte Photonen, also insbesondere nicht um Licht von außerhalb des Aufbaus. Stattdessen könnte ein weiteres GeV-Zentrum in der Umgebung des hier untersuchten Emitters liegen, welches noch einige Photonen im Diamanten für die residuale Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit sorgen. Es wurde für diese



Abbildung 6.8: Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission des GeV-Zentrums unter der Festkörper-Immersionslinse "j1" bei Anregung durch gepulste Laserstrahlung mit f = 10 MHz und  $P = 217 \,\mu$ W. Abbildung nach [35].

Experimente ein Laser mit einer Emissionswellenlänge bei 515 nm verwendet, weshalb noch Photonen aus der zweiten Ordnung der Raman-Streuung in Diamant im spektralen Bereich liegen, welcher die Detektoren erreichen kann. Die Raman-gestreuten Photonen können eine Wellenlänge von bis zu 598 nm haben und liegen damit nur wenige Nanometer entfernt von der ZPL-Emission des GeV-Zentrums. Diese Anregungswellenlänge ist dennoch einer Anregung bei 532 nm vorzuziehen, denn in diesem Falle würden Photonen der zweiten Ordnung der Raman-Streuung im gesamten Spektralbereich von 599 nm bis 621 nm liegen. Eine noch kurzwelligere Anregung könnte sinnvoll sein, um die Raman-Streuung weiter aus dem detektierten Wellenlängenbereich herauszudrängen. Allerdings wurde festgestellt, dass bei Anregung mit etwa 450 nm fast keine Fluoreszenz durch die GeV-Zentren mehr zu sehen war.

#### Sättigungskurve

Das Sättigungsverhalten des GeV-Zentrums wurde gemäß dem in Abschnitt 3.5.2 dargestellten Verfahren unter Zuhilfenahme der Gleichungen 3.12 und 3.13 untersucht. Dafür wurde neben der Sättigungskurve auch die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für sieben verschiedenen Anregungsleistungen aufgenommen und entsprechend gefittet, wie in Abbildung 6.9 zu sehen ist. Im Experiment konnte eine Zählrate vom GeV-Zentrum von maximal  $655 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  erreicht werden, während die Messung des Hintergrundes neben der Festkörper-Immersionslinse eine Zählrate von  $43 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  für die gleiche Anregungsleistung des Lasers ergab. Die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung zeigte eine relativ gleichbleibende residuale  $g^{(2)}(\tau = 0)$  zwischen Anregungsleistungen von einigen Hundert Mikrowatt bis mehr als 10 mW. Der Fit dieser Messungen deutet allerdings an, dass oberhalb von 10 mW ein Anstieg der  $g^{(2)}(\tau = 0)$  zu finden wäre, da die Einzel-



Abbildung 6.9: Messung der Sättigungskurve am Ort des Emitters (schwarz) und neben der Festkörper-Immersionslinse (rot) und der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für verschiedene Anregungsleistungen (grün) für den Emitter unter der Immersionslinse "j1"unter Dauerstrich-Anregung. Abbildung nach [35].

photonenemission hier weitestgehend in Sättigung ist und lediglich der lineare Hintergrund weiter ansteigt. Aus den Fits ergaben sich die Parameter  $N_{\rm sat} = (854\pm8)\cdot10^3\,{\rm s}^{-1}$ ,  $P_{\rm sat} = (5,7\pm0,1)\,{\rm mW},\ m = (3,0\pm2,1)\cdot10^3\,({\rm \mu W\,s})^{-1}$ , und  $g_{\rm a}^{(2)} = 0.040^{+0.048}_{-0.040}$  [35]. Das bedeutet, dass einerseits ein linearer Hintergrund-Anteil (m > 0) besteht, welcher aus der Raman-Streuung des Laserlichtes im Diamanten bestehen könnte. Andererseits aber würde die residuale  $g^{(2)}(\tau = 0)$  auch ohne den linearen Hintergrund nicht auf null abfallen  $(g_{\rm a}^{(2)} > 0)$ , was sich mit der Existenz von weiteren GeV-Zentren oder im gleichen Spektralbereich emittierenden Farbzentren in der räumlichen Umgebung des Emitters erklären lässt. Deren Emission ist in einem kleinen Anteil im Photonenstrom zu finden und verursacht die residuale  $g^{(2)}(\tau = 0)$  von etwa 0.04 [35].

#### Zeitliche Stabilität der Emission

Die Zählrate der Emission des Emitters unter der Immersionslinse "j1" wurde über etwa 5,5 Stunden in Intervallen von 0,1s bei einer Anregungsleistung von 7mW aufgenommen. Dabei wurde ein Strahlteiler verwendet, sodass die Zählrate mit zwei Detektoren gemessen worden ist. Die Messung ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Dabei wurde der Emitter während der Messung mittels Nachjustage am Piezoscanner im Fokus gehalten. Mehrfach, beispielsweise bei 1,5 Stunden Messzeit und nach etwas mehr als 5 Stunden Messzeit ist der Emitter aus dem Fokus gedriftet, weshalb es zu kurzen Schwankungen der Zählrate durch die Nachjustage kam. Einer dieser Vorgänge ist auch in Abbildung 6.10 in der Vergrößerung dargestellt. Die Emission kann im Allgemeinen als sehr stabil angesehen werden. So ist die Zählrate weitestgehend konstant und keinerlei Sprünge der



Abbildung 6.10: Messung der zeitlichen Stabilität der Emission des Emitters unter der Immersionslinse "j1" unter Dauerstrich-Anregung mit 7mW. Vergrößerte Darstellung eines Rejustiervorganges mit zwei markierten Rejustierbewegungen. Abbildung nach [35].

Zählrate ("Blinken") sind zu erkennen. Auch der konfokale Mikroskop-Aufbau ist bis auf die Verschiebung der Probe aus dem Fokus langzeitstabil.



Abbildung 6.11: Die überlappende Allan-Abweichung berechnet aus den Zeitreihen der Zählrate in Abbildung 6.10 (blau und rot) und dem Quotienten der beiden Zeitreihen (grün). Die Änderungsrate ist ebenfalls dargestellt für die einzelnen Kanäle (schwarz) und den Quotienten (magenta).

Die in Abschnitt 2.5 vorgestellte Allan-Varianz dient als Mittel zur Untersuchung der Stabilität einer Zeitreihe. Sie ist das Pendant der Varianz für miteinander korrelierte Messwerte einer Zeitreihe. Die OADEV wurde mittels Gleichung 2.21 für die Zeitreihen der Zählrate auf den beiden Detektoren und für den Quotienten der beiden Zählraten berechnet und ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Zeitreihen der einzelnen Kanäle ergeben für die überlappende Allan-Abweichung ein Minimum bei 3,6s (Kanal 1) und 3s (Kanal 2), welches jeweils 0.28% beträgt. Die Beiträge, welche das Rauschen der Zählrate verursachen, skalieren mit der Zählrate selbst. Das ist daran zu erkennen, dass trotz unterschiedlicher absoluter Zählrate die relative Allan-Abweichung für die Kanäle 1 und 2 einen nahezu identischen Verlauf zeigt [5]. Das Minimum der überlappenden Allan-Abweichung für die Quotienten-Zeitreihe liegt bei 143,5s und beträgt 0,035%. Das bedeutet, dass für eine Integrationszeit von 143,5s die geringste Unsicherheit zu erreichen ist und eine höhere Integrationszeit zu einer höheren Messunsicherheit führt. Wie erwartet, deutet das Ergebnis auf eine starke Korrelation der Kanäle 1 und 2 hin. Dies wird in dem Kapitel 8 für die Kalibrierung der relativen Detektionseffizienz zweier SPAD-Detektoren erneut relevant.

Die Steigungen der drei Kurven in Abbildung 6.11 vor und nach dem Minimum können Aufschluss über die zugrundeliegende Rauschart liefern, die für bestimmte Integrationszeiten dominant ist. Dies wurde in Abschnitt 2.5 eingehend erläutert. In Abbildung 6.11 ist daher auch die Änderung der relativen Abweichung für alle Kurven dargestellt.

Für die einzelnen Kanäle liegt die Änderungsrate beim kleinsten  $\tau$  von 100ms bei -0.5und steigt bis zum Minimum bei wenigen Sekunden stetig bis auf 0 an. In diesem Bereich geht die Dominanz also von weißem Rauschen zu Funkelrauschen kontinuierlich über. Oberhalb des Minimums steigt die Änderungsrate rasch auf etwa 0,5 an, erreicht diesen bei  $\tau = 10$ s und es dominiert demnach der Random Walk Prozess. Dies könnte etwa durch die Instabilität des Piezoscanners und damit durch das stetige Verrutschen des Emitters im Fokus des Mikroskopobjektivs des konfokalen Mikroskops verursacht werden. Eine weitere Erklärung wäre eine Schwankung der eingestrahlten Laserleistung [5].

Die Änderungsrate des Quotienten der beiden Kanäle liegt bei -0.5 in einem Bereich für  $\tau$  von 100 ms bis circa 60 s. Hier zeigt sich eine klare Dominanz des weißen Rauschens. Anschließend steigt die Änderungsrate rasch über 0 und verharrt für  $\tau$  von einigen Hundert Sekunden zwischen 0 und 0,5, was keine Zuordnung erlaubt. Wahrscheinlich dominieren Funkelrauschen und Random Walk in etwa gleichen Maße die Unsicherheit.

#### Nullphononenlinie

Wie bereits zuvor diskutiert, konnte durch Einstellung der dynamischen spektralen Filter der Spektralbereich exakt eingestellt werden, welcher transmittiert werden sollte. In Abbildung 6.6 ist eine Kurve rot dargestellt, bei der nahezu ausschließlich die Emission in die ZPL von circa 598 nm bis 610 nm vermessen wurde. Mittels der spektralen Verteilung, der Zählrate und der Laserleistung kann die spektrale Dichte berechnet werden [130]. Mit der erwähnten spektralen Filtrierung und einer Anregungsleistung von P = 2,2 mW, also noch im linearen Bereich der Sättigungskurve, betrug die Zählrate  $N = 116 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Die spektrale Breite der Emission lag bei etwa FWHM = 5 THz, sodass mittels der Gleichung



Abbildung 6.12: Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission des Emitters unter der Immersionslinse "j1" unter Einschränkung der spektralen Verteilung auf die Nullphononenlinie bei einer Anregungsleistung von 2,2 mW.

[130]

$$SD = \frac{N}{\text{FWHM} \cdot P} \tag{6.1}$$

eine spektrale Dichte von  $10,5 (s \cdot \text{GHz} \cdot \text{mW})^{-1}$  bedeutet. Dieser Wert liegt knapp unter dem, was mittels eines GeV-Zentrums in einem Nanodiamanten erreicht wurde [130]. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung wurde bei dieser Anregungsleistung ebenfalls vermessen und ergab  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.02^{+0.05}_{-0.02}$  (siehe Abbildung 6.12). Die Messung wurde unter Dauerstrich-Anregung von 2,2mW und die Auswertung gemäß Abschnitt 3.4.2 durchgeführt. Im Vergleich dazu belief sich die  $g^{(2)}(\tau = 0)$  bei einer zur Sättigungsleistung  $P_{\text{sat}}$  ähnlichen Leistung auf  $0.08 \pm 0.03$ . Durch die Einschränkung der spektralen Verteilung der Photonen auf die Emission in die Nullphononenlinie konnte demnach eine deutliche Absenkung der Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit gezeigt werden. Das legt den Schluss nahe, dass ein höheres Signal-Hintergrund-Verhältnis durch die Fokussierung auf den intensiveren Spektralbereich der Nullphononenlinie erreicht werden konnte.

## 6.4 Zweidimensionale Filtrierung der Detektionsereignisse zur zeitlichen Analyse der Einzelphotonengüte

Die Emission des GeV-Zentrums unter einer Festkörper-Immersionslinse wurde bei einer Anregung mit einer Repetitionsrate von f = 10 MHz und einer Anregungsleistung von  $P = 200 \,\mu$ W in Hanbury Brown-Twiss-Konfiguration für eine Dauer von etwa einer halben Stunde aufgenommen. Die Zeitpunkte der insgesamt etwa 80 Millionen Detektionsereignisse inklusive der Referenzzeitpunkte der Laserpulse, auf die ein Detektionsereignis gefolgt ist, wurden in einer Datei abgespeichert, sodass ex post daraus beliebige Messkurven berechnet werden konnten. Die berechenbaren Messgrößen sind eine Zeitreihe der



Abbildung 6.13: Die kombinierte Zählrate auf beiden Detektoren über die Zeit der Aufnahme aller Detektionsereignisse. Abbildung nach [35].

Zählrate, die exponentielle Abklingkurve der Besetzung des angeregten Zustandes des GeV-Zentrums und die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung. Insbesondere ist es auch möglich, nach vorgegebenen Maßgaben die Detektionsereignisse zu filtern und die besagten Messgrößen aus einer gefilterten Sammlung aus Detektionsereignissen zu berechnen, um Informationen über die innere Dynamik des Systems und die Zusammensetzung des Photonenstroms zu gewinnen [35, 54, 245].



Abbildung 6.14: Die exponentiell abfallende Besetzung des angeregten Zustandes des GeV-Zentrums relativ zu den Laserpulsen. Die Fenster zur Filtrierung der Detektionsereignisse wurden auf Basis dieser Kurve definiert und drei Beispiele sind eingezeichnet. Abbildung nach [35].

In Abbildung 6.13 ist die Zählrate über die Zeit der Messung aufgetragen. Durch mechanische Instabilität des Piezoscanners ist die Zählrate zwischen 0 und 350s gesunken. deswegen wurde der Emitter durch Rejustage wieder in den Fokus gebracht, was die kurze Absenkung und anschließende Normalisierung der Zählrate verursacht hat. Auf dieselbe Art sind die Sprünge der Zählrate bei etwa 700s, 1200s und 1650s zu erklären. Die geringere Stabilität der Emission gegenüber der vorherigen Messung in Abschnitt 6.3 ist unbedeutend, da der Drift zufällig auftritt oder manchmal auch für längere Zeiträume ausbleibt. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung aus allen Events ergab  $g^{(2)}(\tau=0) = 0.14$ , wobei die Fläche des Peaks um  $\tau = 0$  durch die mittlere Fläche der umgebenden Peaks geteilt wurde [35].

Aus allen Detektionsereignissen wurde die in Abbildung 6.14 dargestellte, exponentiell abfallende Kurve der Besetzung des angeregten Zustandes des GeV-Zentrums berechnet. Das Maximum der Kurve liegt bei etwa t = 11ns, was durch die Verzögerung der Photonenankunft am Detektor relativ zum Laserpuls verursacht wird.



Abbildung 6.15: 2D-Darstellung der Verteilung der  $g^{(2)}(\tau = 0)$  für alle Fenster zur Filtrierung der Detektionsereignisse. Drei Ergebnisse für die drei Beispiel-Fenster sind markiert. Abbildung nach [35].

Es wurden nun Filter-Fenster auf dieser Kurve eingeführt, welche durch eine Fenstermitte und eine Fensterbreite charakterisiert sind. Nur Detektionsereignisse, die innerhalb dieses Fensters lagen, wurden für die Berechnung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung verwendet. Detektionsereignisse außerhalb des Fensters wurden verworfen. In Abbildung 6.15 ist eine Darstellung der berechneten  $g^{(2)}(\tau = 0)$  für jegliche Kombination aus Fenstermitte zwischen Ons und 80ns, sowie Fensterbreite zwischen Ons und 100ns zu sehen. Wurden durch das Filter-Fenster so viele Detektionsereignisse verworfen, dass die Berechnung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung nicht sinnvoll möglich war, so ist das entsprechende Pixel weiß dargestellt [35].

Die Fenster, deren Korrelationsfunktion zweiter Ordnung die geringste Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit nachwies und deren Akzeptanzrate noch die Schwellen von 90% (1),

80% (2) und 50% (3) übertrafen, sind in den Abbildungen 6.14 und 6.15 markiert. Die Akzeptanzrate ist dabei der Anteil der nach der Filtrierung übrig gebliebenen Detektionsereignisse. In der Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Parameter der drei Filter-Fenster und die resultierenden  $g^{(2)}(\tau = 0)$  im Vergleich mit dem Wert für  $g^{(2)}(\tau = 0)$  der ungefilterten Detektionsereignisse [35].

Filter-Fenster	-	1	2	3
Akzeptanzrate (%)	100	90	80	50
Fenstermitte $(ns)$	-	$_{30,1}$	$23,\!3$	20,9
Fensterbreite (ns)	-	38,3	24,1	17,2
$g^{(2)}(\tau = 0)$	0,14	0,092	0,075	0,058

Bereits mit Fenster 1 und einer Filtrierung von lediglich 10% der Detektionsereignisse wird eine Absenkung der  $g^{(2)}(\tau=0)$  um etwa ein Drittel erreicht. Mit den weiteren Fenstern werden eine Halbierung beziehungsweise eine Absenkung auf etwa 40% des Ausgangswertes erreicht. Wie erwartet werden durch alle Fenster die Bereiche vor 10ns und nach 70ns auf der Besetzungskurve des angeregten Zustandes aussortiert, da hier im Wesentlichen Dark Counts der Detektoren zu finden sind [35]. Außerdem wurde die ansteigende Flanke der Kurve herausgefiltert. Hier sind vorwiegend Photonen zu erwarten, welche keinerlei Zeitverzögerung gegenüber dem Laserpuls besitzen, also etwa Ramangestreute Photonen des Lasers [35]. Da die  $g^{(2)}(\tau=0)$  aber kurz nach dem Hochpunkt der Kurve lokal am niedrigsten ist, kann nicht ausschließlich Raman-Streuung für die residuale  $q^{(2)}(\tau=0)$  verantwortlich sein. Wahrscheinlich befinden sich auch Photonen von anderen Farbzentren in der Umgebung im Photonenstrom, die etwa von natürlichen NV-Zentren oder benachbarten GeV-Zentren emittiert worden sind [35]. Die weiteren Artefakte in Abbildung 6.15, beispielsweise die nahezu regelmäßigen Strukturen am oberen linken Rand, sind durch eine komplexe Kombination aus unterschiedlichen Effekten wie Raman-gestreute Photonen, Streulicht aus der Umgebung, Dark Counts und weitere Farbzentren verursacht. Eine vollständige Erklärung ihres Zustandekommens ist daher an dieser Stelle nicht möglich [35]. Insgesamt bestätigen sich aber die Ergebnisse der Sättigungsmessung bezüglich der Ursache der Multi-Photonen-Emission.

## 6.5 Zusammenfassung der Messungen an einem GeV-Zentrum unter einer Immersionslinse

Der Emitter unter der Immersionslinse "j1" ist ein einzelnes GeV-Zentrum mit einer ZPL-Emission bei 602,9 nm und einer Lebensdauer von 5,64 ns. Die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ergab für gepulste Anregung bei f = 10 MHz eine  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.13 \pm 0.01$ . Die Sättigungskurve hat eine maximale Zählrate der Einzelphotonen von  $(854 \pm 8) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  ergeben, wobei nach Abzug des linearen Hintergrundes noch eine residuale  $g_a^{(2)} = 0.040^{+0.048}_{-0.040}$  übrig bleiben würde, welche etwa durch andere Emitter in der Umgebung verursacht wurde. Das GeV-Zentrum emittierte langzeitstabil über mehr als 5 Stunden und die Messung des Quotienten der beiden Ausgangskanäle im Hanbury Brown-Twiss-Experiment ergab eine Integrationszeit zur Minimierung der

Messunsicherheit von 143,5 s. Die spektrale Dichte der Emission in die Nullphononenlinie betrug 10,5 (s · GHz · mW)<sup>-1</sup>, was vergleichbar mit Messungen an GeV-Zentren in Nanodiamanten in einer Cavity ist [130]. Eine Verringerung auf  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0,02^{+0,05}_{-0,02}$ wurde für die Emission in die Nullphononenlinie unter Dauerstrich-Anregung gefunden. Eine Methode zur Filtrierung der Detektionsereignisse auf Basis ihrer Ankunft relativ zu dem Laserpuls [35, 54, 245] wurde angewandt, um eine Messung von circa 80 Millionen Detektionsereignissen der Emission des GeV-Zentrums zu analysieren. So konnte bei noch 80% Akzeptanz der Detektionsereignisse eine Absenkung der  $g^{(2)}(\tau = 0)$  um die Hälfte gezeigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass zeitlich stark mit dem Laserpuls korrelierte Photonen, also beispielsweise Raman-gestreute Photonen, präsent im Photonenstrom sind [35].

Folgende Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über berichtete Ergebnisse mit GeV-Zentren im Vergleich mit den in dieser Arbeit erreichten Werten für die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung und der Sättigungszählrate. Außerdem sind die in den Referenzen berichteten Quanteneffizienzen des GeV-Zentrums aufgeführt.

Tabelle 6.2: Vergleich der Einzelphotonen-Parameter des präsentierten GeV-Zentrums mit Literaturwerten.  $N_{\rm sat}(10^3 {\rm s}^{-1})$ : Sättigungszählrate oder höchste gemessene Zählrate, QE: Quanteneffizienz [35].

Publikation	Art	$N_{\rm sat}(10^3{ m s}^{-1})$	QE~(%)	$g^{(2)}(\tau=0)$
Iwasaki et al.[24]	Bulk	170		< 0,5
Bhaskar et al.[98]	Waveguide	$560\pm20$		$0,\!08\pm0,\!02$
Siyushev et al. [115]	Immersionslinse	600		
Jensen et al. [101]	Cavity	$0,\!38$	$17^{+8}_{-5}$	$0,\!25\pm0,\!16$
Nguyen et al. $[102]$	Nanodiamant	714	$22\pm2$	$0,\!37\pm0,\!02$
Zhou et al. [103]	Bulk	$178\pm4$		$0,\!29\pm0,\!04$
Nahra et al. $[72]$	Nanodiamant	1600		< 0,5
Feuchtmayr et al. $[130]$	ND (Cavity)	150		$0,\!11\pm0,\!04$
Nieto Hernández et al. [246]	Bulk (HPHT)	$1200\pm400$		< 0,5
Siampour et al. [96]	Nanodiamant	$\approx 1000$		0,06
diese Arbeit	Immersionslinse	$854\pm8$	*	$0,\!13\pm0,\!01$

\* Die Quanteneffizienz des GeV-Zentrums wird in Abschnitt 7.3 aus der Populationsdynamik der elektronischen Zustände bestimmt. Sie beträgt  $QE = (13,1\pm7,9)\%$ , bezogen ausschließlich auf den strahlenden Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand ohne Berücksichtigung der strahlenden Übergänge in den metastabilen Seitenzustand. Eine effektive Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der "verlorenen" Zeit im metastabilen Seitenzustand beträgt  $QE_{\rm eff} = (6,9\pm4,7)\%$ . Im Abschnitt 7.1 wurde die aus den Referenzen [101] und [102] bestimmte Quanteneffizienz verwendet.

## 7 Effizienz der Einzelphotonenquelle

Im Folgenden wird die Systemeffizienz durch zwei Methoden bestimmt und die Ergebnisse werden miteinander verglichen. Die Systemeffizienz bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, dass ein Laserpuls zu der Detektion eines Photons am Detektor führt. Bei der experimentellen Bestimmung findet erneut das GeV-Zentrum unter einer Festkörper-Immersionslinse Anwendung, das bereits zuvor charakterisiert worden ist.

## 7.1 Bestimmung der Systemeffizienz aus den Verlusten des Messaufbaus

Die Systemeffizienz  $SE_{\text{loss}}$  kann aus den Verlusten des experimentellen Aufbaus bestimmt werden [35]

$$SE_{loss} = f_{ex} \times QE \times CE \times T \times SF \times DE,$$
 (7.1)

wobe<br/>i $f_{\rm ex}$  die Wahrscheinlichkeit für die Anregung des GeV-Zentrums durch den Laserpuls ist,<br/> QE die Quanteneffizienz des GeV-Zentrums,<br/> CE die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen durch das Mikroskop<br/>objektiv des Konfokalmikroskops, T die Transmission des optischen Weges vom Mikroskop<br/>objektiv bis zum Pinhole, also der Glasfaser, SF der Anteil der Photonen, die nicht spektral filtriert werden und DE die Detektionseffizienz [35].

In Sättigung wird das GeV-Zentrum durch jeden Laserpuls angeregt, in diesem Fall ist  $f_{\text{ex}} = 1$ . Sämtliche Betrachtungen beziehen sich auf einen Emitter in Sättigung. Die Quanteneffizienz des GeV-Zentrums wurde mit  $(22 \pm 2)\%$  [102] und  $(17^{+8}_{-5})\%$  [101] berichtet. Daraus ergibt sich als Mittelwert die hier verwendete Quanteneffizienz von  $(19,5^{+8,2}_{-5,4})$ %. Die Aufsammeleffizienz einer Festkörper-Immersionslinse wurde in Kapitel 2.2.2 bestimmt, wobei hier eine Unsicherheit aufgrund der experimentellen Imperfektionen angenommen wird, sodass sich ein Wert von  $(27^{+0}_{-10})\%$  ergibt. Die Transmission des Aufbaus wurde in Abschnitt 6.2 zu  $T = (36 \pm 12)\%$  bestimmt. Die spektrale Filtrierung betrug  $SF = (90 \pm 5)$ %. Die Detektionseffizienz wurde mit dem Datenblatt der verwendeten Detektoren zu  $(65^{+0}_{-10})$ % abgeschätzt [35], allerdings hat eine zwischenzeitliche Messung Werte von  $DE_S = (69,90 \pm 1,26)\%$  und  $DE_D = (79,35 \pm 1,37)\%$  für die Detektionseffizienz der beiden Detektoren S und D ergeben (siehe Abschnitt 8.2). Insgesamt ergibt sich die Systemeffizienz mittels Gleichung 7.1 für die beiden Detektoren zu  $SE_{\text{loss},S} = (1,19^{+0,65}_{-0,78})\%$  beziehungsweise  $SE_{\text{loss},D} = (1,36^{+0,74}_{-0,78})\%$ . Diese Werte stellen eine Abschätzung der maximal erreichbaren Effizienz des Aufbaus dar, welche im folgenden mit direkten Messungen verglichen werden.

#### 7.2 Direkte Messung der Systemeffizienz

Die Sättigungszählrate eines Zwei-Niveau-Systems kann ausgedrückt werden als [35, 149]

$$N_{\rm sat}(f_{\rm rep}) = SE_{0,N} \times f_{\rm rep} \times \left(1 - \exp\left[-1/\left(\tau_{\rm eff} \times f_{\rm rep}\right)\right]\right),\tag{7.2}$$



Abbildung 7.1: Die Sättigungszählrate  $N_{\text{sat}}$  und Systemeffizienz SE über der Laserrepetitionsrate zur Bestimmung der Single-Shot-Systemeffizienz. Abbildung nach [35].

wobei  $SE_{0,N}$  die Single-Shot-Systemeffizienz ist, also die Systemeffizienz für einen einzelnen Laserpuls. Der Index N bezeichnet die Bestimmung über die Sättigungszählrate. Obwohl Gleichung 7.2 für ein Zwei-Niveau-System gelten soll, lässt sie sich auch für ein Drei-Niveau-System wie ein GeV-Zentrum verstehen. Der dritte Term gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass bei Erreichen des nächsten Pulses das System wieder im Grundzustand ist. Die effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  ist dann die Zeit, die im Drei-Niveau-System im Schnitt vergeht, bis dies eintritt. Mit  $f_{\text{rep}}$  wird die Repetitionsrate des verwendeten Lasers bezeichnet. Mit steigender Repetitionsrate des Lasers nimmt die Sättigungszählrate zwar zunächst nahezu linear zu, allerdings überschneiden sich die Zyklen aus Absorption des GeV-Zentrums und Emission eines Photons, sodass ein Sättigungseffekt eintritt.

Wird Gleichung 7.2 durch die Repetitionsrate des Lasers geteilt, so ergibt sich die Systemeffizienz [35]

$$SE(f_{\rm rep}) = \frac{N_{\rm sat}(f_{\rm rep})}{f_{\rm rep}} = SE_{0,e} \times (1 - \exp\left[-1/(\tau_{\rm eff} \times f_{\rm rep})\right]).$$
(7.3)

Mit  $SE_{0,e}$  wird die Single-Shot-Systemeffizienz bezeichnet, die im folgenden aus dieser Gleichung bestimmt wurde. Der Index *e* bezeichnet dabei die Bestimmung direkt aus dem Verlauf der Systemeffizienz *SE*. Die Parameter  $N_{\text{sat}}(f_{\text{rep}})$  und  $SE(f_{\text{rep}})$  können aus praktischen Gründen lediglich für Repetitionsrate von mindestens einigen Megahertz bestimmt werden [35].

In Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse von Messungen der Sättigungszählrate bei unterschiedlichen Repetitionsraten zwischen 20 MHz und 200 MHz zu sehen. Zusätzlich wurde auch die Systemeffizienz in Abhängigkeit der Repetitionsrate aufgetragen. Beide Kurven wurden mittels der Gleichungen 7.2 und 7.3 angefittet, wobei  $\tau_{\text{eff}}$  als freier Parameter gehalten wurde, da es sich bei dem GeV-Zentrum nicht um ein Zwei-Niveau-System

# Tabelle 7.1: Die mittels der Gleichungen 7.2 und 7.3 bestimmten Parameter von den Daten aus Abbildung 7.1 [35]

$= (0,99 \pm 0,21)\%$
$= (0,94 \pm 0,16)\%$
$=(10,7\pm 3,6)\mathrm{ns}$
$= (9,6\pm 4,4)\mathrm{ns}$
$= (922 \pm 194) \cdot 10^3 \mathrm{s}^{-1}$
$= (977 \pm 170) \cdot 10^3 \mathrm{s}^{-1}$

handelt (siehe Abschnitt 2.2.1). Der metastabile Seitenzustand führt zu einer höheren effektiven Lebensdauer [35].

Die aus den Fits in Abbildung 7.1 bestimmten Parameter sind in der Tabelle 7.1 aufgeführt [35]. Insgesamt liegen die aus diesen Messungen bestimmten Systemeffizienzen  $SE_{0,N}$  beziehungsweise  $SE_{0,e}$  und die Systemeffizienz aus den Verlusten des Messaufbaus  $SE_{loss}$  im Rahmen ihrer Unsicherheiten übereinander, was die Genauigkeit der Abschätzung der Verluste im Aufbau zeigt [35]. Die Wahrscheinlichkeit für ein Detektionsereignis nach Anregung des GeV-Zentrums liegt demnach bei circa 1% und damit unterhalb dessen, was etwa mit NV-Zentren in Nanodiamanten auf der Rückseite einer makroskopischen Festkörper-Immersionslinse gezeigt wurde. Bei stabilen Emittern konnte dort eine Systemeffizienz von 2,7% erreicht werden [149]. Eine Verbesserung der Systemeffizienz ist durch Erhöhung der in Abschnitt 7.2 bestimmten Parameter möglich, so wäre etwa die Nutzung eines Farbzentrums mit einer höheren Quanteneffizienz oder eine andere photonische Struktur mit höherer Aufsammeleffizienz denkbar.

Weiterhin stimmen die Sättigungszählraten  $N_{\text{sat}}(f_{\text{rep}} \to \infty)$  mit der Sättigungszählrate unter Dauerstrich-Anregung im Rahmen der jeweiligen Unsicherheiten überein.

#### 7.3 Populationsdynamik des Germanium-Fehlstellenzentrums

Mittels der zuvor bestimmten effektiven Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  des GeV-Zentrums kann das Verzweigungsverhältnis, also die relative Häufigkeit der Übergänge des angeregten Zustandes in andere elektronische Zustände berechnet werden. In Referenz [35] wurde dies durch ein simples Modell vorgenommen, welches hier um nicht-strahlende Prozesse erweitert wird. Dafür wird das Drei-Niveau-System des GeV-Zentrums verwendet, welches in Abbildung 7.2 zu sehen ist. Nur die von null verschiedenen Übergangsraten sind darin dargestellt. Bei dem Übergang vom angeregten Zustand 2 in den Grundzustand 1 wird zwischen einer strahlenden Rate  $k_{21,s}$  und einer nicht-strahlenden Rate  $k_{21,ns}$  unterschieden. Jede Rate ist mit einer (partiellen) Lebensdauer verbunden.

$$k_i = \frac{1}{\tau_i} \tag{7.4}$$



Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des verwendeten Drei-Niveau-Systems mit den Übergangsraten  $k_{12}$  (Anregung),  $k_{21,s}$  (strahlender Übergang in den Grundzustand),  $k_{21,ns}$  (nicht-strahlender Übergang in den Grundzustand),  $k_{23}$  (Übergang in den metastabilen Seitenzustand) und  $k_{31}$  (Übergang aus dem metastabilen Seitenzustand in den Grundzustand).

Außerdem ist die Gesamtrate aus einem Zustand die Summe der einzelnen Raten und daher

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{21,s} + k_{21,ns} + k_{23}. \tag{7.5}$$

Die im vorherigen Abschnitt einführte effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  ist die durchschnittliche Zeit, die vergeht, bis sich das GeV-Zentrum wieder im Grundzustand befindet. Sie ist gleich der Lebensdauer des angeregten Zustandes  $\tau_2$  plus der Zeit, die das System im Zustand 3 verbringt. Diese ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von Zustand 2 zu Zustand 3, also dem Verzweigungsverhältnis  $\beta_{23}$ , multipliziert mit der Lebensdauer  $\tau_3$  des Zustandes 3:

$$\tau_{\rm eff} \approx \tau_2 + \beta_{23} \cdot \tau_3 \tag{7.6}$$

Das Verzweigungsverhältnis  $\beta_{ij}$  ist definiert als

$$\beta_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sum_j k_{ij}} = k_{ij} \cdot \tau_i = \frac{\tau_i}{\tau_{ij}}.$$
(7.7)

Unter Ausnutzung der Gleichungen 7.6 und 7.7 lässt sich  $\tau_{23}$  darstellen als

$$\tau_{23} = \frac{\tau_2 \tau_3}{\tau_{\text{eff}} - \tau_2}.$$
(7.8)

Außerdem kann  $k_{21,s}$  berechnet werden. Die Sättigungszählrate geteilt durch die Systemeffizienz ist gleich der effektiven Gesamtrate  $k_{\text{eff}}$ 

$$\frac{N_{\text{sat}}}{SE} = k_{\text{eff}}.$$
(7.9)

Daraus ergibt sich unter Ausnutzung der Gleichung 7.1 und  $QE = k_{21,s} \cdot \tau_2$ 

$$k_{21,s} = \frac{N_{\text{sat}} \cdot \tau_{\text{eff}}}{CE \cdot T \cdot SF \cdot DE \cdot \tau_2}.$$
(7.10)

Die letzte verbleibende, unbekannte Größe ist die nicht-strahlende Rate  $k_{21,ns}$ , die sich mittels der Gleichung 7.5, 7.8 und 7.10 berechnen lässt. Somit können auch alle (partiellen) Lebensdauern und Verzweigungsverhältnisse berechnet werden.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes und die Sättigungszählrate wurden zuvor zu  $\tau_2 = (5,64 \pm 0,02)$ ns und  $N_{\text{sat}} = (854 \pm 8) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Außerdem wird die Systemeffizienz  $SE_{0,N}$  verwendet. Die Lebensdauer des metastabilen Seitenzustandes  $\tau_3$  wird im Folgenden berechnet.



Abbildung 7.3: Die inverse Lebensdauer des metastabilen Seitenzustandes des GeV-Zentrums, berechnet durch die Fits der Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung unter Dauerstrich-Anregung bei unterschiedlichen Anregungsleistungen.

In der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für ein Drei-Niveau-System (Gleichung 2.14) sind die Lebensdauer des angeregten Zustandes  $\tau_2$  und des metastabilen Seitenzustandes  $\tau_3$  enthalten, wobei der aus dem Fit erhaltene Parameter  $\tau_{i,g(2)}$  eine Überlagerung der tatsächlichen, natürlichen Lebensdauer  $\tau_i$  des Zustandes mit der Pumprate r(P) ist [50]

$$\frac{1}{\tau_{i,g(2)}}(P) = \frac{1}{\tau_i} + r(P).$$
(7.11)

Wird die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für verschiedene Anregungsleistungen P aufgenommen und eine Extrapolation der erhaltenen Parameter  $\tau_{i,g(2)}(P)$  auf P = 0 durchgeführt, dann ergibt sich die natürliche Lebensdauer des Zustandes  $\tau_i$  [35, 49–51, 122, 123, 246].

Eine solche Extrapolation der Messdaten für das GeV-Zentrum ist in Abbildung 7.3 zu sehen. So ergibt sich  $\tau_3$  einfach als inverser y-Achsenabschnitt des linearen Fits der Messdaten. Für den metastabilen Seitenzustand war  $\tau_3 = (161, 2 \pm 126, 4)$  ns. Der Wert ist ungleich dem Wert  $\tau_3 = 172,5$  ns aus Referenz [35], da zusätzliche Messungen in die Auswertung mitaufgenommen worden sind. Zur Sicherstellung der Validität der Methode ist der Wert für die Lebensdauer des angeregten Zustandes ebenfalls berechnet worden. Er betrug  $\tau_2 = (5,86 \pm 0,55)$  ns und stimmt innerhalb der Unsicherheit mit der direkten Messung der Lebensdauer (siehe Abschnitt 6.3) überein, welche aufgrund der deutlich

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Auswertung der Populationsdynamik des GeV-Zentrums. Mit  $k_{\text{eff}}$  ist die Gesamtrate aus dem angeregten Zustand 2 in den Grundzustand 1, auch über den metastabilen Seitenzustand, gemeint.

Übergang	$k \ (10^6  \mathrm{s}^{-1})$	$\tau$ (ns)	$\beta$ (%)
$k_{21,s}$	$23,2 \pm 14,0$	$43,\!0\pm\!26,\!0$	$13,\!1\pm7,\!9$
$k_{21,ns}$	$148\pm15$	$6,\!74\pm\!0,\!69$	$83,7 \pm 8,6$
$k_{23}$	$5,6^{+5,9}_{-5,6}$	$178^{+188}_{-178}$	$3,2^{+3,3}_{-3,2}$
$\sum_i k_{2i}$	$177\pm1$	$5,\!64\pm\!0,\!02$	-
$k_{31}$	$6,2 \pm 4,9$	$161\pm126$	-
$k_{\rm eff}$	$93\pm31$	$10,7\pm3,6$	-

geringeren Unsicherheit im Folgenden weiterverwendet wird.

\_

In der Tabelle 7.2 sind alle berechneten Parameter der Populationsdynamik des GeV-Zentrums dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus dem angeregten Zustand in den metastabilen Seitenzustand ist gering, ebenso die nicht-strahlende Rate in den Grundzustand. Mit der üblichen Definition der Quanteneffizienz [102]

$$QE = \frac{k_s}{\sum_i k_i} \tag{7.12}$$

ergibt sich  $QE = (13, 1 \pm 7, 9)\%$  für das GeV-Zentrum. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messunsicherheit mit den in den Referenzen [101] und [102] berechneten Werten überein. Der Wert bezieht sich nur auf den Zerfall in den Grundzustand. Falls der Zerfall in den Zustand 3 ebenfalls strahlend erfolgt, wäre der Wert für die eine "Gesamtquanteneffizienz" noch höher.

Die Gesamtzeitanteile  $r_2$  und  $r_3$ , die sich das System jeweils in Zustand 2 oder Zustand 3 befindet, kann berechnet werden durch die folgenden Gleichungen:

$$r_2 = \frac{\tau_2}{\tau_{\text{eff}}},\tag{7.13}$$

$$r_3 = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_{\text{eff}}}.$$
(7.14)

So ergaben sich Anteile von  $r_2 = (52,5 \pm 17,6)\%$  und  $r_3 = (47,5 \pm 17,6)\%$ . Das GeV-Zentrum befindet sich unter der Annahme starker Anregung  $(k_{12} \rightarrow \infty)$  nur in der Hälfte der Zeit im Zustand 2. Daher liegt die Rate der emittierten Photonen bei lediglich

$$\frac{N_{\text{sat}}}{SE} = r_2 \cdot k_{21,s} = (12, 2 \pm 8, 4) \cdot 10^6 \,\text{s}^{-1}, \tag{7.15}$$

obwohl  $k_{21,s}$  deutlich größer ist. Eine effektive Quanteneffizienz, die berücksichtigt, dass das GeV-Zentrum einen großen Teil der Zeit im Zustand 3 verbringt, kann berechnet werden durch

$$QE_{\text{eff}} = r_2 \cdot QE = (6,9 \pm 4,7) \%. \tag{7.16}$$

Diese effektive Quanteneffizienz stellt die für die Beurteilung der maximal erreichbaren Zählrate des GeV-Zentrums relevante Größe dar, denn die tatsächliche Quanteneffizienz ist unabhängig von der Lebensdauer des metastabilen Seitenzustandes, was etwa im Falle  $\tau_3 \rightarrow \infty$  nicht mehr sinnvoll wäre, um die Effizienz des GeV-Zentrums zu beschreiben.

## 7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Aus den Verlusten des konfokalen Messaufbaus wurde eine Systemeffizienz von  $SE_{\text{loss}} = (1,36^{+0.74}_{-0.78})\%$  berechnet. Außerdem wurde über die Abhängigkeit der Sättigungszählrate von der Repetitionsfrequenz des Anregungslasers ebenfalls die Systemeffizienz direkt bestimmt. Sie ergab die in Tabelle 7.1 dargestellten Werte für zwei unterschiedliche Fits. Mittels des normalisierten Fehlers  $E_n$  [247] kann die Konsistenz der beiden Ergebnisse überprüft werden [12, 162]. Der Parameter ergibt sich aus [162]

$$E_n = \frac{|SE_{\rm loss} - SE_0|}{\sqrt{U(SE_{\rm loss})^2 + U(SE_0)^2}}.$$
(7.17)

Dabei ist U(...) die erweitere Unsicherheit. Ein Wert  $E_n < 1$  bedeutet, dass die Messergebnisse im Rahmen ihrer Messunsicherheit metrologisch äquivalent sind [162]. Für die vorliegenden Ergebnisse ergaben sich  $E_{n,loss,N} = 0,23$  und  $E_{n,loss,e} = 0,26$ , was eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Methoden belegt. Der dritte Index bezeichnet die Referenz auf die Messung der Sättigungszählrate (N) beziehungsweise die Systemeffizienz (e).

Die Sättigungszählrate unter Dauerstrich-Anregung  $(f_{\rm rep} \to \infty)$  wurde ebenfalls aus den Fits bestimmt. Der normalisierte Fehler mit dem Ergebnis der Sättigungsmessung unter Dauerstrich-Anregung betrug  $E_{n,cw,e} = 0,36$  beziehungsweise  $E_{n,cw,N} = 0,18$ . Auch hier zeigte sich also eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Zuletzt wurde mittels der effektiven Lebensdauer die Populationsdynamik des GeV-Zentrums untersucht. So konnte das Verzweigungsverhältnis der Übergänge aus dem angeregten Zustand berechnet werden. Es ergab sich eine Wahrscheinlichkeit von  $(3,2^{+3,3}_{-3,2})\%$  für einen Übergang des GeV-Zentrums in den metastabilen Seitenzustand. Allerdings befand es sich durch dessen hohe Lebensdauer während nahezu der Hälfte der Zeit im metastabilen Seitenzustand. Die Quanteneffizienz des GeV-Zentrums wurde zu  $QE = (13,1\pm7,9)\%$  und eine effektive Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der Zeit im metastabilen Seitenzustand zu  $QE_{\text{eff}} = (6,9\pm4,7)\%$  berechnet.

# 8 Quantenradiometrische Anwendung der Einzelphotonenquelle

In den vorherigen zwei Kapiteln wurde ein GeV-Zentrum unter einer Festkörper-Immersionslinse untersucht, welches gute Einzelphotonenemissionseigenschaften gezeigt hat. In diesem Kapitel wird die Emission dieses GeV-Zentrums genutzt, um das Verhältnis der Detektionseffizienzen zweier SPAD-Detektoren zu bestimmen. Dabei handelt es sich um eine relative Messung. Zum Vergleich wird auch jeweils die Detektionseffizienz mit der Standardmethode mittels zweier Abschwächer [11] bestimmt. Mit der so absolut bestimmten Detektionseffizienz werden außerdem der Photonenfluss und die optische Leistung der Einzelphotonenquelle evaluiert.

## 8.1 Aufbau & Methode der Kalibrierung mit der Einzelphotonenquelle



Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des Experiments zur Messung des Verhältnisses der Detektionseffizienzen von zwei SPAD-Detektoren. Die Emission einer Einzelphotonenquelle (EPQ) wird durch einen Strahlteiler (ST) auf zwei Glasfasern (a und b) zu jeweils annähernd 50% aufgeteilt. Die Strahlung fällt dann auf die beiden Detektoren (S und D) und die Zählrate wird aufgenommen. Nach der Messung werden die Detektoren gegeneinander getauscht und die Messung wiederholt.

Die verwendete Methode zur Kalibrierung des Verhältnisses der Detektionseffizienzen der beiden SPAD-Detektoren S und D ist etabliert [152, 183, 248] und aus der optischen Telekommunikation entlehnt [249]. Dafür wurde ein glasfaserbasiertes Hanbury Brown-Twiss-Interferometer verwendet, wie bereits zur Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung. Zunächst wurde die Zählrate auf beiden Kanälen mit der Glasfaser a in dem Detektor S und mit Glasfaser b in Detektor D aufgenommen. Anschließend wurden die Glasfasern getauscht und die Messung wiederholt. Diese beiden Messungen werden mit I und II bezeichnet. Das Prinzip ist auch in Abbildung 8.1 dargestellt. Insgesamt lässt sich die Zählrate auf Detektor S mit Glasfaser a bei der Messung I gemeint ist. Die Zählrate auf Detektor S mit Glasfaser a bei der Messung I gemeint ist. Die Zählrate N ist ein Produkt aus dem eintreffenden Strahlungsfluss  $\varphi^{I/II}$ , der Transmission der Glasfaser  $\kappa_{a/b}^{I/II}$ , welche sämtliche Verluste bis zum Detektor einschließt und der Detektoren  $\eta_{S/D}$  [152]. So ergeben sich insgesamt für die zwei
Messungen mit je zwei Detektoren die vier Gleichungen 8.1 bis 8.4 [248].

$$N_{S,a}^{I} = \varphi^{I} \cdot \kappa_{a}^{I} \cdot \eta_{S} \tag{8.1}$$

$$N_{D,b}^{I} = \varphi^{I} \cdot \kappa_{b}^{I} \cdot \eta_{D} \tag{8.2}$$

$$N_{S,b}^{II} = \varphi^{II} \cdot \kappa_b^{II} \cdot \eta_S \tag{8.3}$$

$$N_{D,a}^{II} = \varphi^{II} \cdot \kappa_a^{II} \cdot \eta_D \tag{8.4}$$

Daraus kann das Verhältnis der Detektionseffizienzen der beiden Detektoren r bestimmt werden zu [152, 248]

$$r = \frac{\eta_S}{\eta_D} = \sqrt{\frac{N_{S,a}^I \cdot N_{S,b}^{II}}{N_{D,b}^I \cdot N_{D,a}^{II}}} \cdot f_{\rm SR}, \text{ mit } f_{\rm SR} = \sqrt{\frac{\kappa_b^I}{\kappa_b^{II}} \cdot \frac{\kappa_a^{II}}{\kappa_a^I}}.$$
(8.5)

Wenn das Verhältnis der Glasfaser-Transmission konstant ist, also  $\kappa_a^I/\kappa_b^I = \kappa_a^{II}/\kappa_b^{II}$  gilt, dann ist  $f_{\rm SR} = 1$  und damit ist keine Korrektur notwendig [152]. Durch Verluste bei der Glasfaserkopplung an den Detektor, die nach jedem Steckvorgang unterschiedlich hoch sind, ergeben sich allerdings Schwankungen, welche berücksichtigt werden müssen [152, 248]. Da sich die Schwankungen im Mittel ausgleichen, ergibt sich  $f_{\rm SR} = 1 + u(f_{\rm SR})$ . Die Unsicherheit  $u(f_{\rm SR})$  ist gleich der Standardabweichung der Quotienten der Glasfaser-Transmission [5, 152], welche nach Gleichung 8.6 bestimmt worden sind.

$$\frac{\kappa_a}{\kappa_b} = \frac{N_{S,a}^I}{N_{S,b}^{II}} = \frac{N_{D,a}^{II}}{N_{D,b}^{II}}.$$
(8.6)

Die in Gleichung 8.6 getroffenen Annahmen sind nur für einen konstanten Photonenfluss  $\varphi$  gültig, weshalb die Stabilität der Emission während der Messungen überwacht worden ist. Außerdem kann die Gleichung 8.6 zur Überprüfung verwendet werden, um die korrekte Durchführung des Experiments zu verifizieren.

### 8.2 Messergebnisse der Kalibrierung mit der Einzelphotonenquelle

Das gesamte Experiment, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurde zehnmal durchgeführt. Dabei wurde die Zählrate jeweils für 143,5s in Integrationsintervallen von 0,1s aufgenommen. Dies entspricht gerade dem berechneten Minimum der zu erwartenden Unsicherheit gemäß der Analyse der Allan-Abweichung in Abschnitt 6.3. Dabei wurden Multimode-Glasfasern verwendet, um das Ergebnis mit der Standardmethode zur Kalibrierung von SPAD-Detektoren über abgeschwächtes Laserlicht vergleichbar zu machen.

Für die Kalibrierung wurde außerdem das Spektrum mittels der dynamischen Kantenfilter auf die Emission der Nullphononenlinie eingeschränkt. Die spektrale Verteilung ist in Abbildung 8.2 zu sehen. Das Maximum lag bei 602,9 nm und die Breite der Emission betrug FWHM = 2,88 nm [248]. Durch die Einschränkung der spektralen Verteilung der Emission auf die ZPL-Emission erhöht sich auch die Einzelphotonengüte, da einerseits die Raman-gestreuten Photonen der zweiten Ordnung herausgefiltert sind. Anderseits



Abbildung 8.2: Spektrale Verteilung der Emission des GeV-Zentrums mit Filtrierung auf einen Teil der ZPL-Emission [248].

wird auch die Emission anderer Farbzentren in der Umgebung mit unterschiedlichen Wellenlängen stärker unterdrückt. In Abbildung 8.3 ist die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für die spektral eingeschränkte Emission zu sehen. Ein Fit ergab  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.02^{+0.09}_{-0.02}$  [248]. Die Einzelphotonengüte im Experiment war also nahezu 100%. Die Zählrate betrug durch die spektrale Einschränkung je Kanal etwa  $15 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  bis  $18 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ .

Zu jedem unabhängigen Experiment aus jeweils zwei Messungen wurde das Verhältnis der Detektionseffizienzen r gemäß Gleichung 8.5 berechnet. Das Verhältnis der Detektionseffizienzen ist mit seinen Unsicherheiten in Abbildung 8.4 für die zehn Wiederholungen dargestellt. Der gewichtete Mittelwert ist in blau mit der erweiterten Unsicherheit (k = 2) eingezeichnet. Er betrug

$$r_{\rm EPQ} = 0.933 \pm 0.008. \tag{8.7}$$

Die Typ A Unsicherheit der einzelnen Messungen ergab sich aus den statistischen Verteilungen der jeweiligen Zählraten zu 0.065% bis 0.068% [248]. Die Typ A Unsicherheit des Mittelwertes betrug 0.22%.

Die Variation von r über die wiederholten Messungen ist nicht allein durch die Typ A Unsicherheit zu erklären [248]. Wie oben erläutert, verursacht das Wechseln der Glasfasern zusätzliche Schwankungen der Zählrate, die durch  $u(f_{\rm SR})$  repräsentiert werden. Sie wurden als Standardabweichung der gemessenen Verhältnisse  $\kappa_a / \kappa_b$  gemäß Gleichung 8.6 berechnet. So ergab sich eine Unsicherheit von  $u(f_{\rm SR}) = 0.83\%$ , die als Typ B Unsicherheit in das Gesamtergebnis eingeht. Die gesamte Unsicherheit lag damit bei 0.86% und war demnach dominiert durch die Variation der Glasfaserankopplung.

Intensitätsfluktuationen könnten allerdings dazu geführt haben, dass die Variation der



Abbildung 8.3: Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der in Abbildung 8.2 gezeigten, auf einen Teil der ZPL filtrierten Emission des GeV-Zentrums.

Ankopplungseffizienz der Glasfasern überschätzt worden sind [5]. Daher wurde die mittlere Änderung der Zählrate zwischen den einzelnen Messungen berechnet zu 0,56%. Insgesamt ergibt sich so die Schlussfolgerung, dass tatsächlich ein wesentlicher Teil der Typ B Unsicherheit auch aus den Fluktuationen des Photonenflusses stammt, denn mit Gleichung 8.6 wird das Verhältnis der Transmission der Glasfasern nur unter Annahme eines konstanten Photonenflusses bestimmt. Auch die Verwendung von Glasfasersteckern mit höherer Wiederholgenauigkeit könnte die Typ B Unsicherheit verringern [5]. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Kalibrierung mit Messungen der Detektionseffizienz mittels abgeschwächtem Laserlicht, der Standardmethode in der Quantenradiometrie [10–12], verglichen.

#### 8.3 Vergleich der Ergebnisse mit der Standardmethode

Die Detektionseffizienzen der beiden verwendeten Detektoren S und D wurden mittels eines abgeschwächten Lasers bei 633 nm (HNL100L, Thorlabs) bestimmt. Dabei wurden die gleichen Glasfasern verwendet, welche auch für die Kalibrierung mit der Einzelphotonenquelle verwendet worden sind. Die Zählrate für die Kalibrierung betrug circa  $15 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ , ähnlich der Messungen mit der Einzelphotonenquelle. Wie die Anregung des GeV-Zentrums mit einem Dauerstrichlaser war der verwendete Helium-Neon-Laser ebenfalls im Dauerstrichbetrieb. Die Detektionseffizienzen der beiden Detektoren wurde bestimmt zu [248]

$$\eta_S = (69,90 \pm 1,26) \%$$
 und (8.8)

$$\eta_D = (79,35 \pm 1,37) \%. \tag{8.9}$$

Die Detektionseffizienzen der Detektoren ändern sich laut Datenblatt des Herstellers in der Spanne von 633 nm bis 602,9 nm um absolut  $\Delta \eta = (-3,3\pm1,0)\%$  [248]. Mittels dieser



Abbildung 8.4: Ergebnisse der Kalibrierung des Verhältnisses der Detektionseffizienzen zweier SPAD-Detektoren. Zehn Messungen mit der Typ A Unsicherheit und der gewichtete Mittelwert (blau) mit der totalen, erweiterten Unsicherheit (k = 2). Außerdem ist das Ergebnis der Kalibrierung mit abgeschwächtem Laserlicht (rot) dargestellt.

Änderung wurde gemäß der Gleichung

$$r_{\text{korrigiert}} = \frac{\eta_S + \Delta\eta}{\eta_D + \Delta\eta} \tag{8.10}$$

das Verhältnis der Detektionseffizienzen korrigiert auf die Wellenlänge der Einzelphotonenquelle berechnet. Dieses betrug [248]

$$r_{\text{Laser}} = 0,876 \pm 0,029. \tag{8.11}$$

Der normalisierte Fehler  $E_n$  [247] kann die metrologische Äquivalenz der Messergebnisse für r belegen [12, 162]. Er kann für  $\eta_{\text{EPQ}}$  und  $\eta_{\text{Laser}}$  bestimmt werden aus [162]

$$E_n = \frac{|\eta_{\rm EPQ} - \eta_{\rm Laser}|}{\sqrt{U(\eta_{\rm EPQ})^2 + U(\eta_{\rm Laser})^2}}.$$
(8.12)

Dabei ist U(...) die erweitere Unsicherheit. Aus den vorliegenden Messergebnissen ergab sich  $E_n = 0.96$ , wobei ein Wert unterhalb von 1 bedeutet, dass die Messergebnisse konsistent sind [162].

Diese Grenze wird allerdings nur knapp unterschritten. Dennoch ist es möglich, dass systematische Abweichungen nicht in angemessener Weise berücksichtigt wurden. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Ergebnisse einer weiteren Kalibrierung mittels der Einzelphotonenquelle unter Nutzung einer Singlemode-Glasfaser. Hierbei wurde zwar die spektrale Verteilung deutlich breitbandiger (590nm bis 635nm) detektiert und die Integrationszeit der einzelnen Messungen betrug lediglich 30s. Das Ergebnis war aber nahezu identisch mit

$$r_{\rm Singlemode} = 0.928 \pm 0.002. \tag{8.13}$$

Die deutlich geringere Unsicherheit ist bedingt durch die höhere Stabilität der Zählrate (Typ A Unsicherheit 0,035%) und eine höhere Wiederholgenauigkeit bei der Glasfaserankopplung (Typ B Unsicherheit 0,22%). Das bedeutet einerseits, dass die Messergebnisse der Kalibrierungen mit der Einzelphotonenquelle konsistent sind und damit ein Fehler bei der Durchführung unwahrscheinlich ist. Allerdings ist dies ein Hinweis, dass eine systematische Abweichung in der Auswertung unberücksichtigt geblieben ist, die bei beiden Kalibrierungen mit der Einzelphotonenquelle oder bei der Kalibrierung der Detektoren mit dem abgeschwächten Laser aufgetreten ist.

Der absolute Photonenfluss  $\varphi$  einer Einzelphotonenquelle (ohne Strahlteiler) kann berechnet werden als Quotient der Zählrate und der Detektionseffizienz des Detektors. Die optische Leistung P ist dann [152]

$$P = \frac{hc}{\lambda} \cdot \varphi. \tag{8.14}$$

Da das Plancksche Wirkungsquantum h und die Lichtgeschwindigkeit c Naturkonstanten sind, die keine Unsicherheit besitzen, tragen nur die Unsicherheiten der spektralen Verteilung der Emission und des Photonenflusses zur Unsicherheit der optischen Leistung bei [10, 248]. Die Detektionseffizienz des Detektors D, welcher für die Sättigungsmessungen verwendeten worden ist, lag, korrigiert zu 602,9 nm, bei  $\eta = (76,00 \pm 1,69)$  %. Mit der höchsten Zählrate im Experiment von  $655 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$  bei einer Anregungsleistung von 13,7 mW ergab sich ein absoluter Photonenfluss des GeV-Zentrums von  $\varphi = (862 \pm 19) \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$ . Die optische Leistung betrug  $P = (284 \pm 6)$  fW. In Sättigung wäre ein Photonenfluss von über einer Million Photonen pro Sekunde möglich gewesen [248].

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Einzelphotonenquellen auf Basis von unterschiedlichen Farbzentren in Diamant und kolloidalen Cadmiumselenid-Cadmiumsulfid Kern-Schale-Quantenpunkten wurden metrologisch bezüglich der optischen Eigenschaften der Emission charakterisiert. Die Untersuchungen haben sich dabei in zwei Abschnitte unterteilt. Zum einen wurden Proben auf Basis von NV-Zentren in Nanodiamanten [70, 79] und den kolloidalen Quantenpunkten [71] auf die winkelabhängige Emission hin untersucht (Kapitel 4). Außerdem wurden neuartige Farbzentren der vierten Hauptgruppe in Bulk-Diamant auf ihre Eignung als Emitter in einer Einzelphotonenquelle untersucht (Kapitel 5). Die Photonenausbeute eines Emitter wurde mittels Nanostrukturierung der Diamantoberfläche erhöht und dieser Emitter anschließend weiteren metrologischen Charakterisierungen unterzogen [35] (Kapitel 6 und 7). Abschließend wurde eine relative Kalibrierung der Detektionseffizienz zweier Einzelphotonendetektoren mittels der Einzelphotonenquelle durchgeführt [248] (Kapitel 8).

Die Proben wurden in einem selbstgebauten, konfokalen Mikroskop-Aufbau untersucht, welcher für die verschiedenen Emitter unterschiedlich konfiguriert war. Um die bestmögliche Effizienz zu erreichen, sind Komponenten mit hoher Transmission verwendet worden. Die Wellenlänge des Anregungslasers wurde sorgfältig ausgewählt. So konnte beispielsweise für GeV-Zentren durch die Nutzung einer Emissionslinie bei 515nm die zweite Ordnung der Raman-Streuung spektral verschoben werden, sodass sie außerhalb der Emission der Emitter lag.

Vor der Untersuchung der winkelabhängigen Emission der NV-Nanodiamanten und der Halbleiter-Quantenpunkte wurde zunächst die spektrale Verteilung und die Einzelphotonengüte der Emission untersucht, um das Vorliegen eines einzelnen Emitters der gewünschten Sorte zu bestätigen. Für ein NV-Zentrum wurde außerdem die Sättigungskurve aufgenommen, was für die instabilen Quantenpunkte nicht möglich war, da sie schnell ausgeblichen sind [71]. Die winkelabhängige Emission wurde mittels des Back-Focal-Plane-Imaging vermessen. Ein Modell der Emission eines Dipols nahe einer dielektrischen Grenzfläche [226–228] wurde auf Emitter in Nanopartikeln erweitert [70, 79]. Mit diesem Modell war es möglich, die Ausrichtung der Emitter im Laborkoordinatensystem zu bestimmen, indem eine berechnete Abbildung der Back-Focal-Plane auf die gemessene Abbildung angepasst wurde. Zur Verifizierung des Prinzips wurde die Fluoreszenz eines NV-Zentrums in Abhängigkeit der Ausrichtung der Polarisationsrichtung des Anregungslasers vermessen, wobei eine doppelte Keulenform entstanden ist, die sich ebenfalls auf die Orientierung des Emitters zurückführen ließ. Die Ergebnisse aus beiden Methoden haben in guter Näherung übereingestimmt. Auch für einen Quantenpunkt wurde die Anpassung der berechneten Back-Focal-Plane Abbildung auf die gemessene Abbildung durchgeführt, um so die Orientierung im Laborkoordinatensystem zu gewinnen.

Abschließend wurden Simulationen mit dem Ziel durchgeführt, optimierte Probenkonfigurationen mit einer Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen von nahezu 100% zu finden. Dafür wurde ein Modell eines Emitters im planaren Schichtsystem [145] übernommen. Antennenstrukturen, also dielektrische Schichten mit von Deckglas unterschied-

lichen Brechungsindizes und Spiegel oberhalb der Emitter, entgegen der gewünschten Emissionsrichtung, wurden sowohl einzeln als auch in Kombination simuliert. Robuste, also gegen Fabrikationsungenauigkeiten stabile Konfigurationen, die eine Aufsammeleffizienz von über 99% versprechen, wurden gefunden. Auch wurde die relative Helligkeit untersucht, welche die Änderung der Lebensdauer des angeregten Zustandes in einer veränderten dielektrischen Umgebung entspricht.

Die Umsetzung der vorgeschlagenen Konfiguration ist bisher nicht erfolgt. In der Quantenradiometrie, aber auch in verwandten Gebieten, in denen Einzelphotonenquellen zum Einsatz kommen, existieren mehrere, gleichzeitig zu lösende Herausforderungen. Neben der Erhöhung der Helligkeit von Einzelphotonenquellen besteht ein zweites Problem darin, Emitter mit einer möglichst schmalen spektralen Verteilung zu finden. NV-Zentren emittieren naturgemäß über einen Spektralbereich von mehreren hundert Nanometern. Daher beschäftigte sich der zweite, deutlich umfangreichere Teil dieser Arbeit mit der Untersuchung und Nutzung neuartiger Farbzentren in Diamant für die Radiometrie kleiner Photonenströme, da diese eine deutlich schmalere spektrale Verteilung der Emission versprechen. Diese neuartigen Farbzentren wurden mittels Ionenimplantation und anschließendem Annealing bei hohen Temperaturen erzeugt. Eine Herstellung dieser Farbzentren in Nanodiamanten ist zwar durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung [97] oder das HPHT-Verfahren [72, 95, 96, 102] möglich, aber deutlich komplexer. Eine Kombination der Untersuchungen von optimierten Probenkonfigurationen für Nanopartikel-Emitter und neuartigen Farbzentren in Diamant wurde daher hier nicht vorgenommen, könnte aber zukünftig eine deutliche Verbesserung der Einzelphotonenemission hinsichtlich der Nutzung für die Radiometrie ergeben.

Das GeV-Zentrum [24] und das SnV-Zentrum [25] als neuartige Farbzentren in Diamant wurden auf ihre Eignung als Emitter für die Quantenradiometrie untersucht. Dafür wurden zwei Diamantproben durch die Gruppen von Prof. Dr. Jacopo Forneris (GeV-Diamant) und Prof. Dr. Christoph Becher (SnV-Diamant) zur Verfügung gestellt. Die Emission dieser Emitter wurde anschließend metrologisch charakterisiert.

Die SnV-Probe zeigte eine starke, auf der Probe homogene Hintergrundemission, welche zwar unterdrückt werden kann [104, 106], aber die Nutzung einer zweiten Anregungswellenlänge bei etwa 450 nm erforderlich macht. Diese starke Hintergrundemission führte zu einer niedrigen Einzelphotonengüte bei der Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung mit  $g^{(2)}(\tau=0) \approx 0.4$  für verschiedene Emitter. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass ohne das Hintergrundsignal eine Einzelphotonengüte nahe 100% erreicht werden würde. Bei der Messung der spektralen Verteilung der Emitter zeigte sich eine starke Schwankung der Lage der Nullphononenlinie, was aber aus der Literatur bekannt ist [51]. Einige Emitter konnten mit hoher Wahrscheinlichkeit dem einfach negativ geladenen Zustand des SnV-Zentrums zugeordnet werden. Bei der Messung der Sättigungskurve an einem der Emitter zeigte sich eine Sättigungszählrate von etwa  $150 \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$ . Die Probe mit den GeV-Zentren zeigte ein deutlich geringeres Hintergrundsignal und entsprechend ergab sich eine höhere Einzelphotonengüte mit  $g^{(2)}(\tau=0) = 0.18 \pm 0.03$ für ein GeV-Zentrum. Es konnte auch hier gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für Multi-Photonen-Emission nahezu vollständig dem homogenen, linearen Hintergrund auf der Probe entsprang. Bei der Messung der spektralen Verteilung der Emission ergab sich mit 609,5nm eine Abweichung der Lage der Nullphononenlinie vom Literaturwert, der bei 602nm liegt [17, 24, 115]. Die Messung der Sättigungskurve resultierte in einer Sättigungszählrate von  $(264 \pm 65) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ .

Das Potenzial beider Emitter zu Erzeugung einzelner Photonen wurde nachgewiesen, allerdings wurde der GeV-Diamant für weitere Untersuchungen ausgewählt. Weil die Einzelphotonengüte durch geschickte Wahl der Wellenlänge des Anregungslasers und spektraler Filtrierung verbessert werden könnte, lag der Fokus weiterer Überlegungen auf der Erhöhung der Zählrate. Hier bot sich die Herstellung von Festkörper-Immersionslinsen in der Diamantoberfläche an, was allerdings nur für die im Experiment bereits heller erscheinenden GeV-Zentren möglich war, da hier die Implantationstiefe zur Fabrikation von Festkörper-Immersionslinsen ausreichend hoch war.

Die Fabrikation von Festkörper-Immersionslinsen wurde mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) durchgeführt. Aufgrund von Aufladungseffekten der elektrisch isolierenden Diamantoberfläche kam es zu einer Strahlverschiebung, sodass Immersionslinsen semi-zufällig in ein Gebiet geschnitten wurden, in dem die Dichte an einzelnen GeV-Zentren hoch war. Wegen des geringen Sichtfeldes einer Festkörper-Immersionslinse von wenigen hundert Nanometern und damit entsprechend einer notwendigerweise genauen Überlagerung des Zentrums der Linse mit einem Emitter, wäre eine Verbesserung der Herstellungsmethode der Festkörper-Immersionslinsen sinnvoll. Erste Experimente haben bereits gezeigt, dass durch Sputtern von amorphem Kohlenstoff das Driften des Ionenstrahls in der FIB verringert werden konnte. So könnte zukünftig eine effektivere Fabrikation von Nanostrukturen in der Diamantoberfläche möglich sein.

Ein GeV-Zentrum unter einer Immersionslinse mit besonders heller Emission wurde gefunden. Die Nullphononenlinie dieses Emitter lag mit 602,9nm nahe dem Literaturwert [17, 24, 115] für GeV-Zentren und auch die Lebensdauer des angeregten Zustandes stimmte mit  $(5,64\pm0,02)$  ns mit dem Literaturwert für GeV-Zentren überein [17, 99]. Die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ergab  $g^{(2)}(\tau=0) = 0.13 \pm 0.01$ und lieferte somit den Nachweis für eine hohe Einzelphotonengüte der Emission. Die Sättigungsmessung wurde mit Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für verschiedene Anregungsleistungen gemeinsam ausgewertet, sodass neben der Sättigungszählrate von  $(854 \pm 8) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  auch die Unterscheidung der Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit in einerseits linearen, homogenen Hintergrund und anderseits eine residuale  $g^{(2)}(\tau=0) = 0.040^{+0.048}_{-0.040}$  möglich war, die sich durch andere, sättigbare Emitter in der Umgebung des GeV-Zentrums ergibt. Die Stabilität der Emission wurde unter Ausnutzung eines Strahlteilers auf zwei Kanälen vermessen und kein Blinken oder Ausbleichen des Emitters war in einem Zeitraum von mehr als 5h sichtbar. Zur guantitativen Beurteilung der Stabilität wurde eine Allan-Analyse durchgeführt. Dabei wurde die "overlapping Allan deviation" sowohl für die einzelnen Kanäle als auch den Quotienten der Zählraten der beiden Kanäle berechnet. Letzteres ergab bei einer Integrationszeit von 143,5s ein Minimum mit 0.035%. Für die einzelnen Kanäle lag die Integrationszeit der minimalen Unsicherheit bei 3,6s beziehungsweise 3s und die relative Allan-Abweichung betrug 0,28%.

Durch Einschränkung der spektralen Verteilung der Emission auf einen kleinen Bereich um die Nullphononenlinie konnte eine Absenkung auf  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.02^{+0.09}_{-0.02}$  bei einer Dauerstrich-Anregungsleistung von 2,2mW gezeigt werden. Die spektrale Dichte der Emission lag bei  $10.5 (s \cdot \text{GHz} \cdot \text{mW})^{-1}$ , einem Wert ähnlich dessen, was auch bei GeV-Zentren in Nanodiamant gefunden wurde [130], was ohne Weiteres mit Bulk-Diamant nicht möglich ist. In der Literatur wurden allerdings spektrale Dichten von bis zu  $470 (s \cdot \text{GHz} \cdot \text{mW})^{-1}$  durch Integration in eine offene Fabry-Pérot Microcavity berichtet [130]. Auch andere Ansätze aus einem Sawfish-Kristall mit Ankopplung an einen Waveguide versprechen eine deutliche Verbesserung der spektralen Dichte der Emission, etwa durch eine Erhöhung des Debye-Waller Faktors [109, 250]. Vorrangig für zukünftige Verbesserungen von Einzelphotonenquellen ist allerdings die Erhöhung der Systemeffizienz und Einzelphotonengüte [10]. Daher wurden hier weitere Anstrengungen zur Erhöhung der spektralen Dichte der Emission nicht unternommen.

Zur Analyse der Multi-Photonen-Emission wurde ein Verfahren angewandt, bei dem Detektionsereignisse der Emission des GeV-Zentrums unter einer Festkörper-Immersionslinse in einer Hanbury Brown-Twiss-Konfiguration bei gepulster Anregung direkt abgespeichert worden sind. Anschließend konnte die exponentiell abfallende Kurve der Besetzung des angeregten Zustandes berechnet werden. Auf dieser wurden Filter-Fenster definiert, mit deren Hilfe Detektionsereignisse anhand ihrer Lage außerhalb des Fensters aussortiert wurden. Die so übrig gebliebenen Detektionsereignisse wurden für die Berechnung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung benutzt, sodass  $g^{(2)}(\tau = 0)$  in Abhängigkeit des jeweiligen Filter-Fensters dargestellt werden konnte. So konnte eine Absenkung von  $q^{(2)}(\tau=0)$  um mehr als die Hälfte im Vergleich zu den ungefilterten Detektionsereignissen gezeigt werden. Daraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass zeitlich eng mit dem Laserpuls korrelierte Detektionsereignisse, etwa durch im Diamant Ramangestreute Photonen, einen wesentlichen Beitrag zur Multi-Photonen-Emission hatten. Durch Gating, also dem durch ein externes Signal zeitgesteuerten Ein- und Ausschalten der Sensitivität des verwendeten Detektors, wäre es möglich, die Detektionsereignisse auch im Experiment und nicht erst ex post auf das gewünschte Fenster zu beschränken. Für Anwendungen, in denen die Multi-Photonen-Wahrscheinlichkeit im Photonenstrom eine beschränkende Größe für die Unsicherheit ist, wäre das dargestellte Verfahren eine Möglichkeit zur Verbesserung des Experiments. Voraussetzung ist allerdings, dass der Verlust eines Teils der Detektionsereignisse hinsichtlich einer Mindestzählrate für das vorgesehene Experiment unproblematisch ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit hinsichtlich der maximalen Zählrate  $(N_{\rm sat})$  und der Einzelphotonengüte  $(g^{(2)}(\tau = 0))$  wurden mit anderen Arbeiten zu GeV-Zentren verglichen. Dabei zeigte sich, dass insbesondere GeV-Zentren in Nanodiamanten aussichtsreiche Kandidaten für eine Maximierung der Zählrate sind. So wurden für diese bereits ohne photonische Strukturen Zählraten von  $10 \cdot 10^6 \, {\rm s}^{-1}$  und mehr erreicht [72, 96]. Auch die Integration in photonische Strukturen wie Circular-Bragg-Gratings [95], offene Fabry-Pérot Microcavities [130] oder plasmonische Waveguides [96] kann vorgenommen werden und scheint vielversprechend. Es existieren allerdings auch andere Ansätze für photonische Strukturen mit Bulk-Diamant beziehungsweise Diamant-Membranen [98, 101, 104], sodass nicht davon gesprochen werden kann, dass eine Verbesserung der Einzelphotonenemissionseigenschaften ausschließlich mit Nanodiamanten in photonischen Strukturen realisierbar ist.

Die Systemeffizienz der Einzelphotonenquelle, also die Wahrscheinlichkeit eines Detektionsereignisses bei Anregung eines Emitters, wurde durch zwei unabhängige Methoden bestimmt. Einerseits wurden die einzelnen Effizienzen der verschiedenen "Abschnitte"der Erzeugung, Transmission und Messung der Photonen vermessen, berechnet oder geschätzt. Dies sind die Quanteneffizienz des Emitters, die Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen, die Transmission des Aufbaus, die spektrale Filtrierung der Emission und die Detektionseffizienz des verwendeten Detektors. Insgesamt ergab sich so eine Systemeffizienz von  $SE_{loss} = (1,36^{+0,74}_{-0,78})\%$ . Die Systemeffizienz kann außerdem direkt gemessen werden, indem die Zählrate durch die Repetitionsrate des Lasers geteilt wird. Zur Vermeidung des systematischen Fehlers, wenn durch zu hohe Repetition das GeV-Zentrum noch im angeregten Zustand ist, wenn der nächste Laserpuls eintrifft, wurde die Systemeffizienz für verschiedene Repetitionsraten vermessen und für Single-Shot-Anregung extrapoliert. So ergab sich eine Systemeffizienz von  $SE_{0,N} = (0,99 \pm 0,21)\%$ . Der normalisierte Fehler der beiden Methoden lag bei  $E_{n,loss,N} = 0,23$  und damit deutlich unterhalb von 1, sodass von einer guten Übereinstimmung ausgegangen werden kann. Die Transmission des konfokalen Mikroskops vom Emitter bis zum Detektor wurde zu  $(36 \pm 12)\%$  bestimmt, wobei die größten Verluste bei der Einkopplung des Signals in die Glasfaser auftraten.

Das Verzweigungsverhältnis des GeV-Zentrums bei dem Übergang des angeregten Zustandes in den Grundzustand beziehungsweise den metastabilen Seitenzustand wurde berechnet. Der gesamte im metastabilen Seitenzustand verbrachte Zeitanteil wurde zu  $r_3 = (47, 5^{+17,6}_{-17,6})\%$  berechnet. Eine Erhöhung der Zählrate wäre demnach möglich, wenn aus dem metastabilen Seitenzustand entweder in den Grundzustand oder den angeregten Zustand herausgepumpt werden würde. Die Quanteneffizienz des GeV-Zentrums wurde zuvor experimentell zu  $(22 \pm 2)\%$  [102] beziehungsweise  $(17^{+8}_{-5})\%$  [101] bestimmt. Der hier bestimmte Wert von  $(13,1\pm7,9)\%$ , berechnet aus der Lösung der Populationsdynamik, stimmt im Rahmen der Messunsicherheit mit den Literaturwerten überein. Eine effektive Quanteneffizienz, die die "verlorene" Zeit berücksichtigt, die der Emitter im metastabilen Seitenzustand ist, betrug  $QE_{\text{eff}} = (6,9\pm4,7)\%$ .

Abschließend wurde das GeV-Zentrum verwendet, um eine relative Kalibrierung des Verhältnisses der Detektionseffizienzen zweier SPAD-Detektoren durchzuführen. Dafür wurde die spektrale Verteilung der Emission auf FWHM = 2,88 nm eingeschränkt. Dadurch ergab sich für die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau=0) = 0,02^{+0,09}_{-0,02}$  bei einer Zählrate von circa  $15 \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$  bis  $18 \cdot 10^3 \,\mathrm{s}^{-1}$  pro Kanal. Das Verhältnis r der Detektionseffizienzen der beiden Detektoren konnte mit einer relativen Standardunsicherheit von 0,86% bestimmt werden. Ein Vergleich mit der absoluten Kalibrierung der Detektionseffizienz für beide Detektoren über die Standardmethode mit abgeschwächtem Laserlicht ergab einen normalisierten Fehler von  $E_n = 0,96$ , was die metrologische Äquivalenz der Ergebnisse knapp belegt.

Eine ähnliche Kalibrierung unter Ausnutzung eines Strahlteilers mit Singlemode-Glasfasern ergab nahezu identische Ergebnisse, wobei die Unsicherheit allerdings nur ein Viertel der Unsicherheit der ersten Kalibrierung mit einem Multimode-Strahlteiler betrug. Damit kann festgehalten werden, dass eine Kalibrierung mittels Singlemode-Strahlteilern vorzuziehen ist. Eine Erhöhung der Wiederholgenauigkeit der Ankopplung des Photonenstroms an die Detektoren kann aber auch über eine Nutzung anderer Steckverbindungen der Glasfasern erreicht werden. Diese Wiederholgenauigkeit trug wesentlich zur Gesamtunsicherheit bei, sodass eine Verbesserung lohnenswert sein könnte [5].

Der absolute Photonenfluss der Einzelphotonenquelle wurde zu  $\varphi = (862 \pm 19) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ unter der maximal erreichbaren Anregungsleistung und Zählrate berechnet. Die optische Leistung betrug damit  $P = (284 \pm 6)$  fW. In Sättigung lag der absolute Photonenfluss bei mehr als einer Million Photonen pro Sekunde. Im Vergleich dazu konnte mit Quantenpunkten in zylindrischen Mesa-Strukturen ein Photonenfluss von  $\varphi = (2550 \pm 20) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und eine optische Leistung von  $P = (545 \pm 4)$  fW erreicht werden [20]. Für eine absolute Kalibrierung sollte der Photonenstrom ausreichend hoch sein, dass das Dunkelsignal des Referenzdetektors übertroffen wird. Mittels eines speziellen "Low Optical Flux Detector" (LOFD) [162] wäre dies möglich, da dieser bis unterhalb von 100 fW optischer Leistung auflösen kann. Eine absolute Kalibrierung der Detektionseffizienz eines SPAD-Detektors mit der in dieser Arbeit aufgebauten Einzelphotonenquelle wäre demnach möglich.

Ein außerordentliches Problem stellt bei den momentanen Experimenten die mechanische Stabilität des Aufbaus dar. So wurde bei der Vermessung der Emission über mehrere Stunden der Emitter stets im Fokus gehalten, was allerdings aufwendig und kompliziert ist. Die Ursache für die mechanische Instabilität konnte trotz intensiver Untersuchungen nicht gefunden werden. Eine Möglichkeit zur Verbesserung wäre das optische Tracking des Emitters in einem Weitfeldmikroskop. Dieses ließe sich in das vorhandene konfokale Mikroskop integrieren, indem ein Teil der Fluoreszenz vor der Einkopplung in die Glasfaser und damit vor dem Pinhole auf eine Kamera gelenkt werden würde. Eine Verschiebung des Emitters könnte so verfolgt und kompensiert werden.

Neben der Radiometrie kleiner Photonenflüsse gibt es weitere Bereiche in der Quantentechnologie, in denen Farbzentren in Diamant eine Rolle spielen könnten oder bereits tun, wie Quantenkommunikation, Quantencomputing und Quantensensorik. Unklar ist allerdings, welche Emitter am besten für diese verschiedenen Anwendungen geeignet sind [8]. Die Suche nach Emittern mit optimalen Emissionseigenschaften ist demnach ein notwendiger Prozess, der zuletzt etwa zur Entdeckung der Emission eines Farbzentrums auf Basis von Magnesium in Diamant geführt hat [123]. Die Untersuchung weiterer Farbzentren in Diamant sollte also weiter verfolgt werden. Eine Kombination solcher Emitter mit resonanten photonischen Strukturen ist einer der Schlüssel zu zukünftigen Anwendungen in den Quantentechnologien [8].

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema eines Quantenemitters als Zwei-Niveau-System. Durch die Anre- gung, etwa mit einem Photon, wird ein Elektron vom Grundzustand 1 in den angeregten Zustand 2 überführt. Bei Relaxation des Systems in den	1
2.2	(a) Schema eines Quantenemitters als Drei-Niveau-System, wobei die Über- gänge $2 \rightarrow 3$ und $3 \rightarrow 1$ als nicht-strahlend angenommen werden. (b) Ver- lauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für alle drei Typen von Lichtquellen. Für nicht-klassisches Licht wird zusätzlich zwischen einem reinen Quantenemitter mit einem Zwei-Niveau-System und einem Drei-	4
2.3	Niveau-System unterschieden	8
2.4	elektronischer Zustände innerhalb dieser (Abbildung nach [45]) Das NV-Zentrum im Diamantgitter (a), bestehend aus einem Stickstoff- atom auf einem Gitterplatz und einer Fehlstelle und das GeV-Zentrum	10
25	(b), bestehend aus einem Germaniumatom auf einem Zwischengitterplatz zwischen zwei Fehlstellen	11
2.0	peratur unter Nutzung eines Langpassfilters bei 550nm und eines Kurz- passfilters 750nm.	12
2.6	Die molekularen Orbitale des NV-Zentrums in der Bandlücke des Dia- manton (nach [87])	12
2.7	Die spektrale Verteilung der Emission eines GeV-Zentrums bei Raum- temperatur unter Nutzung eines Bandpassfilters mit einer Transmission	10
2.8	zwischen 592nm und 648nm Das Prinzip einer hemisphärischen Festkörper-Immersionslinse: interne Totalreflexion tritt nicht auf, da alle Photonen im rechten Winkel auf die Oberfläche des Diamanten auftreffen. Die Brechung in höhere Winkel	14
2.9	wird ebenfalls unterdrückt. [35] Eine simple Darstellung des Anregungsprozesses und der Emission eines Ouentenpunktes. Nach [145]	17
2.10	Doppelt logarithmische Darstellung der Allan-Deviation $\sigma_y(\tau)$ in Abhän- gigkeit der Mittelungszeit $\tau$ mit den unterschiedlichen Rauscharten (von links nach rechts): Quantisierungsrauschen, weißes Rauschen, Funkelrau-	10
0.1	schen, Kandom walk und iniearer Drift. Abbildung nach [5] und [206]	20
3.1	Schema zur Erläuterung des Prinzips eines konfokalen Laser-Scanning- Mikroskops. Der Laser wird durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert und die Fluoreszenz wird vom selben Objektiv wieder eingesammelt. Ein weiteres Objektiv fokussiert das Fluoreszenzlicht auf eine sich in einer kon- iugierten Fokusebene befindlichen Lochblende, welche das Hintergrund-	
	Signal blockiert.	27

3.2	Schema des selbst gebauten konfokalen Mikroskops und des Weitfeldmi- kroskops. ND: Neutraldichtefilter, WFL: Weitfeldlinse, LED: Leuchtdiode, sCMOS: sCMOS-Kamera, WF: Weitfeld-Bild, BFPI: Back-Focal-Plane- Bild, HBT: Hanbury Brown-Twiss-Messung, Abbildung nach [61, 70, 79,	
	$\begin{array}{c} 213]. \\ \hline \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	28
3.3	Arbeit verwendet wurde. Abbildung nach [45, 215, 216].	29
3.4	Das Prinzip des Hanbury Brown-Twiss-Interferometers zur Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung eines Photonenstromes. D1 & D2 stehen für Detektor 1 und 2. Abbildung nach [45, 215]	30
3.5	Der Einfluss des Timing-Jitters auf die Korrelationsfunktion zweiter Ord- nung der Emission einer Einzelphotonenquelle am Beispiel einer Messung	
3.6	an einem GeV-Zentrum in Diamant [35]	32
3.7	einer Repetitionsrate von $f_{rep} = 20 \text{ MHz}.$	33
3.8	und Fit mit einer Gauß-Funktion (rot) [35]	34
39	NV-Zentrums in einem Nanodiamanten. Ein bi-exponentieller Abfall der Besetzung des angeregten Zustandes ist zu sehen	35
0.0	Diamant.	36
4.1 4.2	Darstellung eines Dipols in der Nähe einer dielektrischen Grenzfläche im Medium $n_1$ . Eigene Darstellung nach [228]	40
	im Laborkoordinatensystem. Die Winkel $\vartheta$ und $\varphi$ dienen zur Beschreibung der Orientierung der NV-Achse und $\beta$ beschreibt die Lage der Übergangs-	10
4.3	dipolmomente in der von ihnen aufgespannten Ebene [70, 79] Dreidimensionale Darstellung der Abbildung der Back-Focal-Plane der Emission eines NV-Zentrums mit $\vartheta = 30^{\circ}, \varphi = 45^{\circ}$ und $\frac{z_0}{\Sigma} \approx \frac{1}{10}$ . Abbil-	42
4.4	dung nach [70, 79]	43
1.5	entierung $\vartheta$ des Emitters. Abbildung nach [70, 79]	44
4.0	rate in einem Gebiet von $30 \times 30 \mu m^2$ mit einem markierten Emitter. Ab- hilden nach [70]	46
4.6	Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines	40
4.7	NV-Zentrums auf der Nanodiamant-Probe. Abbildung nach [71, 79] Messung der spektralen Verteilung der Emission eines NV-Zentrums auf der Nanodiamant-Probe und eines kolloidalen CdS/CdSe-Quantenpunktes.	47
4.8	Abbildung nach [71]	47
	Nanodiamant-Probe.	48

4	4.9	Vergleich der gemessenen, winkelabhängigen Abstrahlung eines NV-Zentrums	3
		mit dem Modell. Inset: Die Back-Focal-Plane Aufnahme mit eingezeich-	
		neter Linie entlang derer die Daten entnommen wurden. Abbildung nach	
		[70, 71]	49
4	4.10	Messung der Zählrate der Emission des NV-Zentrums über dem Winkel $\delta$	
		der linearen Polarisation des Anregungslasers	50
,	/ 11	Photolumineszenz-Scan der Oberfläche der Quantenpunkt-Probe mit ei-	00
	<b>T</b> . I I	nigen durch rote Kreise markierte Quantenpunkte. Abbildung nach [71]	51
	1 19	Erneuter Dheteluminggrong Seen der Oberflöche der Quantenpunkt. Abbildung nach [71].	51
4	4.12	Erneuter Photolumineszenz-Scan der Obernache der Quantenpunkt-Probe	
		an derselben Stelle zuvor. Die zwischenzeitlich Laserstrahlung ausgesetz-	50
		ten Quantenpunkte (rote Kreise) sind ausgeblichen. Abbildung nach [71].	52
4	4.13	Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines	
		kolloidalen Kern-Schale-Quantenpunktes. Abbildung nach [71]	52
4	4.14	Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission eines	
		Quantenpunktes. Abbildung nach [71]	53
4	4.15	Schema eines Dipols mit der Orientierung $\vartheta$ in einem planaren, dielek-	
		trischen Schichtsystem innerhalb einer Schicht der Dicke $d_e$ und mit dem	
		Brechungsindex $n_e$ und den Abständen $z$ und $z$ zu dessen Grenzflächen.	
		Oberhalb des Dipols befinden sich M Schichten mit den Brechungsindizes	
		$n_1$ bis $n_M$ und unterhalb N Schichten mit den Brechungsindizes $n_{-1}$ bis	
		$n_N$	54
4	4.16	Drei mögliche Proben-Konfigurationen zur Erhöhung der relativen Hellig-	
		keit und Aufsammeleffizienz des Emitters: (a) Antennenstruktur auf Deck-	
		glas. (b) Spiegel oberhalb der Emitter. (c) Antennenstruktur auf Deckglas	
		und Spiegel oberhalb der Emitter	57
	4 17	Für die Proben-Konfiguration mit Antennenstruktur sind die relative Hel-	0.
	1.11	ligkeit $L_{\rm s}$ und Aufsammeleffizienz $CE$ für vertikale und horizontale NV-	
		Zentren in Abhängigkeit der Dicke und des Brechungsindizes der Anten-	
		nonstruktur dargestellt: (a) $L_{a}$ für $A = 0^{\circ}$ (b) $L_{a}$ , $A = 00^{\circ}$ (c) CF für	
		$A = 0^{\circ} \text{ und } (d) CE \text{ fin } A = 00^{\circ}$	50
	1 10	$\theta = 0$ und (d) $CE$ und $\theta = 90$	99
4	4.18	Die relative Heiligkeit $L_{rel}$ (a) und die Aufsammelemzienz $CE$ (b) für die	
		Proben-Konfiguration mit Spiegel sind in Abhangigkeit des Orientierungs-	-
		winkels $\vartheta$ und der Dicke der Emitterschicht $d_e$ dargestellt	59
4	4.19	Für die Proben-Konfiguration mit Antennenstruktur und Spiegel sind die	
		relative Helligkeit $L_{\rm rel}$ und Aufsammeleffizienz $CE$ für vertikale und hori-	
		zontale NV-Zentren in Abhängigkeit der Dicke der Antennenstruktur $d_{-1}$	
		und der Emitterschicht $d_e$ dargestellt: (a) $L_{\rm rel}$ für $\theta = 0^{\circ}$ , (b) $L_{\rm rel}$ für	
		$\theta = 90^{\circ}$ , (c) $CE$ für $\theta = 0^{\circ}$ und (d) $CE$ für $\theta = 90^{\circ}$ .	60
	F 1		
•	5.1	Photolumineszenz-Scan der SnV-Probe in einem Gebiet von $16\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$	
		mit isolierten Emittern. Die mit den vier roten Kreisen markierten Emit-	
		ter wurden weiter untersucht.	63
,	5.2	Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission der	
		vier in Abbildung 5.1 markierten Emitter, wobei (a) 1, (b) 2, (c) 3 und	
		(d) 4 ist. Alle vier Emitter zeigen klar Einzelphotonenemission	65
ļ	5.3	Spektrale Verteilung der Emission der vier zuvor charakterisierten Punkte	
		auf der SnV-Probe	66

5.4	Messung des Sättigungsverhaltens der Emission des SnV-Zentrums Num- mer 1 und dessen Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung	66
5.5	Photolumineszenz-Scan der GeV-Probe in einem Gebiet von $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ mit isolierten Emittern. Der mit dem roten Kreis markierte Emitter wurde weiter untersucht	69
5.6	Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission des in	00
5.7	Spektrale Verteilung der Emission des zuvor charakterisierten Punktes auf	68
5.8	der GeV-Probe	69
	dessen Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung	69
6.1	Schematische Darstellung der aus der Ionenstrahl-Maske resultierenden hemisphärischen Festkörper-Immersionslinse in der Seitenansicht.	72
6.2	Beispiel einer Festkörper-Immersionslinse, welche durch einen Ionenstrahl in die Diamantoberfläche geschnitten und mittels eines Rasterelektronen-	
	mikroskops bei 5 kV und 0,1 nA unter einem Verstellwinkel von $52^{\circ}$ zur Oberflächennormale abgebildet wurde [35]	73
6.3	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Matrix aus Festkörper-Immer- sionslinsen in der Oberfläche der Diamant-Probe bei 5kV und 0,1 nA unter	
	einem Verstellwinkel von 52°C zur Oberflächennormale. Eine Immersions- linse (roter Kreis) zeigte im Photolumineszenz-Scan ein besonders helles	
	Signal. Die roten Pfeile zeigen die zeitliche Reihenfolge der Herstellung.	73
6.4	Das Prinzip der rotierbaren, spektralen Kantenfilter auf Rotationstischen zur Einstellung der transmittierten Wellenlängen Abbildung nach [35]	74
6.5	Photolumineszenz-Scan eines Gebietes auf der Diamant-Probe mit GeV- Zentren in dem Festkörper Immersionslinsen fabriziert wurden, welche in	11
	einer Matrix von 10 x 10 angeordnet sind. Darüber gelegt ist das SEM- Bild des Arreus aus Linson Die Linso mit CoV Zontrum il" zeist ein	
	besonders helles Signal (roter Kreis)	75
6.6	Die spektrale Verteilung der Emission von Immersionslinse "j1" deutet	
6.7	Messung der exponentiellen Zerfallskurve des angeregten Zustandes des	70
	GeV-Zentrums unter der Immersionslinse "j1" und Fit mittels Gleichung	
68	3.8 mit $N = 1$ . Abbildung nach [35]	77
0.0	Zentrums unter der Festkörper-Immersionslinse "j1" bei Anregung durch gepulste Legerstrahlung mit $f = 10$ MHz und $R = 217$ uW. Abbildung	
	gepuiste Laserstrainung mit $f = 10$ miz und $T = 217$ µW. Abbildung nach [35].	78
6.9	Messung der Sättigungskurve am Ort des Emitters (schwarz) und neben	
	der Festkörper-Immersionslinse (rot) und der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für verschiedene Anregungsleictungen (grün) für den Emitter un	
	ter der Immersionslinse "j1"unter Dauerstrich-Anregung. Abbildung nach	
	[35]	79

6.10	Messung der zeitlichen Stabilität der Emission des Emitters unter der Immersionslinse "j1" unter Dauerstrich-Anregung mit 7mW. Vergrößerte	
6.11	Darstellung eines Rejustiervorganges mit zwei markierten Rejustierbewe- gungen. Abbildung nach [35]	80
6.10	Zahlrate in Abbildung 6.10 (blau und rot) und dem Quotienten der bei- den Zeitreihen (grün). Die Änderungsrate ist ebenfalls dargestellt für die einzelnen Kanäle (schwarz) und den Quotienten (magenta).	80
6.12	Messung der Korrelationstunktion zweiter Ordnung der Emission des Emit- ters unter der Immersionslinse "j1" unter Einschränkung der spektra- len Verteilung auf die Nullphononenlinie bei einer Anregungsleistung von	
6.13	2,2 mW	82 83
6.14	Die exponentiell abfallende Besetzung des angeregten Zustandes des GeV- Zentrums relativ zu den Laserpulsen. Die Fenster zur Filtrierung der De- tektionsereignisse wurden auf Basis dieser Kurve definiert und drei Bei-	
6.15	spiele sind eingezeichnet. Abbildung nach [35]	83
	Fenster sind markiert. Abbildung nach [35]	84
7.1	Die Sättigungszählrate $N_{\text{sat}}$ und Systemeffizienz $SE$ über der Laserrepe- titionsrate zur Bestimmung der Single-Shot-Systemeffizienz. Abbildung nach [35]	88
7.2	Schematische Darstellung des verwendeten Drei-Niveau-Systems mit den Übergangsraten $k_{12}$ (Anregung), $k_{21,s}$ (strahlender Übergang in den Grund- zustand), $k_{21,ns}$ (nicht-strahlender Übergang in den Grundzustand), $k_{23}$ (Übergang in den metastabilen Seitenzustand) und $k_{31}$ (Übergang aus	
7.3	dem metastabilen Seitenzustand in den Grundzustand) Die inverse Lebensdauer des metastabilen Seitenzustandes des GeV-Zentrums, berechnet durch die Fits der Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung unter Dauerstrich-Anregung bei unterschiedlichen Anregungs-	90
	leistungen	91
8.1	Schematische Darstellung des Experiments zur Messung des Verhältnisses der Detektionseffizienzen von zwei SPAD-Detektoren. Die Emission einer Einzelphotonenquelle (EPQ) wird durch einen Strahlteiler (ST) auf zwei Glasfasern ( $a$ und $b$ ) zu jeweils annähernd 50% aufgeteilt. Die Strahlung fällt dann auf die beiden Detektoren ( $S$ und $D$ ) und die Zählrate wird aufgenommen. Nach der Messung werden die Detektoren gegeneinander	
8.2	getauscht und die Messung wiederholt	94
8.3	Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der in Abbildung 8.2 gezeigten, auf einen Teil der ZPL filtrierten Emission des GeV-Zentrums	90 97
		01

8.4	Ergebnisse der Kalibrierung des Verhältnisses der Detektionseffizienzen
	zweier SPAD-Detektoren. Zehn Messungen mit der Typ A Unsicherheit
	und der gewichtete Mittelwert (blau) mit der totalen, erweiterten Unsi-
	cherheit $(k = 2)$ . Außerdem ist das Ergebnis der Kalibrierung mit abge-
	schwächtem Laserlicht (rot) dargestellt

## Tabellenverzeichnis

4.1	Die den drei Bereichen der Emission eines Dipols nahe einer dielektrischen Grenzfläche zugehörigen Winkelbereiche.	40
5.1	Ergebnisse der Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Emission von vier SnV-Zentren.	64
5.2	Ergebnisse der Messungen der spektralen Verteilung der Emission von vier SnV-Zentren.	65
6.1	Parameter der drei Filter-Fenster und die resultierenden $g^{(2)}(\tau = 0)$ im Vergleich mit dem Wert für $g^{(2)}(\tau = 0)$ der ungefilterten Detektionsereig- nisse [35].	85
6.2	Vergleich der Einzelphotonen-Parameter des präsentierten GeV-Zentrums mit Literaturwerten. $N_{\text{sat}}(10^3 \text{ s}^{-1})$ : Sättigungszählrate oder höchste ge- messene Zählrate, $QE$ : Quanteneffizienz [35].	86
7.1	Die mittels der Gleichungen 7.2 und 7.3 bestimmten Parameter von den Daten aus Abbildung 7.1 [35]	89
7.2	Ergebnisse der Auswertung der Populationsdynamik des GeV-Zentrums. Mit $k_{\text{eff}}$ ist die Gesamtrate aus dem angeregten Zustand 2 in den Grund- zustand 1, auch über den metastabilen Seitenzustand, gemeint.	92
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	

### Literatur

- <sup>1</sup>M. Planck, "Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum", Annalen der Physik **309**, 553–563 (1901).
- <sup>2</sup>L. Jaeger, *Die zweite Quantenrevolution: Vom Spuk im Mikrokosmos zu neuen Supertechnologien* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018).
- <sup>3</sup>A. Einstein, "Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt", in Annalen Der Physik, 17 (1905), S. 132–140.
- <sup>4</sup>J. P. Dowling und G. J. Milburn, "Quantum technology: the second quantum revolution", Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **361**, hrsg. von A. G. J. MacFarlane, 1655–1674 (2003).
- <sup>5</sup>H. Georgieva, "Semiconductor-Based Single-Photon Sources for Quantum Radiometry and Their Metrological Characterization", Diss. (TU Braunschweig, Braunschweig, 2021).
- <sup>6</sup>S. Wehner, D. Elkouss und R. Hanson, "Quantum internet: A vision for the road ahead", Science **362**, eaam9288 (2018).
- <sup>7</sup>K. Heshami, D. G. England, P. C. Humphreys, P. J. Bustard, V. M. Acosta, J. Nunn und B. J. Sussman, "Quantum memories: emerging applications and recent advances", Journal of Modern Optics **63**, 2005–2028 (2016).
- <sup>8</sup>C. Becher, W. Gao, S. Kar, C. D. Marciniak, T. Monz, J. G. Bartholomew, P. Goldner, H. Loh, E. Marcellina, K. E. J. Goh, T. S. Koh, B. Weber, Z. Mu, J.-Y. Tsai, Q. Yan, T. Huber-Loyola, S. Höfling, S. Gyger, S. Steinhauer und V. Zwiller, "2023 Roadmap for Materials for Quantum Technologies", Materials for Quantum Technology **3**, 012501 (2023).
- <sup>9</sup>CEN-CENELEC Focus Group und on Quantum Technologies (FGQT), Standardization Roadmap on Quantum Technologies, 2023.
- <sup>10</sup>S. Kück, M. López, H. Hofer, H. Georgieva, J. Christinck, B. Rodiek, G. Porrovecchio, M. Šmid, S. Götzinger, C. Becher, P. Fuchs, P. Lombardi, C. Toninelli, M. Trapuzzano, M. Colautti, G. Margheri, I. P. Degiovanni, P. Traina, S. Rodt und S. Reitzenstein, "Single photon sources for quantum radiometry: a brief review about the current state-of-the-art", Applied Physics B **128**, 28 (2022).
- <sup>11</sup>M. López, H. Hofer und S. Kück, "Detection efficiency calibration of single-photon silicon avalanche photodiodes traceable using double attenuator technique", Journal of Modern Optics **62**, 1732–1738 (2015).
- <sup>12</sup>M. López, A. Meda, G. Porrovecchio, R. A. Starkwood, M. Genovese, G. Brida, M. Šmid, C. J. Chunnilall, I. P. Degiovanni und S. Kück, "A study to develop a robust method for measuring the detection efficiency of free-running InGaAs/InP single-photon detectors", EPJ Quantum Technology 7, 14 (2020).

- <sup>13</sup>R. J. C. Brown, B. Güttler, P. Neyezhmakov, M. Stock, R. I. Wielgosz, S. Kück und K. Vasilatou, "Report of the CCU/CCQM Workshop on "The Metrology of Quantities Which Can Be Counted", Metrology 3, 309–324 (2023).
- <sup>14</sup>J. C. Zwinkels, E. Ikonen, N. P. Fox, G. Ulm und M. L. Rastello, "Photometry, Radiometry and 'the Candela': Evolution in the Classical and Quantum World", Metrologia 47, R15–R32 (2010).
- <sup>15</sup>J. Y. Cheung, C. J. Chunnilall, E. R. Woolliams, N. P. Fox, J. R. Mountford, J. Wang und P. J. Thomas, "The quantum candela: a re-definition of the standard units for optical radiation", Journal of Modern Optics 54, 373–396 (2007).
- <sup>16</sup>C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda und H. Weinfurter, "Stable Solid-State Source of Single Photons", Physical Review Letters 85, 290–293 (2000).
- <sup>17</sup>C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M. E. Trusheim und I. Aharonovich, "Quantum nanophotonics with group IV defects in diamond", Nature Communications 10, 5625 (2019).
- <sup>18</sup>P. Senellart, G. Solomon und A. White, "High-performance semiconductor quantumdot single-photon sources", Nature Nanotechnology **12**, 1026–1039 (2017).
- <sup>19</sup>S. Buckley, K. Rivoire und J. Vučković, "Engineered Quantum Dot Single-Photon Sources", Reports on Progress in Physics 75, 126503 (2012).
- <sup>20</sup>H. Georgieva, M. López, H. Hofer, N. Kanold, A. Kaganskiy, S. Rodt, S. Reitzenstein und S. Kück, "Absolute calibration of a single-photon avalanche detector using a bright triggered single-photon source based on an InGaAs quantum dot", Optics Express 29, 23500 (2021).
- <sup>21</sup>P. Lombardi, M. Trapuzzano, M. Colautti, G. Margheri, I. P. Degiovanni, M. López, S. Kück und C. Toninelli, "A Molecule-Based Single-Photon Source Applied in Quantum Radiometry", Advanced Quantum Technologies 3, 1900083 (2020).
- <sup>22</sup>C. Toninelli, I. Gerhardt, A. S. Clark, A. Reserbat-Plantey, S. Götzinger, Z. Ristanović, M. Colautti, P. Lombardi, K. D. Major, I. Deperasińska, W. H. Pernice, F. H. L. Koppens, B. Kozankiewicz, A. Gourdon, V. Sandoghdar und M. Orrit, "Single organic molecules for photonic quantum technologies", Nature Materials, 10.1038/ s41563-021-00987-4 (2021).
- <sup>23</sup>C. Nawrath, R. Joos, S. Kolatschek, S. Bauer, P. Pruy, F. Hornung, J. Fischer, J. Huang, P. Vijayan, R. Sittig, M. Jetter, S. L. Portalupi und P. Michler, "Bright Source of Purcell-Enhanced, Triggered, Single Photons in the Telecom C-Band", Advanced Quantum Technologies, 2300111 (2023).
- <sup>24</sup>T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, K. Tahara, K. D. Jahnke, L. J. Rogers, B. Naydenov, F. Jelezko, S. Yamasaki, S. Nagamachi, T. Inubushi, N. Mizuochi und M. Hatano, "Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond", Scientific Reports 5, 12882 (2015).
- <sup>25</sup>T. Iwasaki, Y. Miyamoto, T. Taniguchi, P. Siyushev, M. H. Metsch, F. Jelezko und M. Hatano, "Tin-Vacancy Quantum Emitters in Diamond", Physical Review Letters 119, 253601 (2017).

- <sup>26</sup>M. D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall und S. V. Polyakov, "Invited Review Article: Single-photon sources and detectors", Review of Scientific Instruments 82, 071101 (2011).
- <sup>27</sup>C. J. Chunnilall, I. P. Degiovanni, S. Kück, I. Müller und A. G. Sinclair, "Metrology of single-photon sources and detectors: a review", Optical Engineering 53, 081910 (2014).
- <sup>28</sup>M. Leifgen, T. Schröder, F. Gädeke, R. Riemann, V. Métillon, E. Neu, C. Hepp, C. Arend, C. Becher, K. Lauritsen und O. Benson, "Evaluation of Nitrogen- and Silicon-Vacancy Defect Centres as Single Photon Sources in Quantum Key Distribution", New Journal of Physics 16, 023021 (2014).
- <sup>29</sup>B. Rodiek, M. López, H. Hofer und S. Kück, "The Absolutely Characterized Nitrogen Vacancy Center-Based Single-Photon Source – Measurement Uncertainty of Photon Flux and Angular Emission Properties", Journal of Physics: Conference Series **972**, 012008 (2018).
- <sup>30</sup>I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, C.-H. Su, A. D. Greentree und S. Prawer, "Diamond-Based Single-Photon Emitters", Reports on Progress in Physics 74, 076501 (2011).
- <sup>31</sup>M. Fox, *Quantum optics: an introduction*, Repr, Oxford Master Series in Physics Atomic, Optical, and Laser Physics 15 (Oxford Univ. Press, Oxford, 2013).
- <sup>32</sup>A. Migdall, S. Polyakov, J. Fan und J. Bienfang, Hrsg., Single-Photon Generation and Detection: Experimental Methods in the Physical Sciences, Experimental Methods in the Physical Sciences volume 45 (Elsevier/AP, Academic Press is an imprint of Elsevier, Amsterdam; Boston, 2013).
- <sup>33</sup>S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer und A. Zaitsev, "Creation and Nature of Optical Centres in Diamond for Single-Photon Emission—Overview and Critical Remarks", New Journal of Physics 13, 035024 (2011).
- <sup>34</sup>P. Fuchs, "Kopplung einzelner Zinn-Fehlstellenzentren in Diamant an eine optische Antenne", 10.22028/D291-37039 (2022).
- <sup>35</sup>J. Christinck, F. Hirt, H. Hofer, Z. Liu, M. Etzkorn, T. Dunatov, M. Jakšić, J. Forneris und S. Kück, "Bright single-photon emission from a GeV center in diamond under a microfabricated solid immersion lens at room temperature", Journal of Applied Physics 133, 193102 (2023).
- <sup>36</sup>L. Lolli, E. Taralli und M. Rajteri, "Ti/Au TES to Discriminate Single Photons", Journal of Low Temperature Physics 167, 803–808 (2012).
- <sup>37</sup>W. Schmunk, M. Gramegna, G. Brida, I. P. Degiovanni, M. Genovese, H. Hofer, S. Kück, L. Lolli, M. G. A. Paris, S. Peters, M. Rajteri, A. M. Racu, A. Ruschhaupt, E. Taralli und P. Traina, "Photon Number Statistics of NV Centre Emission", Metrologia 49, S156–S160 (2012).
- <sup>38</sup>J. F. Dynes, M. Lucamarini, K. A. Patel, A. W. Sharpe, M. B. Ward, Z. L. Yuan und A. J. Shields, "Testing the photon-number statistics of a quantum key distribution light source", Optics Express 26, 22733 (2018).

- <sup>39</sup>A. W. Schell, "Photonic Applications and Hybrid Integration of Single Nitrogen Vacancy Centres in Nanodiamond", Diss. (Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2015).
- <sup>40</sup>R. J. Glauber, "The Quantum Theory of Optical Coherence", Physical Review 130, 2529–2539 (1963).
- <sup>41</sup>T. Schröder, "Integrated Photonic Systems for Single Photon Generation and Quantum Applications: Assembly of Fluorescent Diamond Nanocrystals by Novel Nano-Manipulation Techniques", Diss. (Humboldt-Universität Berlin, Berlin, 2012).
- <sup>42</sup>R. Loudon, *The quantum theory of light*, 3. ed., reprinted, Oxford Science Publications (Oxford Univ. Press, Oxford, 2010).
- <sup>43</sup>S. Hong, R. Riedinger, I. Marinković, A. Wallucks, S. G. Hofer, R. A. Norte, M. Aspelmeyer und S. Gröblacher, "Hanbury Brown and Twiss interferometry of single phonons from an optomechanical resonator", Science **358**, 203–206 (2017).
- <sup>44</sup>F. Jelezko und J. Wrachtrup, "Single defect centres in diamond: A review", physica status solidi (a) **203**, 3207–3225 (2006).
- <sup>45</sup>J. Bauer, "Investigation of the Influence of Solid Immersion Lenses on the Emission Properties of Color Centers in Diamond", Masterarbeit (TU Braunschweig, Braunschweig, Aug. 2022).
- <sup>46</sup>J. Lich, "Festkörperbasierte Einzelphotonenquelle in Diamant", Diplomarbeit (Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008).
- <sup>47</sup>R. H. Brown und R. Q. Twiss, "Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light", Nature 177, 27–29 (1956).
- <sup>48</sup>E. Neu, R. Albrecht, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck und C. Becher, "Electronic Transitions of Single Silicon Vacancy Centers in the Near-Infrared Spectral Region", Physical Review B 85, 245207 (2012).
- <sup>49</sup>S. Ditalia Tchernij, E. Corte, T. Lühmann, P. Traina, S. Pezzagna, I. P. Degiovanni, G. Provatas, E. Moreva, J. Meijer, P. Olivero, M. Genovese und J. Forneris, "Spectral Features of Pb-related Color Centers in Diamond – a Systematic Photoluminescence Characterization", New Journal of Physics 23, 063032 (2021).
- <sup>50</sup>A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat und P. Grangier, "Nonclassical radiation from diamond nanocrystals", Physical Review A 64, 061802 (2001).
- <sup>51</sup>E. Corte, S. Sachero, S. Ditalia Tchernij, T. Lühmann, S. Pezzagna, P. Traina, I. P. Degiovanni, E. Moreva, P. Olivero, J. Meijer, M. Genovese und J. Forneris, "Spectral Emission Dependence of Tin-Vacancy Centers in Diamond from Thermal Processing and Chemical Functionalization", Advanced Photonics Research 3, 2100148 (2022).
- <sup>52</sup>F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floc'h, L. T. Xiao, J.-M. Courty und J.-F. Roch, "Direct Measurement of the Photon Statistics of a Triggered Single Photon Source", Physical Review Letters 89, 093601 (2002).
- <sup>53</sup>O. Iff, D. Tedeschi, J. Martín-Sánchez, M. Moczała-Dusanowska, S. Tongay, K. Yumigeta, J. Taboada-Gutiérrez, M. Savaresi, A. Rastelli, P. Alonso-González, S. Höfling, R. Trotta und C. Schneider, "Strain-Tunable Single Photon Sources in WSe <sub>2</sub> Monolayers", Nano Letters **19**, 6931–6936 (2019).

- <sup>54</sup>T. Gao, M. von Helversen, C. Antón-Solanas, C. Schneider und T. Heindel, "Atomicallythin single-photon sources for quantum communication", npj 2D Materials and Applications 7, 4 (2023).
- <sup>55</sup>S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali und T. Ohshima, "A silicon carbide room-temperature single-photon source", Nature Materials 13, 151–156 (2014).
- <sup>56</sup>A. Lohrmann, B. C. Johnson, J. C. McCallum und S. Castelletto, "A Review on Single Photon Sources in Silicon Carbide", Reports on Progress in Physics 80, 034502 (2017).
- <sup>57</sup>G. Grosso, H. Moon, B. Lienhard, S. Ali, D. K. Efetov, M. M. Furchi, P. Jarillo-Herrero, M. J. Ford, I. Aharonovich und D. Englund, "Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride", Nature Communications 8, 705 (2017).
- <sup>58</sup>A. B. D.-j.-w.-i. Shaik und P. Palla, "Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources", Scientific Reports 11, 12285 (2021).
- <sup>59</sup>P. K. Shandilya, S. Flagan, N. C. Carvalho, E. Zohari, V. K. Kavatamane, J. E. Losby und P. E. Barclay, "Diamond Integrated Quantum Nanophotonics: Spins, Photons and Phonons", Journal of Lightwave Technology 40, 1–33 (2022).
- <sup>60</sup>T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer und M. Lončar, "A diamond nanowire single-photon source", Nature Nanotechnology 5, 195–199 (2010).
- <sup>61</sup>B. Rodiek, M. Lopez, H. Hofer, G. Porrovecchio, M. Smid, X.-L. Chu, S. Gotzinger, V. Sandoghdar, S. Lindner, C. Becher und S. Kuck, "Experimental realization of an absolute single-photon source based on a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond", Optica 4, 71 (2017).
- <sup>62</sup>A. M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001).
- <sup>63</sup>I. Aharonovich, A. D. Greentree und S. Prawer, "Diamond photonics", Nature Photonics 5, 397–405 (2011).
- <sup>64</sup>F. Jelezko, C. Tietz, A. Gruber, I. Popa, A. Nizovtsev, S. Kilin und J. Wrachtrup, "Spectroscopy of Single N-V Centers in Diamond", Single Molecules 2, 255–260 (2001).
- <sup>65</sup>C. Wang, "A Solid-State Single Photon Source Based on Color Centers in Diamond", Diss. (LMU München, München, 2007).
- <sup>66</sup>S. A. Solin und A. K. Ramdas, "Raman Spectrum of Diamond", Physical Review B 1, 1687–1698 (1970).
- <sup>67</sup>M. Challier, S. Sonusen, A. Barfuss, D. Rohner, D. Riedel, J. Koelbl, M. Ganzhorn, P. Appel, P. Maletinsky und E. Neu, "Advanced Fabrication of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Technologies", Micromachines 9, 148 (2018).
- <sup>68</sup>K. Beha, H. Fedder, M. Wolfer, M. C. Becker, P. Siyushev, M. Jamali, A. Batalov, C. Hinz, J. Hees, L. Kirste, H. Obloh, E. Gheeraert, B. Naydenov, I. Jakobi, F. Dolde, S. Pezzagna, D. Twittchen, M. Markham, D. Dregely, H. Giessen, J. Meijer, F. Jelezko, C. E. Nebel, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer und J. Wrachtrup, "Diamond nanophotonics", Beilstein Journal of Nanotechnology **3**, 895–908 (2012).

- <sup>69</sup>W. Barnes, G. Björk, J. Gérard, P. Jonsson, J. Wasey, P. Worthing und V. Zwiller, "Solid-State Single Photon Sources: Light Collection Strategies", The European Physical Journal D Atomic, Molecular and Optical Physics 18, 197–210 (2002).
- <sup>70</sup>J. Christinck, B. Rodiek, M. López, H. Hofer, H. Georgieva und S. Kück, "Characterization of the angular-dependent emission of nitrogen-vacancy centers in nanodiamond", Applied Physics B **126**, 161 (2020).
- <sup>71</sup>J. Christinck, B. Rodiek, M. López, H. Georgieva, H. Hofer, S. Götzinger und S. Kück, "Comparison of Back Focal Plane Imaging of Nitrogen Vacancy Centers in Nanodiamond and Core-Shell CdSe/CdS Quantum Dots", Journal of Physics: Conference Series **2149**, 012014 (2022).
- <sup>72</sup>M. Nahra, D. Alshamaa, R. Deturche, V. Davydov, L. Kulikova, V. Agafonov und C. Couteau, "Single germanium vacancy centers in nanodiamonds with bulk-like spectral stability", AVS Quantum Science 3, 012001 (2021).
- <sup>73</sup>O. Shenderova, N. Nunn, T. Oeckinghaus, M. Torelli, G. McGuire, K. Smith, E. Danilov, R. Reuter, J. Wrachtrup, A. Shames, D. Filonova und A. Kinev, "Commercial Quantities of Ultrasmall Fluorescent Nanodiamonds Containing Color Centers", in SPIE OPTO, hrsg. von Z. U. Hasan, P. R. Hemmer, H. Lee und A. L. Migdall (Feb. 2017), S. 1011803.
- <sup>74</sup>M. H. Alkahtani, F. Alghannam, L. Jiang, A. Almethen, A. A. Rampersaud, R. Brick, C. L. Gomes, M. O. Scully und P. R. Hemmer, "Fluorescent Nanodiamonds: Past, Present, and Future", Nanophotonics 7, 1423–1453 (2018).
- <sup>75</sup>C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin und J. R. Rabeau, "Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds", Nature Nanotechnology 5, 345–349 (2010).
- <sup>76</sup>C. Bradac, T. Gaebel, C. I. Pakes, J. M. Say, A. V. Zvyagin und J. R. Rabeau, "Effect of the Nanodiamond Host on a Nitrogen-Vacancy Color-Centre Emission State", Small 9, 132–139 (2013).
- <sup>77</sup>J. Storteboom, P. Dolan, S. Castelletto, X. Li und M. Gu, "Lifetime investigation of single nitrogen vacancy centres in nanodiamonds", Optics Express 23, 11327 (2015).
- <sup>78</sup>J. P. Hadden, J. P. Harrison, A. C. Stanley-Clarke, L. Marseglia, Y.-L. D. Ho, B. R. Patton, J. L. O'Brien und J. G. Rarity, "Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses", Applied Physics Letters **97**, 241901 (2010).
- <sup>79</sup>J. Christinck, "Einfluss von Dielektrischen Grenzflächen Auf Die Abstrahlcharakteristik von NV-Zentren in Nanodiamant", Masterarbeit (TU Braunschweig, Braunschweig, 2019).
- <sup>80</sup>J. M. Smith, "Characterisation of Single Defects in Diamond in the Development of Quantum Devices", in *Quantum Information Processing with Diamond* (Woodhead Publishing, 2014), S. 68–97.
- <sup>81</sup>M. S. Barson, E. Krausz, N. B. Manson und M. W. Doherty, "The fine structure of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond", Nanophotonics 8, 1985–1991 (2019).

- <sup>82</sup>R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat und P. Grangier, "Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond", Optics Letters 25, 1294 (2000).
- <sup>83</sup>S. Mayer, "N/V-Zentren Als Einzel-Photonen-Quelle", Masterarbeit (LMU München, München, 2000).
- <sup>84</sup>H.-Q. Zhao, M. Fujiwara und S. Takeuchi, "Suppression of fluorescence phonon sideband from nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals by substrate effect", Optics Express 20, 15628 (2012).
- <sup>85</sup>C. Santori, D. Fattal und Y. Yamamoto, Single-Photon Devices and Applications, Physics Textbook (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- <sup>86</sup>S. Johnson, P. R. Dolan, T. Grange, A. A. P. Trichet, G. Hornecker, Y. C. Chen, L. Weng, G. M. Hughes, A. A. R. Watt, A. Auffèves und J. M. Smith, "Tunable Cavity Coupling of the Zero Phonon Line of a Nitrogen-Vacancy Defect in Diamond", New Journal of Physics 17, 122003 (2015).
- <sup>87</sup>M. W. Doherty, J. Michl, F. Dolde, I. Jakobi, P. Neumann, N. B. Manson und J. Wrachtrup, "Measuring the Defect Structure Orientation of a Single NV<sup>-</sup> Centre in Diamond", New Journal of Physics **16**, 063067 (2014).
- <sup>88</sup>M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup und L. C. Hollenberg, "The nitrogen-vacancy colour centre in diamond", Physics Reports **528**, 1–45 (2013).
- <sup>89</sup>P. R. Dolan, X. Li, J. Storteboom und M. Gu, "Complete determination of the orientation of NV centers with radially polarized beams", Optics Express **22**, 4379 (2014).
- <sup>90</sup>R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato und D. D. Awschalom, "Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond", Nature Physics 1, 94–98 (2005).
- <sup>91</sup>F. M. Hossain, M. W. Doherty, H. F. Wilson und L. C. L. Hollenberg, "Ab Initio Electronic and Optical Properties of the N - V - Center in Diamond", Physical Review Letters 101, 226403 (2008).
- <sup>92</sup>E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck und C. Becher, "Single Photon Emission from Silicon-Vacancy Colour Centres in Chemical Vapour Deposition Nano-Diamonds on Iridium", New Journal of Physics 13, 025012 (2011).
- <sup>93</sup>E. Neu, M. Agio und C. Becher, "Photophysics of single silicon vacancy centers in diamond: implications for single photon emission", Optics Express 20, 19956 (2012).
- <sup>94</sup>R. Waltrich, M. Klotz, V. N. Agafonov und A. Kubanek, "Two-photon interference from silicon-vacancy centers in remote nanodiamonds", Nanophotonics 0, 10.1515/ nanoph-2023-0379 (2023).
- <sup>95</sup>S. Kumar, C. Wu, D. Komisar, Y. Kan, L. F. Kulikova, V. A. Davydov, V. N. Agafonov und S. I. Bozhevolnyi, "Fluorescence enhancement of a single germanium vacancy center in a nanodiamond by a plasmonic Bragg cavity", The Journal of Chemical Physics 154, 044303 (2021).
- <sup>96</sup>H. Siampour, S. Kumar, V. A. Davydov, L. F. Kulikova, V. N. Agafonov und S. I. Bozhevolnyi, "On-chip excitation of single germanium vacancies in nanodiamonds embedded in plasmonic waveguides", Light: Science & Applications 7, 61 (2018).

- <sup>97</sup>M. T. Westerhausen, A. T. Trycz, C. Stewart, M. Nonahal, B. Regan, M. Kianinia und I. Aharonovich, "Controlled Doping of GeV and SnV Color Centers in Diamond Using Chemical Vapor Deposition", ACS Applied Materials & Interfaces, acsami.0c07242 (2020).
- <sup>98</sup>M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, M. J. Burek, C. T. Nguyen, L. J. Rogers, P. Siyushev, M. H. Metsch, H. Park, F. Jelezko, M. Lončar und M. D. Lukin, "Quantum Nonlinear Optics with a Germanium-Vacancy Color Center in a Nanoscale Diamond Waveguide", Physical Review Letters **118**, 223603 (2017).
- <sup>99</sup>D. Chen, J. Froech, S. Ru, H. Cai, N. Wang, G. Adamo, J. Scott, F. Li, N. Zheludev, I. Aharonovich und W.-b. Gao, "Quantum Interference of Resonance Fluorescence from Germanium-vacancy Color Centers in Diamond", arXiv:2202.07906 [cond-mat, physics:quant-ph] (2022).
- <sup>100</sup>V. S. Sedov, A. K. Martyanov, A. S. Altakhov, S. S. Savin, E. A. Dobretsova, I. A. Tiazhelov, D. G. Pasternak, I. A. Kaplunov, V. E. Rogalin und V. G. Ralchenko, "Formation of Germanium–Vacancy Color Centers in CVD Diamond", Journal of Russian Laser Research 43, 503–508 (2022).
- <sup>101</sup>R. H. Jensen, E. Janitz, Y. Fontana, Y. He, O. Gobron, I. P. Radko, M. Bhaskar, R. Evans, C. D. Rodríguez Rosenblueth, L. Childress, A. Huck und U. Lund Andersen, "Cavity-Enhanced Photon Emission from a Single Germanium-Vacancy Center in a Diamond Membrane", Physical Review Applied 13, 064016 (2020).
- <sup>102</sup>M. Nguyen, N. Nikolay, C. Bradac, M. Kianinia, E. A. Ekimov, N. Mendelson, O. Benson und I. Aharonovich, "Photodynamics and Quantum Efficiency of Germanium Vacancy Color Centers in Diamond", Advanced Photonics 1, 1 (2019).
- <sup>103</sup>Y. Zhou, Z. Mu, G. Adamo, S. Bauerdick, A. Rudzinski, I. Aharonovich und W.-b. Gao, "Direct Writing of Single Germanium Vacancy Center Arrays in Diamond", New Journal of Physics 20, 125004 (2018).
- <sup>104</sup>P. Fuchs, T. Jung, M. Kieschnick, J. Meijer und C. Becher, "A cavity-based optical antenna for color centers in diamond", APL Photonics 6, 086102 (2021).
- <sup>105</sup>J. Görlitz, D. Herrmann, G. Thiering, P. Fuchs, M. Gandil, T. Iwasaki, T. Taniguchi, M. Kieschnick, J. Meijer, M. Hatano, A. Gali und C. Becher, "Spectroscopic Investigations of Negatively Charged Tin-Vacancy Centres in Diamond", New Journal of Physics 22, 013048 (2020).
- <sup>106</sup>J. Görlitz, D. Herrmann, P. Fuchs, T. Iwasaki, T. Taniguchi, D. Rogalla, D. Hardeman, P.-O. Colard, M. Markham, M. Hatano und C. Becher, "Coherence of a charge stabilised tin-vacancy spin in diamond", npj Quantum Information 8, 45 (2022).
- <sup>107</sup>J. Görlitz, "The Negatively Charged Tin Vacancy Centre In Diamond: A Good Quantum Bit?", Diss. (Universität des Saarlandes, 2022).
- <sup>108</sup>Y. Narita, P. Wang, K. Oba, Y. Miyamoto, T. Taniguchi, S. Onoda, M. Hatano und T. Iwasaki, "Identical Photons from Multiple Tin-Vacancy Centers in Diamond", 10.48550/ARXIV.2208.06275 (2022).
- <sup>109</sup>J. M. Bopp, M. Plock, T. Turan, G. Pieplow, S. Burger und T. Schröder, 'Sawfish' Photonic Crystal Cavity for Near-Unity Emitter-to-Fiber Interfacing in Quantum Network Applications, Okt. 2022.

- <sup>110</sup>P. Wang, T. Taniguchi, Y. Miyamoto, M. Hatano und T. Iwasaki, "Low-Temperature Spectroscopic Investigation of Lead-Vacancy Centers in Diamond Fabricated by High-Pressure and High-Temperature Treatment", ACS Photonics 8, 2947–2954 (2021).
- <sup>111</sup>S. Ditalia Tchernij, T. Lühmann, T. Herzig, J. Küpper, A. Damin, S. Santonocito, M. Signorile, P. Traina, E. Moreva, F. Celegato, S. Pezzagna, I. P. Degiovanni, P. Olivero, M. Jakšić, J. Meijer, P. M. Genovese und J. Forneris, "Single-Photon Emitters in Lead-Implanted Single-Crystal Diamond", ACS Photonics 5, 4864–4871 (2018).
- <sup>112</sup>E. A. Ekimov, S. G. Lyapin, K. N. Boldyrev, M. V. Kondrin, R. Khmelnitskiy, V. A. Gavva, T. V. Kotereva und M. N. Popova, "Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures", JETP Letters **102**, 701–706 (2015).
- <sup>113</sup>T. Jung, "Kopplung von Stickstoff-Fehlstellenzentren an photonische Kristallresonatoren in Diamant", 10.22028/D291-28191 (2019).
- <sup>114</sup>G. Thiering und A. Gali, "Ab Initio Magneto-Optical Spectrum of Group-IV Vacancy Color Centers in Diamond", Physical Review X 8, 021063 (2018).
- <sup>115</sup>P. Siyushev, M. H. Metsch, A. Ijaz, J. M. Binder, M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, C. T. Nguyen, M. D. Lukin, P. R. Hemmer, Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, L. J. Rogers und F. Jelezko, "Optical and microwave control of germanium-vacancy center spins in diamond", Physical Review B 96, 081201 (2017).
- <sup>116</sup>V. S. Krivobok, E. A. Ekimov, S. G. Lyapin, S. N. Nikolaev, Y. A. Skakov, A. A. Razgulov und M. V. Kondrin, "Observation of a 1.979-eV spectral line of a germanium-related color center in microdiamonds and nanodiamonds", Physical Review B 101, 144103 (2020).
- <sup>117</sup>S. Häußler, G. Thiering, A. Dietrich, N. Waasem, T. Teraji, J. Isoya, T. Iwasaki, M. Hatano, F. Jelezko, A. Gali und A. Kubanek, "Photoluminescence Excitation Spectroscopy of SiV<sup>-</sup> and GeV<sup>-</sup> Color Center in Diamond", New Journal of Physics 19, 063036 (2017).
- <sup>118</sup>E. König, "H. L. Schläfer und G. Gliemann: *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 1967. 522 Seiten. Preis: DM 59,-.", Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **71**, 1160–1160 (1967).
- <sup>119</sup>J. A. Martínez, R. A. Parker, K. C. Chen, C. M. Purser, L. Li, C. P. Michaels, A. M. Stramma, R. Debroux, I. B. Harris, M. H. Appel, E. C. Nichols, M. E. Trusheim, D. A. Gangloff, D. Englund und M. Atatüre, *Photonic Indistinguishability of the Tin-Vacancy Center in Nanostructured Diamond*, Juni 2022.
- <sup>120</sup>C. G. Torun, P.-I. Schneider, M. Hammerschmidt, S. Burger, J. H. D. Munns und T. Schröder, "Optimized diamond inverted nanocones for enhanced color center to fiber coupling", Applied Physics Letters 118, 234002 (2021).
- <sup>121</sup>K. Kuruma, B. Pingault, C. Chia, D. Renaud, P. Hoffmann, S. Iwamoto, C. Ronning und M. Lončar, "Coupling of a single tin-vacancy center to a photonic crystal cavity in diamond", Applied Physics Letters **118**, 230601 (2021).

- <sup>122</sup>S. D. Tchernij, T. Herzig, J. Forneris, J. Küpper, S. Pezzagna, P. Traina, E. Moreva, I. P. Degiovanni, G. Brida, N. Skukan, M. Genovese, M. Jakšić, J. Meijer und P. Olivero, "Single-Photon-Emitting Optical Centers in Diamond Fabricated upon Sn Implantation", ACS Photonics 4, 2580–2586 (2017).
- <sup>123</sup>E. Corte, G. Andrini, E. Nieto Hernández, V. Pugliese, Â. Costa, G. Magchiels, J. Moens, S. M. Tunhuma, R. Villarreal, L. M. C. Pereira, A. Vantomme, J. G. Correia, E. Bernardi, P. Traina, I. P. Degiovanni, E. Moreva, M. Genovese, S. Ditalia Tchernij, P. Olivero, U. Wahl und J. Forneris, "Magnesium-Vacancy Optical Centers in Diamond", ACS Photonics, acsphotonics.2c01130 (2022).
- <sup>124</sup>S. Castelletto, J. P. Harrison, L. Marseglia, A. C. Stanley-Clarke, B. C. Gibson, B. A. Fairchild, J. P. Hadden, Y.-L. D. Ho, M. P. Hiscocks, K. Ganesan, S. T. Huntington, F. Ladouceur, A. D. Greentree, S. Prawer, J. L. O'Brien und J. G. Rarity, "Diamond-Based Structures to Collect and Guide Light", New Journal of Physics 13, 025020 (2011).
- <sup>125</sup>E. M. Purcell, "Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies", Physical Review 69, 681 (1946).
- <sup>126</sup>T. B. Hoang, G. M. Akselrod und M. H. Mikkelsen, "Ultrafast Room-Temperature Single Photon Emission from Quantum Dots Coupled to Plasmonic Nanocavities", Nano Letters 16, 270–275 (2016).
- <sup>127</sup>H. Kaupp, T. Hümmer, M. Mader, B. Schlederer, J. Benedikter, P. Haeusser, H.-C. Chang, H. Fedder, T. W. Hänsch und D. Hunger, "Purcell-Enhanced Single-Photon Emission from Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to a Tunable Microcavity", Physical Review Applied 6, 054010 (2016).
- <sup>128</sup>S. Häußler, G. Bayer, R. Waltrich, N. Mendelson, C. Li, D. Hunger, I. Aharonovich und A. Kubanek, "Tunable Fiber-Cavity Enhanced Photon Emission from Defect Centers in hBN", Advanced Optical Materials 9, 2002218 (2021).
- <sup>129</sup>A. Faraon, C. Santori, Z. Huang, V. M. Acosta und R. G. Beausoleil, "Coupling of Nitrogen-Vacancy Centers to Photonic Crystal Cavities in Monocrystalline Diamond", Physical Review Letters **109**, 033604 (2012).
- <sup>130</sup>F. Feuchtmayr, R. Berghaus, S. Sachero, G. Bayer, N. Lettner, R. Waltrich, P. Maier, V. Agafonov und A. Kubanek, "Enhanced spectral density of a single germanium vacancy center in a nanodiamond by cavity integration", Applied Physics Letters 123, 024001 (2023).
- <sup>131</sup>P. E. Barclay, K.-M. Fu, C. Santori und R. G. Beausoleil, "Hybrid photonic crystal cavity and waveguide for coupling to diamond NV-centers", Optics Express 17, 9588 (2009).
- <sup>132</sup>D. Englund, B. Shields, K. Rivoire, F. Hatami, J. Vučković, H. Park und M. D. Lukin, "Deterministic Coupling of a Single Nitrogen Vacancy Center to a Photonic Crystal Cavity", Nano Letters **10**, 3922–3926 (2010).
- <sup>133</sup>S. Ates, L. Sapienza, M. Davanco, A. Badolato und K. Srinivasan, "Bright Single-Photon Emission From a Quantum Dot in a Circular Bragg Grating Microcavity", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 18, 1711–1721 (2012).

- <sup>134</sup>L. Li, E. H. Chen, J. Zheng, S. L. Mouradian, F. Dolde, T. Schröder, S. Karaveli, M. L. Markham, D. J. Twitchen und D. Englund, "Efficient Photon Collection from a Nitrogen Vacancy Center in a Circular Bullseye Grating", Nano Letters 15, 1493–1497 (2015).
- <sup>135</sup>M. Moczała-Dusanowska, Ł. Dusanowski, O. Iff, T. Huber, S. Kuhn, T. Czyszanowski, C. Schneider und S. Höfling, "Strain-Tunable Single-Photon Source Based on a Circular Bragg Grating Cavity with Embedded Quantum Dots", ACS Photonics 7, 3474–3480 (2020).
- <sup>136</sup>R. Waltrich, B. Lubotzky, H. Abudayyeh, E. S. Steiger, K. Fehler, N. Lettner, V. A. Davydov, V. N. Agafonov, R. Rapaport und A. Kubanek, "High-Purity Single Photons Obtained with Moderate-NA Optics from SiV Center in Nanodiamonds on a Bullseye Antenna", New Journal of Physics, 10.1088/1367-2630/ac33f3 (2021).
- <sup>137</sup>D. Komisar, S. Kumar, Y. Kan, C. Wu und S. I. Bozhevolnyi, "Generation of Radially Polarized Single Photons with Plasmonic Bullseye Antennas", ACS Photonics 8, 2190– 2196 (2021).
- <sup>138</sup>L. Bremer, C. Jimenez, S. Thiele, K. Weber, T. Huber, S. Rodt, A. Herkommer, S. Burger, S. Höfling, H. Giessen und S. Reitzenstein, "Numerical Optimization of Single-Mode Fiber-Coupled Single-Photon Sources Based on Semiconductor Quantum Dots", 10.48550/ARXIV.2202.09562 (2022).
- <sup>139</sup>L. Spencer, J. Horder, S. Kim, M. Toth und I. Aharonovich, Monolithic Integration of Single Quantum Emitters in hBN Bullseye Cavities, Sep. 2023.
- <sup>140</sup>J.-F. Li, C.-Y. Li und R. F. Aroca, "Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy", Chemical Society Reviews 46, 3962–3979 (2017).
- <sup>141</sup>A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei **216**, 398–410 (1968).
- <sup>142</sup>S. I. Bogdanov, M. Y. Shalaginov, A. S. Lagutchev, C.-C. Chiang, D. Shah, A. S. Baburin, I. A. Ryzhikov, I. A. Rodionov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva und V. M. Shalaev, "Ultrabright Room-Temperature Sub-Nanosecond Emission from Single Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to Nanopatch Antennas", Nano Letters 18, 4837–4844 (2018).
- <sup>143</sup>S. I. Bogdanov, O. A. Makarova, X. Xu, Z. O. Martin, A. S. Lagutchev, M. Olinde, D. Shah, S. N. Chowdhury, A. R. Gabidullin, I. A. Ryzhikov, I. A. Rodionov, A. V. Kildishev, S. I. Bozhevolnyi, A. Boltasseva, V. M. Shalaev und J. B. Khurgin, "Ultrafast quantum photonics enabled by coupling plasmonic nanocavities to strongly radiative antennas", Optica 7, 463 (2020).
- <sup>144</sup>X.-L. Chu, T. J. K. Brenner, X.-W. Chen, Y. Ghosh, J. A. Hollingsworth, V. Sandoghdar und S. Götzinger, "Experimental realization of an optical antenna designed for collecting 99% of photons from a quantum emitter", Optica 1, 203 (2014).
- <sup>145</sup>X.-L. Chu, "Collecting Photons with Near-Unity Efficiency Using a Dielectric Antenna", Diss. (Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, 2018).

- <sup>146</sup>D. Riedel, D. Rohner, M. Ganzhorn, T. Kaldewey, P. Appel, E. Neu, R. J. Warburton und P. Maletinsky, "Low-Loss Broadband Antenna for Efficient Photon Collection from a Coherent Spin in Diamond", Physical Review Applied 2, 064011 (2014).
- <sup>147</sup>J. Yang, C. Nawrath, R. Keil, R. Joos, X. Zhang, B. Höfer, Y. Chen, M. Zopf, M. Jetter, S. Luca Portalupi, F. Ding, P. Michler und O. G. Schmidt, "Quantum dot-based broadband optical antenna for efficient extraction of single photons in the telecom O-band", Optics Express 28, 19457 (2020).
- <sup>148</sup>W. Nie, N. L. Sharma, C. Weigelt, R. Keil, J. Yang, F. Ding, C. Hopfmann und O. G. Schmidt, "Experimental optimization of the fiber coupling efficiency of GaAs quantum dot-based photon sources", Applied Physics Letters **119**, 244003 (2021).
- <sup>149</sup>T. Schröder, F. Gädeke, M. J. Banholzer und O. Benson, "Ultrabright and Efficient Single-Photon Generation Based on Nitrogen-Vacancy Centres in Nanodiamonds on a Solid Immersion Lens", New Journal of Physics 13, 055017 (2011).
- <sup>150</sup>L. Marseglia, J. P. Hadden, A. C. Stanley-Clarke, J. P. Harrison, B. Patton, Y.-L. D. Ho, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Meijer, P. R. Dolan, J. M. Smith, J. G. Rarity und J. L. O'Brien, "Nanofabricated solid immersion lenses registered to single emitters in diamond", Applied Physics Letters **98**, 133107 (2011).
- <sup>151</sup>M. Jamali, I. Gerhardt, M. Rezai, K. Frenner, H. Fedder und J. Wrachtrup, "Microscopic diamond solid-immersion-lenses fabricated around single defect centers by focused ion beam milling", Review of Scientific Instruments 85, 123703 (2014).
- <sup>152</sup>H. Georgieva, M. López, H. Hofer, J. Christinck, B. Rodiek, P. Schnauber, A. Kaganskiy, T. Heindel, S. Rodt, S. Reitzenstein und S. Kück, "Radiometric Characterization of a Triggered Narrow-Bandwidth Single-Photon Source and Its Use for the Calibration of Silicon Single-Photon Avalanche Detectors", Metrologia 57, 055001 (2020).
- <sup>153</sup>Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov und J. A. Hollingsworth, "Giant" Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking", Journal of the American Chemical Society 130, 5026–5027 (2008).
- <sup>154</sup>D. A. Vajner, L. Rickert, T. Gao, K. Kaymazlar und T. Heindel, "Quantum Communication Using Semiconductor Quantum Dots", Advanced Quantum Technologies, 2100116 (2022).
- <sup>155</sup>D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng und P. H. Holloway, "Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review", Materials 3, 2260–2345 (2010).
- <sup>156</sup>T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride und S. J. Rosenthal, "Review—Quantum Dots and Their Application in Lighting, Displays, and Biology", ECS Journal of Solid State Science and Technology 5, R3019–R3031 (2016).
- <sup>157</sup>M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals", The Journal of Physical Chemistry 100, 468–471 (1996).
- <sup>158</sup>P. Michler, Hrsg., Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and New Concepts, Topics in Applied Physics v. 90 (Springer-Verlag, Berlin; New York, 2003).

- <sup>159</sup>C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon und V. I. Klimov, "Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots", Nature Communications 3, 908 (2012).
- <sup>160</sup>A. V. Malko, Y.-S. Park, S. Sampat, C. Galland, J. Vela, Y. Chen, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov und H. Htoon, "Pump-Intensity- and Shell-Thickness-Dependent Evolution of Photoluminescence Blinking in Individual Core/Shell CdSe/CdS Nanocrystals", Nano Letters 11, 5213–5218 (2011).
- <sup>161</sup>S. V. Polyakov und A. L. Migdall, "Quantum radiometry", Journal of Modern Optics 56, 1045–1052 (2009).
- <sup>162</sup>G. Porrovecchio, M. Šmid, M. López, H. Hofer, B. Rodiek und S. Kück, "Comparison at the Sub-100 fW Optical Power Level of Calibrating a Single-Photon Detector Using a High-Sensitive, Low-Noise Silicon Photodiode and the Double Attenuator Technique", Metrologia 53, 1115–1122 (2016).
- <sup>163</sup>M. M. Hayat, M. A. Itzler, D. A. Ramirez und G. J. Rees, "Model for Passive Quenching of SPADs", in OPTO, hrsg. von M. Razeghi, R. Sudharsanan und G. J. Brown (Jan. 2010), 76082B.
- <sup>164</sup>S. Cova, A. Longoni und A. Andreoni, "Towards picosecond resolution with singlephoton avalanche diodes", Review of Scientific Instruments **52**, 408–412 (1981).
- <sup>165</sup>R. H. Hadfield, "Single-photon detectors for optical quantum information applications", Nature Photonics 3, 696–705 (2009).
- <sup>166</sup>L. You, "Superconducting nanowire single-photon detectors for quantum information", Nanophotonics 9, 2673–2692 (2020).
- <sup>167</sup>L. You, H. Li, W. Zhang, X. Yang, L. Zhang, S. Chen, H. Zhou, Z. Wang und X. Xie, "Superconducting Nanowire Single-Photon Detector on Dielectric Optical Films for Visible and near Infrared Wavelengths", Superconductor Science and Technology 30, 084008 (2017).
- <sup>168</sup>D. V. Reddy, A. E. Lita, S. W. Nam, R. P. Mirin und V. B. Verma, "Achieving 98% system efficiency at 1550 nm in superconducting nanowire single photon detectors", in Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics (CQO-11) (2019), W2B.2.
- <sup>169</sup>F. Marsili, V. B. Verma, J. A. Stern, S. Harrington, A. E. Lita, T. Gerrits, I. Vayshenker, B. Baek, M. D. Shaw, R. P. Mirin und S. W. Nam, "Detecting single infrared photons with 93% system efficiency", Nature Photonics 7, 210–214 (2013).
- <sup>170</sup>A. E. Lita, A. J. Miller und S. W. Nam, "Counting near-infrared single-photons with 95% efficiency", Optics Express **16**, 3032 (2008).
- <sup>171</sup>M. Perrenoud, M. Caloz, E. Amri, C. Autebert, C. Schönenberger, H. Zbinden und F. Bussières, "Operation of Parallel SNSPDs at High Detection Rates", Superconductor Science and Technology **34**, 024002 (2021).
- <sup>172</sup>M. Caloz, M. Perrenoud, C. Autebert, B. Korzh, M. Weiss, C. Schönenberger, R. J. Warburton, H. Zbinden und F. Bussières, "High-detection efficiency and low-timing jitter with amorphous superconducting nanowire single-photon detectors", Applied Physics Letters **112**, 061103 (2018).

- <sup>173</sup>M. Caloz, B. Korzh, E. Ramirez, C. Schönenberger, R. J. Warburton, H. Zbinden, M. D. Shaw und F. Bussières, "Intrinsically-limited timing jitter in molybdenum silicide superconducting nanowire single-photon detectors", Journal of Applied Physics 126, 164501 (2019).
- <sup>174</sup>A. Lamas-Linares, T. Gerrits, N. A. Tomlin, A. Lita, B. Calkins, J. Beyer, R. Mirin und S. W. Nam, "Transition edge sensors with low timing jitter at 1550 nm", in Conference on Lasers and Electro-Optics 2012 (2012), QTu3E.1.
- <sup>175</sup>A. Lamas-Linares, B. Calkins, N. A. Tomlin, T. Gerrits, A. E. Lita, J. Beyer, R. P. Mirin und S. Woo Nam, "Nanosecond-scale timing jitter for single photon detection in transition edge sensors", Applied Physics Letters **102**, 231117 (2013).
- <sup>176</sup>W. Zhang, L. You, H. Li, J. Huang, C. Lv, L. Zhang, X. Liu, J. Wu, Z. Wang und X. Xie, "NbN superconducting nanowire single photon detector with efficiency over 90% at 1550 nm wavelength operational at compact cryocooler temperature", Science China Physics, Mechanics & Astronomy **60**, 120314 (2017).
- <sup>177</sup>D. Zhu, M. Colangelo, C. Chen, B. A. Korzh, F. N. C. Wong, M. D. Shaw und K. K. Berggren, "Resolving Photon Numbers Using a Superconducting Nanowire with Impedance-Matching Taper", Nano Letters **20**, 3858–3863 (2020).
- <sup>178</sup>R. Nehra, C.-H. Chang, Q. Yu, A. Beling und O. Pfister, "Photon-number-resolving segmented detectors based on single-photon avalanche-photodiodes", Optics Express 28, 3660 (2020).
- <sup>179</sup>BIPM, The International System of Units (SI), 9th Edition, 2019, Dez. 2022.
- <sup>180</sup>BIPM, Mise En Pratique for the Definition of the Candela and Associated Derived Units for Photometric and Radiometric Quantities in the SI, SI Brochure – 9th Edition (2019) – Appendix 2 v1.02, März 2021.
- <sup>181</sup>K. Mangold, J. A. Shaw und M. Vollmer, "The Physics of Near-Infrared Photography", European Journal of Physics 34, S51–S71 (2013).
- <sup>182</sup>G. Bonanno, M. Belluso, S. Billotta, P. Finocchiaro und A. Pappalardo, "Geiger Avalanche Photodiodes (G-APDs) and Their Characterization", in *Photodiodes - World Activities in 2011*, hrsg. von J. W. Park (InTech, Juli 2011).
- <sup>183</sup>W. Schmunk, M. Rodenberger, S. Peters, H. Hofer und S. Kück, "Radiometric calibration of single photon detectors by a single photon source based on NV-centers in diamond", Journal of Modern Optics 58, 1252–1259 (2011).
- <sup>184</sup>M. E. Trusheim, B. Pingault, N. H. Wan, M. Gündoğan, L. De Santis, R. Debroux, D. Gangloff, C. Purser, K. C. Chen, M. Walsh, J. J. Rose, J. N. Becker, B. Lienhard, E. Bersin, I. Paradeisanos, G. Wang, D. Lyzwa, A. R.-P. Montblanch, G. Malladi, H. Bakhru, A. C. Ferrari, I. A. Walmsley, M. Atatüre und D. Englund, "Transform-Limited Photons From a Coherent Tin-Vacancy Spin in Diamond", Physical Review Letters **124**, 023602 (2020).
- <sup>185</sup>M. Schäfer, B. Kambs, D. Herrmann, T. Bauer und C. Becher, "Two-Stage, Low Noise Quantum Frequency Conversion of Single Photons from Silicon-Vacancy Centers in Diamond to the Telecom C-band", 10.48550/ARXIV.2307.11389 (2023).
- <sup>186</sup>S. Scheel, "Single-photon sources-an introduction", Journal of Modern Optics 56, 141–160 (2009).

- <sup>187</sup>M. López, "Optical Characterization of Ge- and InGaAssemiconductor Detectors for High Accuracy Optical Radiant Power Measurements in the near Infrared", Diss. (Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, 2008).
- <sup>188</sup>K. D. Stock und H. Hofer, "PTB Primary Standard for Optical Radiant Power: Transfer-Optimized Facility in the Clean-Room Centre", Metrologia **32**, 545–549 (1995).
- <sup>189</sup>J. Y. Cheung, C. J. Chunnilall, G. Porrovecchio, M. Smid und E. Theocharous, "Low optical power reference detector implemented in the validation of two independent techniques for calibrating photon-counting detectors", Optics Express 19, 20347 (2011).
- <sup>190</sup>M. Sildoja, F. Manoocheri, M. Merimaa, E. Ikonen, I. Müller, L. Werner, J. Gran, T. Kübarsepp, M. Smîd und M. L. Rastello, "Predictable Quantum Efficient Detector: I. Photodiodes and Predicted Responsivity", Metrologia **50**, 385–394 (2013).
- <sup>191</sup>I. Müller, U. Johannsen, U. Linke, L. Socaciu-Siebert, M. Smîd, G. Porrovecchio, M. Sildoja, F. Manoocheri, E. Ikonen, J. Gran, T. Kübarsepp, G. Brida und L. Werner, "Predictable Quantum Efficient Detector: II. Characterization and Confirmed Responsivity", Metrologia 50, 395–401 (2013).
- <sup>192</sup>D. W. Allan, "Should the Classical Variance Be Used as a Basic Measure in Standards Metrology?", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement IM-36, 646– 654 (1987).
- <sup>193</sup>BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP und OIML, Evaluation of Measurement Data — Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100:2008, 2008.
- <sup>194</sup>S. Droste, F. Ozimek, T. Udem, K. Predehl, T. W. Hänsch, H. Schnatz, G. Grosche und R. Holzwarth, "Optical-Frequency Transfer over a Single-Span 1840 km Fiber Link", Physical Review Letters **111**, 110801 (2013).
- <sup>195</sup>W. Riley und D. A. Howe, *Handbook of Frequency Stability Analysis*, 2008.
- <sup>196</sup>T. Witt, "Using the Allan Variance and Power Spectral Density to Characterize DC Nanovoltmeters", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement 50, 445– 448 (2001).
- <sup>197</sup>D. V. Land, A. P. Levick und J. W. Hand, "The Use of the Allan Deviation for the Measurement of the Noise and Drift Performance of Microwave Radiometers", Measurement Science and Technology 18, 1917–1928 (2007).
- <sup>198</sup>N. El-Sheimy, H. Hou und X. Niu, "Analysis and Modeling of Inertial Sensors Using Allan Variance", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement 57, 140– 149 (2008).
- <sup>199</sup>T. Lunghi, B. Korzh, B. Sanguinetti und H. Zbinden, "Absolute calibration of fibercoupled single-photon detector", Optics Express 22, 18078 (2014).
- <sup>200</sup>S. Koke, E. Benkler, A. Kuhl und G. Grosche, "Validating Frequency Transfer via Interferometric Fiber Links for Optical Clock Comparisons", New Journal of Physics 23, 093024 (2021).
- <sup>201</sup>E. O. Göbel und U. Siegner, Quantum metrology: foundation of units and measurements (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).

- <sup>202</sup>A. Bauch, S. Weyers, D. Piester, E. Staliuniene und W. Yang, "Generation of UTC(PTB) as a Fountain-Clock Based Time Scale", Metrologia 49, 180–188 (2012).
- <sup>203</sup>S. Weyers, V. Gerginov, M. Kazda, J. Rahm, B. Lipphardt, G. Dobrev und K. Gibble, "Advances in the Accuracy, Stability, and Reliability of the PTB Primary Fountain Clocks", Metrologia 55, 789–805 (2018).
- <sup>204</sup>M.-H. Bae, Y.-H. Ahn, C. Hong, Y. Chung, D.-H. Chae, M.-S. Kim, W.-S. Kim und N. Kim, "Allan-Deviation Measurements of Gate-Tunable Single Electron Pumps with the Ultrastable Low-Noise Current Amplifier", in 2018 Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2018) (Juli 2018), S. 1–2.
- <sup>205</sup>J. Levine, "Introduction to time and frequency metrology", Review of Scientific Instruments 70, 2567–2596 (1999).
- <sup>206</sup>T. N. Siraya, "Statistical Interpretation of the Allan Variance as a Characteristic of Measuring and Navigation Devices", Gyroscopy and Navigation 11, 105–114 (2020).
- <sup>207</sup>M. Matejcek und M. Sostronek, "Computation and Evaluation Allan Variance Results", in 2016 New Trends in Signal Processing (NTSP) (Okt. 2016), S. 1–9.
- <sup>208</sup>A. Blum, *Elektronisches Rauschen* (Teubner, Stuttgart, 1996).
- <sup>209</sup>M. B. Weissman, "1 f noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter", Reviews of Modern Physics **60**, 537–571 (1988).
- <sup>210</sup>R. H. Webb, "Confocal Optical Microscopy", Reports on Progress in Physics 59, 427– 471 (1996).
- <sup>211</sup>S. W. Paddock, "Confocal Laser Scanning Microscopy", BioTechniques 27, 992–1004 (1999).
- <sup>212</sup>A. Nwaneshiudu, C. Kuschal, F. H. Sakamoto, R. Rox Anderson, K. Schwarzenberger und R. C. Young, "Introduction to Confocal Microscopy", Journal of Investigative Dermatology **132**, 1–5 (2012).
- <sup>213</sup>B. Rodiek, "Eignung von Einzelphotonenemittern Basierend Auf Stickstofffehlstellen in Nanodiamanten Als Strahlungsquelle Fuer Die Radiometrie", Diss. (2018).
- <sup>214</sup>J. A. Kurvits, M. Jiang und R. Zia, "Comparative analysis of imaging configurations and objectives for Fourier microscopy", Journal of the Optical Society of America A 32, 2082 (2015).
- <sup>215</sup>J. Bauer, "Untersuchung Des Einflusses Der Probenpräparation Auf Die Optischen Eigenschaften von Stickstofffehlstellen-basierten Nanodiamant-Einzelphotonenquellen", Studienarbeit (TU Braunschweig, Braunschweig, Nov. 2021).
- <sup>216</sup>Princeton Instruments, SpectraPro® HRS Series Datasheet, https://princetoninstruments.com/wp-content/uploads/2020/08/SpectraPro-HRS\_Datasheet\_Rev-C5-25-01-2022.pdf.
- <sup>217</sup>M. Löffler-Mang, Optische Sensorik: Lasertechnik, Experimente, Light Barriers, 1. Aufl, Studium Fertigung (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2012).
- <sup>218</sup>W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1* (Springer, 2011).
- <sup>219</sup>S. Instruments, Time Tagger User Manual Release 2.15.0.0.

- <sup>220</sup>M. Titze, H. Byeon, A. Flores, J. Henshaw, C. T. Harris, A. M. Mounce und E. S. Bielejec, "In Situ Ion Counting for Improved Implanted Ion Error Rate and Silicon Vacancy Yield Uncertainty", Nano Letters 22, 3212–3218 (2022).
- <sup>221</sup>P. Siyushev, F. Kaiser, V. Jacques, I. Gerhardt, S. Bischof, H. Fedder, J. Dodson, M. Markham, D. Twitchen, F. Jelezko und J. Wrachtrup, "Monolithic diamond optics for single photon detection", Applied Physics Letters **97**, 241902 (2010).
- <sup>222</sup>N. H. Wan, B. J. Shields, D. Kim, S. Mouradian, B. Lienhard, M. Walsh, H. Bakhru, T. Schröder und D. Englund, "Efficient Extraction of Light from a Nitrogen-Vacancy Center in a Diamond Parabolic Reflector", Nano Letters 18, 2787–2793 (2018).
- <sup>223</sup>A. W. Schell, J. Kaschke, J. Fischer, R. Henze, J. Wolters, M. Wegener und O. Benson, "Three-dimensional quantum photonic elements based on single nitrogen vacancycentres in laser-written microstructures", Scientific Reports 3, 1577 (2013).
- <sup>224</sup>M. Vacha und M. Kotani, "Three-dimensional orientation of single molecules observed by far- and near-field fluorescence microscopy", The Journal of Chemical Physics **118**, 5279–5282 (2003).
- <sup>225</sup>D. Zheng, "Study and Manipulation of Photoluminescent NV Color Center in Diamond", Diss. (École Normal Supérieure de Cachan und East China Normal University, 2010).
- <sup>226</sup>W. Lukosz und R. E. Kunz, "Light Emission by Magnetic and Electric Dipoles Close to a Plane Dielectric Interface. II. Radiation Patterns of Perpendicular Oriented Dipoles", Journal of the Optical Society of America 67, 1615–1619 (1977).
- <sup>227</sup>W. Lukosz und R. E. Kunz, "Light Emission by Magnetic and Electric Dipoles Close to a Plane Interface. I. Total Radiated Power", Journal of the Optical Society of America 67, 1607–1615 (1977).
- <sup>228</sup>W. Lukosz, "Light Emission by Magnetic and Electric Dipoles Close to a Plane Dielectric Interface. III. Radiation Patterns of Dipoles with Arbitrary Orientation", Journal of the Optical Society of America 69, 1495–1503 (1979).
- <sup>229</sup>W. Lukosz, "Light emission by multipole sources in thin layers I Radiation patterns of electric and magnetic dipoles", Journal of the Optical Society of America 71, 744 (1981).
- <sup>230</sup>I. Chung, K. T. Shimizu und M. G. Bawendi, "Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy", Proceedings of the National Academy of Sciences **100**, 405–408 (2003).
- <sup>231</sup>D. Rohner, "Enhancing Collection Efficiency of Nitrogen Vacancy Center Fluorescence in Diamond Using a Solid Immersion Lens", Masterarbeit (University of Basel, Switzerland, Basel, 2013).
- <sup>232</sup>M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney und L. C. L. Hollenberg, "The Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Centre in Diamond: The Electronic Solution", New Journal of Physics 13, 025019 (2011).
- <sup>233</sup>C. Yang, G. Zhang, L. Feng, B. Li, Z. Li, R. Chen, C. Qin, Y. Gao, L. Xiao und S. Jia, "Suppressing the photobleaching and photoluminescence intermittency of single near-infrared CdSeTe/ZnS quantum dots with p-phenylenediamine", Optics Express 26, 11889 (2018).

- <sup>234</sup>X.-W. Chen, S. Götzinger und V. Sandoghdar, "99% efficiency in collecting photons from a single emitter", Optics Letters **36**, 3545 (2011).
- <sup>235</sup>W. Lukosz, "Theory of optical-environment-dependent spontaneous-emission rates for emitters in thin layers", Physical Review B 22, 3030–3038 (1980).
- <sup>236</sup>K. A. Neyts, "Simulation of light emission from thin-film microcavities", Journal of the Optical Society of America A 15, 962 (1998).
- <sup>237</sup>A. Khalid, K. Chung, R. Rajasekharan, D. W. Lau, T. J. Karle, B. C. Gibson und S. Tomljenovic-Hanic, "Lifetime Reduction and Enhanced Emission of Single Photon Color Centers in Nanodiamond via Surrounding Refractive Index Modification", Scientific Reports 5, 11179 (2015).
- <sup>238</sup>A. Aubret, A. Pillonnet, J. Houel, C. Dujardin und F. Kulzer, "CdSe/ZnS quantum dots as sensors for the local refractive index", Nanoscale 8, 2317–2325 (2016).
- <sup>239</sup>J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth und M. D. Lukin, "Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond", Nature 455, 644–647 (2008).
- <sup>240</sup>F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko und J. Wrachtrup, "Electric-field sensing using single diamond spins", Nature Physics 7, 459–463 (2011).
- <sup>241</sup>A. Laraoui, H. Aycock-Rizzo, Y. Gao, X. Lu, E. Riedo und C. A. Meriles, "Imaging thermal conductivity with nanoscale resolution using a scanning spin probe", Nature Communications 6, 8954 (2015).
- <sup>242</sup>B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenberg, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau und R. Hanson, "Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres", Nature **526**, 682–686 (2015).
- <sup>243</sup>J. F. Ziegler, M. Ziegler und J. 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, 1818–1823 (2010).
- <sup>244</sup>M. López, B. Rodiek und S. Kück, Coupling Efficiency from the Emitter to a Detector, Published: EMRP JRP - EXL02 SIQUTE, D1.2.9, 2015.
- <sup>245</sup>T. Kupko, M. von Helversen, L. Rickert, J.-H. Schulze, A. Strittmatter, M. Gschrey, S. Rodt, S. Reitzenstein und T. Heindel, "Tools for the performance optimization of single-photon quantum key distribution", npj Quantum Information 6, 29 (2020).
- <sup>246</sup>E. Nieto Hernández, E. Redolfi, C. Stella, G. Andrini, E. Corte, S. Sachero, S. Ditalia Tchernij, F. Picariello, T. Herzig, Y. M. Borzdov, I. N. Kupriyanov, A. Kubanek, P. Olivero, J. Meijer, P. Traina, Y. N. Palyanov und J. Forneris, "Efficiency Optimization of Ge-V Quantum Emitters in Single-Crystal Diamond upon Ion Implantation and HPHT Annealing", Advanced Quantum Technologies, 2300010 (2023).
- <sup>247</sup>A. G. Steele und R. J. Douglas, "Extending E\_n for Measurement Science", Metrologia 43, S235–S243 (2006).
- <sup>248</sup>J. Christinck, F. Hirt, H. Hofer, H. Georgieva, Z. Liu, M. Etzkorn, T. Dunatov, M. Jakšić, J. Forneris und S. Kück, "A germanium-vacancy center in diamond as single-photon source for radiometric application", Journal of Physics: Conference Series 2864, 012009 (2024).
- <sup>249</sup>H. Hofer, Konferenzbeitrag: Fiber-based Power Measurements for the Optical Telecommunication in a Wide Spectral Range, NEWRAD 2008, Daejeon, Südkorea, 2008.
- <sup>250</sup>T. Pregnolato, M. E. Stucki, J. M. Bopp, M. H. v d Hoeven, A. Gokhale, O. Krüger und T. Schröder, *Fabrication of Sawfish Photonic Crystal Cavities in Bulk Diamond*, Nov. 2023.

## Danksagung

Meine Promotion wird mir als eine besondere Zeit im Leben in Erinnerung bleiben. Den Menschen, ohne die das Gelingen dieser Doktorarbeit unmöglichen gewesen wäre, möchte an dieser Stelle herzlich danken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Professor Stefan Kück für die fachliche Betreuung meiner Arbeit, für den anregenden Austausch und viele Ratschläge. Er hat mir ermöglicht, in diesem spannenden Forschungsfeld zu arbeiten und durch die Vernetzung mit der TU Braunschweig hat er beigetragen, dass die Arbeitsgruppe am LENA überhaupt entstanden ist.

Herrn Professor Hangleiter möchte ich für den hilfreichen Austausch und die stets konstruktive Zusammenarbeit, die bereits bis zu meiner Masterarbeit zurückreicht, danken. Ebenso möchte ich den Personen, mit denen ich den Jahren zusammenarbeiten durfte, danken. Marco López hat mir in der Anfangszeit als Arbeitsgruppenleiter von 4.54, später als Mentor vielfach geholfen. Beatrice Rodiek und ich haben uns gemeinsam auf das Abenteuer begeben, die Arbeitsgruppe 4.55 am LENA zu gründen, ein neues Labor aufzubauen und sie hat mich über zwei Jahre in meiner Promotion als Arbeitsgruppenleiterin hervorragend betreut. Franziska Hirt ist kurz nach Gründung der Arbeitsgruppe am LENA dazugestoßen. Auf sie konnte ich mich immer verlassen, wenn es um die gemeinsame Organisation des LENA-Alltags ging. Gemeinsam haben wir in den vergangenen Jahren die Arbeitsgruppe mit Leben gefüllt, was mir stets eine Freude war. Auch Hristina Georgieva und Helmuth Hofer möchte ich für die Zusammenarbeit, insbesondere für die Kalibrierungen der SPAD-Detektoren und der Referenz-Diode danken.

Den Menschen, die bei der Herstellung der Proben mitgewirkt haben, möchte ich danken: Jacopo Forneris, Christoph Becher, Stephan Götzinger, Milko Jakšić, Toni Dunatov, Philipp Fuchs, Xiao-Liu Chu. Ohne Proben hätte ich nichts zu untersuchen gehabt, daher dafür vielen Dank. Gemeinsam mit Markus Etzkorn und Zhe Liu haben wir Festkörper-Immersionslinsen in Oberfläche unserer Diamantprobe geschnitten. Herzlichen Dank für diese Möglichkeit und die nette und konstruktive Zusammenarbeit.

Die Arbeit am LENA hat mir viel Freude gemacht und dazu haben auch die Studierenden, Freiwilligen und Praktikant\*innen in unserer Arbeitsgruppe beigetragen. Hervorheben möchte ich hier Jana und Julia, die mit an den Diamantproben geforscht und viel Zeit an meiner statt im dunklen Laborraum verbracht haben. Vielen Dank dafür!

Auch den Mitarbeitern der Elektronik- und Mechanik-Werkstatt gilt mein Dank für stets zuverlässige und schnelle Bearbeitung meiner Anliegen.

Weiterhin möchte ich meinem neuen Vorgesetzten Nicolas Spethmann für die Möglichkeit danken, die Promotion parallel zu den neuen Aufgaben am QTZ abzuschließen.

Zum Abschluss, aber dafür der größte Dank, geht an die Menschen in meinem privaten Umfeld. Hervorheben möchte ich meine Eltern Thomas und Cornelia, meine Großeltern Helmut und Ursula und meinen Bruder Manuel. Außerdem gilt der Dank natürlich den vielen Menschen, die dafür gesorgt haben, dass es auch ein Leben neben der Physik gab. Herzliche Grüße an euch alle!

## Herausgeber:

Physikalisch-Technische Bundesanstal ISNI: 0000 0001 2186 1887 Presse und Öffentlichkeitsarbeit Bundesallee 100 38116 Braunschweig Telefon: (05 31) 592-93 21 Telefax: (05 31) 592-92 92 www.ptb.de