

# **Ionenstrahl-Modifikation von Diamant zur optimierten Farbzentrenbildung als Wegbereiter für skalierbare Quantentechnologien**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig  
genehmigte

## **D I S S E R T A T I O N**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von M.Sc. Tobias Lühmann  
geboren am 02.06.1982 in Salzwedel

Gutachter: Prof. Dr. Jan Meijer  
Prof. Dr. Carsten Ronning

Tag der Verleihung: 20.09.2021

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Februar 2016 und April 2021  
an der Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften,  
Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik,  
Abteilung für Angewandte Quantensysteme,  
Linnéstraße 5  
04103 Leipzig.

Die Arbeit wurde betreut von Prof. Dr. Jan Meijer.

# Bibliographische Beschreibung

**Lühmann, Tobias**

**Ionenstrahl-Modifikation von Diamant zur optimierten Farbzentrenbildung als Wegbereiter für skalierbare Quantentechnologien**

**128 S., 156 Lit., 21 Abb.**

## Referat

Die vorliegende Dissertation ist eine Zusammenstellung einer Auswahl von drei Veröffentlichungen, welche vom Autor verfasst oder mit verfasst wurden. Sie beschäftigt sich mit der Ausheilung von Ionenstrahl-induzierten Gitterschäden sowie der Bildung von Farbzentren in Diamant.

Das Stickstofffehlstellenzentrum als Farbzentrum im Diamant steht dabei im Fokus der Untersuchungen. Sein Elektronenspin lässt sich optisch bei Raumtemperatur initialisieren und auslesen. Dabei besitzt es eine lange Kohärenzzeit und die Kopplung zu umliegenden Spins machen es zu einem idealen Kandidaten als Qubit in der Quanteninformationsverarbeitung. Auch in der Einzelspinmagnetometrie hat es bereits seine Anwendung gefunden. Die effiziente Bildung von Farbzentren durch gezielte Implantation ist daher von großer Bedeutung. Im Ergebnis wurde eine Verzehnfachung der Bildungsrate sowie eine Verbesserung der Kohärenz und eine Stabilisierung des negativen Ladungszustands erreicht.

Dadurch konnte ein mehr als zwanzig Jahre altes Problem gelöst werden. Mit Hilfe dieser wesentlichen Verbesserungen wird die skalierbare Festkörperquantencomputerarchitektur bei Raumtemperatur als zukünftige Alternative zu den Tieftemperaturansätzen mit Phosphor-Qubits in Silizium möglich.

Untersucht wird in dieser Arbeit ein weites Spektrum von Ionenimplantationen in Diamant. Dies reicht von der vollständigen Zerstörung und Umwandlung des Diamanten zu graphitartigen Domäne durch Hochdosis-Implantationen bis hin zur Dotierung durch das gezielte Implantieren von Dotanten. Darüber hinaus wird die Bildung bekannten sowie auch neuer Farbzentren diskutiert.

## **Abstract**

This dissertation is a collection of a choice of three publications, which were written or co-authored by the author. It deals with the healing of ion beam induced lattice damage and the creation of colour centres in diamond.

The focus of the investigations lies on the nitrogen vacancy centre as a colour centre in diamond. Its electron spin can be initialised and read out optically at room temperature. A long coherence time and the coupling to surrounding spins turn it into the ideal candidate for a qubit in quantum information processing. It has also already found its application in single-spin magnetometry. Therefore the efficient formation of colour centres by targeted implantation is of great importance. As a result, a tenfold increase in the creation yield was achieved, as well as an improvement in coherence time and a stabilisation of the negative charge state.

This solved a more than twenty years old problem. With the help of these significant improvements, the scalable solid-state quantum computer architecture at room temperature becomes a future alternative to the low-temperature approach with phosphorus qubits in silicon.

In this work a wide variety of ion implantations in diamond is investigated. This ranges from the complete destruction and transformation of the diamond to graphite-like domains by high-dose implantations to doping by specified implantation of dopants. Furthermore, the creation of known as well as new colour centres is discussed.

# Inhalt

|  |            |
|--|------------|
| <b>Bibliographische Beschreibung</b>   | <b>iii</b> |
| <b>Referat</b>   | <b>iii</b> |
| <b>Abstract</b>  | <b>iv</b>  |
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2. Thematischer Hintergrund</b>   | <b>3</b>   |
| 2.1. Ionenimplantation . . . . .   | 3          |
| 2.2. Ionenstrahlinduzierte Gitterschäden . . . . .   | 7          |
| 2.3. Defekt-Simulation . . . . .   | 9          |
| 2.4. Physikalische Klassifizierung und Typisierung von Diamanten . . . . .   | 10         |
| 2.5. Ladungszustand von Defekten . . . . .   | 14         |
| 2.6. Farbzentren und Defekte in Diamant . . . . .  | 17         |
| 2.6.1. Die Leerstelle oder Vakanz GR1- und ND1-Zentrum . . . . .   | 19         |
| 2.6.2. Das Kohlenstoff-”Zwischengitteratom” R2-Zentrum . . . . .   | 22         |
| 2.6.3. Frenkel-Paar (I-V) . . . . .  | 24         |
| 2.6.4. Vakanzaggregate . . . . .   | 26         |
| 2.6.5. Substitutioneller, vereinzelter Stickstoff im Diamanten . . . . .   | 28         |
| 2.6.6. Stickstofffehlstellenzentrum NV . . . . .   | 30         |
| 2.7. Thermische Behandlung von Diamanten . . . . .   | 34         |
| 2.7.1. Vakanz-Erzeugung . . . . .  | 38         |
| 2.7.2. Kohlenstoff-Zwischengitteratom-Bildungsrate . . . . .   | 40         |
| 2.7.3. Thermische Behandlung bis 600 °C nach der Bestrahlung . . . . .   | 41         |
| 2.7.4. Thermische Behandlung oberhalb von 600 °C nach der Bestrahlung  | 47         |
| <b>3. Kumulativer Teil der Dissertation</b>  | <b>55</b>  |
| 3.1. Veröffentlichung Nr. 1 <i>Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements</i> . . . . . | 55         |
| 3.1.1. Zusammenfassung und Diskussion Veröffentlichung Nr. 1 . . . . .   | 62         |
| 3.2. Veröffentlichung Nr. 2 <i>Screening and engineering of colour centres in diamond</i> . . . . .  | 63         |
| 3.2.1. Zusammenfassung und Diskussion Veröffentlichung Nr. 2 . . . . .   | 88         |

|   |             |
|---|-------------|
| 3.3. Veröffentlichung Nr. 3 <i>Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond</i> . . . . . | 89          |
| 3.3.1. Zusammenfassung und Diskussion Veröffentlichung Nr. 3 . . . . .  | 109         |
| <b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>111</b>  |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>114</b>  |
| <b>A. Eigenanteil der beigefügten Veröffentlichungen</b>  | <b>vii</b>  |
| A.1. Veröffentlichung Nr. 1 . . . . .   | vii         |
| A.2. Veröffentlichung Nr. 2 . . . . .   | vii         |
| A.3. Veröffentlichung Nr. 3 . . . . .   | viii        |
| <b>B. Danksagung</b>  | <b>ix</b>   |
| <b>C. Lebenslauf</b>  | <b>xi</b>   |
| <b>D. Publikationen</b>   | <b>xiii</b> |
| <b>E. Selbstständigkeitserklärung</b>   | <b>xvi</b>  |

# 1. Einleitung

Das Stickstofffehlstellenzentrum (NV-Zentrum) ist das populärste Farbzentrum in Diamant. Erstmals wurde sein optischer Fingerabdruck in der Dissertation von L. du Preez im Jahre 1965 einem substitutionellen Stickstoffatom in Verbindung mit einer Vakanz zugeordnet [1]. Erst mehr als 30 Jahre später gelang es schließlich 1997 zum ersten Mal den Spin eines einzelnen NV-Zentrum mittels optisch detektierter Magnetresonanz (ODMR) zu initialisieren und auszulesen [2]. Aufgrund dieser ODMR-Aktivität eignet sich das NV-Zentrum für die Anwendung in der Quanteninformatik und -kommunikation und zur Einzelspinmagnetometrie. Die ODMR-Aktivität bei Raumtemperatur ist für Farbzentren sehr selten, obgleich mehr als 500 optisch aktive Zentren alleine in Diamant dokumentiert sind [3]. Neben dem NV-Zentrum lässt sich im Diamant bisher nur der Spin des ST1-Zentrum bei Raumtemperatur kohärent optisch beeinflussen [4–7]. Über den strukturellen Aufbau und die Bildung des ST1-Zentrums ist allerdings nur sehr wenig bekannt.

Farbzentren wie das NV-Zentrum lassen sich gezielt durch die Implantation von Ionen im Diamanten erzeugen. Dabei ist zu beachten, dass Diamant nicht die stabile thermodynamische Phase von Kohlenstoff ist. Bei hinreichend großer Zerstörung des Kristallgitters durch Ionenbestrahlung und thermische Behandlung wandelt sich der Diamant lokal in eine elektrisch leitfähige, graphitartige Struktur um. Dieser Effekt und die physikalischen Eigenschaften dieser Strukturen werden in der Veröffentlichung Nr.1 *Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements* untersucht. Im Ergebnis ließ sich erstmals die Hoppingdistanz bzw. Lokalisationswellenlänge des zugrunde liegenden elektrischen Leitungsmechanismus, dem *3D-variable-range-hopping-mechanism*, bestimmen. Dabei zeigt das verwendete Modell einer stochastischen Kugelpackung mit separierten Graphitdomänen die Aggregation von Defekten.

Allgemein steht die Aggregation von Defekten und im Besonderen von Vakanz in Konkurrenz zur Bildung von vakanzkorrelierten Farbzentren. Des Weiteren verringert die lokale Anwesenheit von sich bildenden paramagnetischen Vakanzaggregaten und Clustern die kohärenten Spineigenschaften des NV-Zentrums dramatisch.

Da die strukturelle Aufklärung des ST1-Zentrums bisher aussteht, sind die Ergebnisse der Veröffentlichung Nr. 2 *Screening and engineering of colour centres in diamond* ein erster systematischer Schritt dies aufzuklären. Darüber hinaus beschäftigt sich auch diese Veröffentlichung mit der Ausheilung von ionenimplantierten Diamant und der einhergehenden Defekttaggregation in Abhängigkeit der verwendeten Ionenmasse. Es wird gezeigt, dass

eine Unterschreitung des mittleren Abstandes von 3 nm zwischen den erzeugten Vakanzen schon während der Bestrahlung mit schweren Ionen zu einer Aggregation führt. Auch können mit der Implantation der Elemente Sauerstoff, Magnesium, Calcium, Fluor und Phosphor können neue Farbzentren erzeugt werden. Diese neuen Zentren stehen bereits im Fokus neuester Untersuchungen, wie das Beispiel des Fluor-Zentrums zeigt [8]. Aber auch das Magnesium-Zentrum weckt theoretisches Interesse im Bezug auf seine Spin- und Ladungszustand [9].

Für die festkörperbasierte Quantencomputerarchitektur ist die deterministische NV-Zentren-Implantation unerlässlich. Die erste gezielte Implantation gelang im Jahr 2005 [10]. Für die nötige oberflächennahe NV-Zentren-Implantation liegt die Ausbeute seitdem allerdings nur im Bereich von wenigen Prozent [4]. Das Problem mit dieser geringen Ausbeute besteht nun darin, dass zum Beispiel mit 6,5% Ausbeute ein 5 Qubitsystem mehr als 1 Millionen Stickstoffimplantationsversuche erfordert.

Die vorliegende Arbeit löst dieses Problem in der Veröffentlichung Nr. 3 *Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond* durch eine Steigerung der Ausbeute um mehr als das zehnfache auf maximal 75%. Neben der Maximierung der Ausbeute wird eine Stabilisierung des Ladungszustandes von mehr als 90% erreicht. Darüber hinaus verlängerte sich die Kohärenzzeit  $T_2$  der implantierten NV-Zentren um das fünffache von 20  $\mu\text{s}$  auf 100  $\mu\text{s}$ . Mit der wesentlich verbesserten Ausbeute sind nun für das 5 Qubitsystem nur noch 4 Versuche nötig.

Diese Verbesserungen können durch das Einbringen von Donatoren wie Phosphor, Sauerstoff und im Speziellen von Schwefel im Experiment erreicht werden. Eine Schlüsselrolle kommt dabei dem Ausheilverhalten der durch Ionenstrahlimplantation hervorgerufenen Primärdefekten wie Vakanzen, Frenkel-Paare und Zwischengitteratomen im Bezug auf ihren negativen Ladungszustand im Diamanten zu. Auf der anderen Seite kann gezeigt werden, dass das Einbringen von Akzeptoren und der vorwiegend neutrale bzw. teils positive Ladungszustand der Primärdefekte die Ausbeute vermindert. Die Steigerung der Ausbeute kann zudem auf andere und neu entdeckte Farbzentren wie das Magnesium- und SnV-Zentrum übertragen werden.



---

## 2. Thematischer Hintergrund

### 2.1. Ionenimplantation

Bei der Bestrahlung von Materie mit energetischen Ionen treten zahlreiche Wechselwirkungen auf, was zum Energieverlust des Ions führt. Dabei wechselwirken die Ionen je nach Energie, Masse und Kernladungszahl mit den Targetatomen und dessen Elektronensystem elastisch oder inelastisch. Aus diesen Wechselwirkungen ergeben sich auch die zugrunde liegenden Methoden der Ionenstrahlanalytik, wie *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE), *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS), *Particle Induced Gamma-ray Emission* (PIGE), *Scanning Transmission Ion Microscopy* (STIM), *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA), *Nuclear Reaction Analysis* (NRA) und *Ion Beam Induced Charge* (IBIC). Die Anzahl  $dn$  der auftretenden Wechselwirkungen pro Wegeinheit  $dz$  im Medium wird angegeben durch:

$$dn = \sigma_{\text{total}} \cdot N_I \cdot N \cdot dz. \quad (1)$$

Dabei bezeichnet  $\sigma_{\text{total}}$  die Summe der einzelnen Wirkungsquerschnitte  $\sigma_i$  der auftretenden Wechselwirkungsprozesse.  $N_I$  ist die Anzahl der wechselwirkenden Ionen pro Zeiteinheit und  $N$  ist die Dichte der Streuzentren des Targets.

Der Energieverlust der energetischen Ionen ist durch die Coulomb-Wechselwirkungen in Form von Streuungen und Energieübertrag an die Targetatomen und deren Elektronen bestimmt. Daher werden die Ionen abgebremst und der Energieverlust bestimmt die Eindringtiefe im Target. Bei den zahlreichen Streuungen an den Targetatomen kommt es bei hinreichendem Energieübertrag zu einer Versetzung der beteiligten Targetatome und somit zu einer Zerstörung des Kristallgitters, wie es zum Beispiel bei Diamant der Fall sein kann. Dabei werden die Energieverluste in elektronische und nukleare Wechselwirkungen unterteilt. Der differenzielle Energieverlust pro Weglängeneinheit bzw. das Bremsvermögen  $S(E)$  setzt sich somit aus dem nuklearen und dem elektronischen Bremsvermögen  $S_n(E)$  und  $S_e(E)$  zusammen. Allgemein ist der differenzielle Energieverlust pro Weglängeneinheit gegeben durch:

$$\frac{dE}{dz} = N \int T d\sigma. \quad (2)$$

$T$  ist der Energieverlust für die verschiedenen Kollisionen. Somit besitzt das Targetmaterial das Bremsvermögen  $S(E)$

$$S = \frac{1}{N} \frac{dE}{dz} = \int T d\sigma. \quad (3)$$

## 2. Thematischer Hintergrund

Mit der Unterteilung in elektronisches  $S_e(E)$  und nukleares  $S_n(E)$  Bremsvermögen gilt:

$$\frac{dE}{dz} = \left(\frac{dE}{dz}\right)_e + \left(\frac{dE}{dz}\right)_n = N \cdot (S_e(E) + S_n(E)). \quad (4)$$

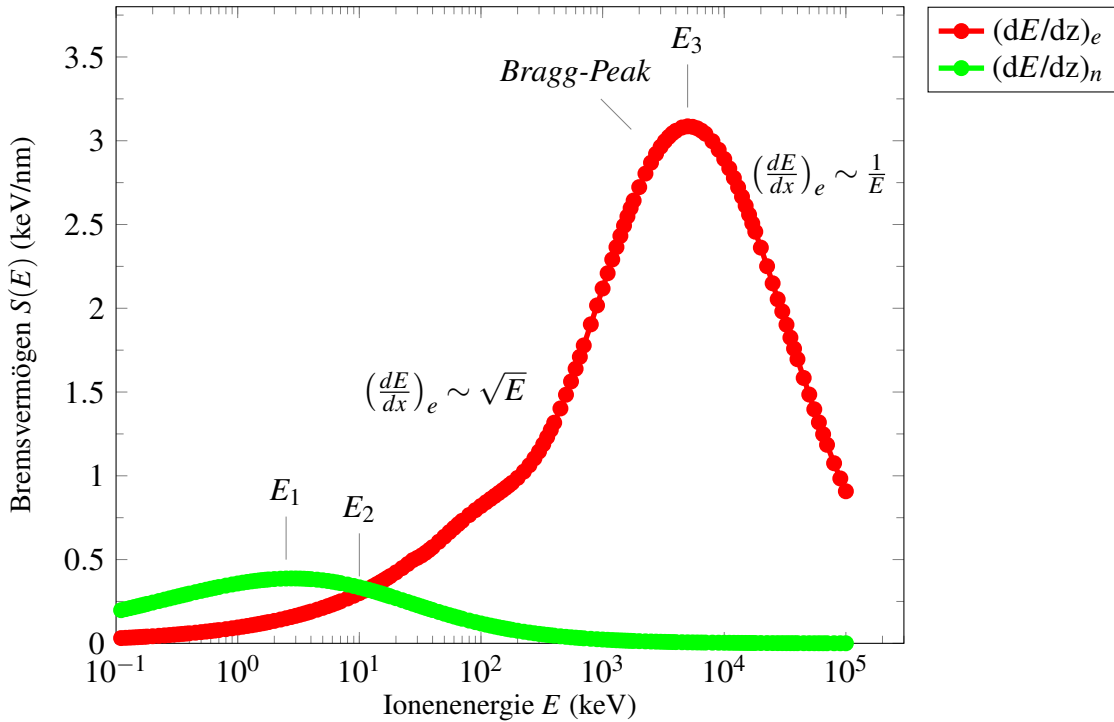


Abb. 1: SRIM-Simulation des elektronischen und nuklearen Bremsvermögens von Stickstoffionen in Abhängigkeit der Ionenenergie in Diamant. Eingezeichnet sind die Energien  $E_1$  (Maximum des nuklearen Bremsvermögens),  $E_2$  (gleiches Bremsvermögen Elektronen und Atome) und  $E_3$  (Maximum des elektronischen Bremsvermögens, Bragg-Peak). Des Weiteren sind die verschiedenen Proportionalitäten des elektronischen Bremsvermögens aus der Bethe-Bloch-Gleichung  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \sim \frac{1}{E}$  für große Ioneneinenergien und der Lindhard-Scharff-Schiøtt-Theorie  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \sim \sqrt{E}$  für Energien unterhalb des Bragg-Peaks eingetragen.

In Abb. 11 ist das elektronische und nukleare Bremsvermögen von Stickstoffionen in Diamant in Abhängigkeit der Ionenenergie  $E_0$  zusehen. Es wurde hier beispielhaft unter Zuhilfenahme des Simulationsprogramms *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) simuliert [11]. Deutlich zeigt sich das Maximum des elektronischen Bremsvermögens bei  $E_3$ , dem sogenannten Bragg-Peak. Bei Energien oberhalb von  $E_3$  ist das Bremsvermögen proportional zu  $\frac{1}{E}$ . In diesem Energiebereich kann der Energieverlust durch die Bethe-Bloch-Gleichung beschrieben werden. Für nicht-relativistische Ionen mit  $v_1/c = \beta \ll 1$

gilt:

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_e = NZ_2 \frac{4\pi Z_1^2}{m_e v_1^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{I}\right). \quad (5)$$

Hierbei sind  $Z_{1,2}$  die Ordnungszahlen der Ionen und der Targetatome. Die Geschwindigkeit des Ions ist  $v_1$ . Die Masse des Elektrons ist  $m_e$  und  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante. Das Ionisationspotential  $I$  der Targetatome kann durch ein mittleres Anregungspotential nach Felix Bloch durch  $I = (10eV)Z_2$  abgeschätzt werden. Die Bethe-Bloch-Gleichung gilt für nicht abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung, daher müssen die Ionen vollständig ionisiert sein. Des Weiteren muss die Geschwindigkeit der Ionen größer sein als die der Targetelektronen.

Wenn die Energie der Ionen kleiner ist als  $E_3$ , ist das elektronische Bremsvermögen nach der Lindhard-Scharff-Schiøtt-Theorie (LSS) proportional zu  $\sqrt{E}$  [12]. Hierbei werden die Elektronen im amorphen Festkörper als freies Elektronengas angesehen, welches mit den positiven Ionen beim Durchqueren wechselwirkt. Die entstehenden Inhomogenitäten in der Elektronengasdichte führen entlang der Ionentrajektorie zur Abbremsung der Ionen.

Die Abbremsungen, beschrieben durch die Bethe-Bloch-Gleichung und die LSS-Theorie, berücksichtigen nur einen Energieverlust, jedoch keine Änderung der geradlinigen Ionentrajektorie.

Das nukleare Bremsvermögen, welche unterhalb von  $E_2$  bei  $E_1$  sein Maximum besitzt, führt aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen positivem Ionen und Atomrümpfen sowohl zur Abbremsung als auch, durch Stöße, zur Änderung der Ionentrajektorie. Der Wirkungsquerschnitt für elastische Stöße mit den Targetatomen, wird durch den differentiellen Rutherford-Streuquerschnitt beschrieben. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein um den Winkel  $\theta$  gestreutes Ion im Raumwinkel  $d\Omega = 2\pi \sin(\theta)d\theta$  anzutreffen.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - [M_1/M_2 \sin \theta]^2} + \cos \theta\right)}{\sqrt{1 - [(M_1/M_2 \sin \theta)]^2}} \quad (6)$$

$E_0$  ist hier wieder die Energie der Ionen vor der Streuung,  $\theta$  ist der Streuwinkel,  $Z_1$  und  $Z_2$  sind die Kernladungszahlen des Ions und des Targetatoms und  $M_1$  bzw.  $M_2$  entsprechen deren Massen. Die Energien  $E_1$  (maximales nukleares Bremsvermögen),  $E_2$  (elektronisches und nukleares Bremsvermögen sind gleich) und  $E_3$  (Bragg-Peak) in Abb. 11 nehmen mit der Ordnungszahl der Ionenart zu.

Bei den Stößen der Ionen mit den Targetatomen ändert sich nicht nur die Energie und Trajektorie der gestreuten Ionen. Auch die Targetatome können als Streupartner Energie

aufnehmen und von ihrem Gitterplatz verlagert werden. Dadurch entstehen Gitterdefekte wie zum Beispiel Vakanzen und Zwischengitteratome. Die Energien vor dem Stoß  $E_0$  und nach dem Stoß  $E_k$  eines gestreuten Ions sind durch den kinematischen Faktor  $k$  mit einander verknüpft.

$$E_k = kE_0 \quad (7)$$

mit

$$k = \left( \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (8)$$

Auf Grund der Energieerhaltung ist die übertragene Energie  $T = E_0 - E_k$ . Schließlich ergibt sich der Streuwinkel  $\theta$  im Laborsystem zu

$$\cos \theta = \frac{1 - (1 + M_2/M_1)(T/2E_0)}{\sqrt{1 - T/E_0}}. \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass der Energieübertrag durch Ionen auf Elektronen relativ klein ist. Der maximale Energieübertrag bei der Streuung an einem Elektron bei  $\theta = 0$  ist  $T_{\max} = 4m_e E_0 / M_1$  und führt zur elektronischen Anregung oder Ionisation. Bei Ionenenergien, wie sie in vorliegenden Arbeit mit ihren Publikationen zum Beispiel zur Stickstoffimplantation verwendet werden ( $E_0 = 50 \text{ keV}$ ), ergibt sich  $T_{\max} = 1,8 \text{ eV}$ . Dieser geringe Energieübertrag führt zu keiner signifikanten Richtungsänderung des Ions und auch nicht zu einer Versetzung der Targetatome durch das angeregte Elektron da mindestens  $0,2 \text{ MeV}$  nötig sind um mittels energetischer Elektronen Vakanzen zu erzeugen [13]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das elektronische Bremsvermögen verglichen mit dem nuklearen Bremsvermögen im Wesentlichen zu keinen Gitterschäden führt.

Aufgrund der Abbremsung und Richtungsänderung der Ionen durch eine Vielzahl von statistischen Stößen kommt es zum sogenannten *Straggling* der Ionen. Das bedeutet in erster Linie eine Verbreiterung der Ionenenergie. Damit ist die Ionenenergie nach einer gewissen Zahl an Stößen nicht mehr diskret sondern muss durch eine mittlere Energie  $\Delta E$  angegeben werden. Die beschriebenen Energieverluste führen zu einer endlichen Eindringtiefe der Ionen bei hinreichend dickem Targetmaterial. Da die Energie der Ionen ihre Reichweite im Targetmaterial bestimmt, bewirkt das *Straggling* eine laterale und Tiefenverteilung des Ortes an dem das Ion nach vollständiger Abbremsung zur Ruhe kommt. Die mittlere

Reichweite  $\bar{R}$  ist definiert durch:

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{1}{S_e(E) + S_n(E)} dE. \quad (10)$$

Damit ist die Reichweite der implantierten Ionen näherungsweise gaußverteilt mit einer Standardabweichung  $\Delta R$ . Mit der Implantationsdosis, der Fluenz  $\varphi$ , ergibt sich die Konzentration der implantierten Ionen im Targetmaterial innerhalb einer dünnen Schicht

$$N(z, \varphi) = \frac{\varphi}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{z - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Die projizierte Reichweite  $R_p$  ist kleiner als die mittlere Reichweite  $\bar{R}$ . Sie ist die Projektion von  $\bar{R}$  senkrecht zur Targetoberfläche.

## 2.2. Ionenstrahlinduzierte Gitterschäden

In den Veröffentlichungen der vorliegenden kumulativen Arbeit werden Ionen in Diamanten implantiert. Dabei werden in der Veröffentlichung Nr. 1 He-Ionen mit einer Energie von 1,8 MeV, und in den Veröffentlichungen Nr. 2 und 3 verschiedene Ionen zur Dotierung oder zur Erzeugung von Farbzentren im Energiebereich von wenigen bis 100 keV verwendet.

Die in Veröffentlichung Nr. 1 untersuchten graphitartigen, elektrisch leitfähigen vergrabene Schichten innerhalb des Diamanten, benötigt zu Bildung eine hinreichend große Defektkonzentration, siehe Unterabschnitt 3.1.

Bei der Dotierung hingegen sollten die entstehenden Defektkonzentrationen aufgrund der Implantation gering sein und durch thermische Behandlung ausheilen. Ebenso von Bedeutung ist die Vakanzenstehung bei der Ionenimplantation zur Farbzentrenerzeugung. Dabei können sich aus einem implantierten Ion und den entstehenden Vakanzen, Vakanzen korrelierte Farbzentren während der Implantation oder nach einer thermischen Behandlung bilden (siehe Unterabschnitt 2.7). Bei der Implantation von Ionen in Diamant ist der Energietransfer auf die Targetatome im Ionenenergiebereich von 1 keV bis einigen 100 keV hinreichend groß um die Kohlenstoffatome zu versetzen. Dabei muss der Energieübertrag  $T$  größer als die Versetzungsenergie  $E_d$  sein. Dies ist die Energie welche nötig ist um ein Kohlenstoffatom von seinem Gitterplatz dauerhaft zu verlagern. Bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen ergeben sich für unterschiedliche kristallographische Rich-

tungen verschiedene Werte für  $E_d$ , beispielsweise 37 eV in [100], 45 eV in [111], 47 eV in [110] und richtungsunabhängig 40 eV [13, 14]. Aufgrund der hohen Ionenenergien verglichen zur Versetzungsenergie können so eine Vielzahl an Versetzung entlang der Ionentrajektorie entstehen. Dabei werden direkt verlagerte Atome als *primary knock-on atoms* (PKA) bezeichnet. Diese durch ein Ion verlagerten Atome können aufgrund des Energieübertrags  $T$  genügend Energie  $E_T$  besitzen um weitere Atome zu verlagern. Unter der Bedingung  $E_T \gg E_d$  können durch die PKA's Stoßkaskaden entstehen. Die Anzahl der primären Defekte  $N_d(E_0)$  eines solchen Prozesses wird mit dem Kinchen-Pease-Modell abgeschätzt

$$N_d = \frac{E_0}{2E_d}. \quad (12)$$

In Gl. 12 ist  $E_0$  die Energie der Ionen. Die Anzahl dieser PKA's und Versetzungen innerhalb der Stoßkaskade, hervorgerufen durch eine Vielzahl von Stößen, bilden eine Strahlenschadensverteilung. Die entstehende Strahlenschadensverteilung in kristallinen Festkörpern ist dabei abhängig von der kristallographischen Richtung (Inzidenzwinkel), der Ionenspezies, der Tagetemperatur, der Fluenz und der Verlagerungsenergie  $E_d$ . Im Speziellen kann das implantierte Ion durch die Gitterstruktur von z.B. Diamant durch das sogenannte *Channeling* geführt werden. Bei entsprechender Kristallausrichtung zum Ionenstrahl erhöht sich damit die Eindringtiefe des Ions. Allerdings wird dies durch Oberflächenrauigkeiten oder Terminierungen gestört [15]. In der Halbleiterindustrie wird der Effekt des *Channelings* oft durch eine Probenverkipfung der entsprechenden Kristallachsen zum Ionenstrahlrichtung unterdrückt. Die entstehenden primären Defekte innerhalb der Strahlenschadensverteilung sind Frenkel-Paare, Vakanzen und Zwischengitteratome (siehe Unterabschnitt 2.6).

Die Strahlenschadensverteilung wird durch eine projizierte Tiefe  $\bar{X}$  mit einer Standardabweichung  $\Delta X$  gaußförmig genährt. Dabei ist die projizierte Tiefe kleiner als die projizierte Reichweite der Ionen  $\bar{X} < \bar{R}$ .

Durch den hohen Energieeintrag kommt es während der Bestrahlung auch zu sogenannten *thermal-spikes*, welche zu einer lokalen Veränderung oder sogar Ausheilung verschiedener Primärdefekte führen kann. Da das Ausheilungsverhalten der primären Defekte durch ihren Ladungszustand bestimmt wird, ist die Strahlenschadensverteilung nach der Implantation ebenfalls von der Anwesenheit von Dotanten und somit vom Diamanttyp abhängig (siehe ??).

## 2.3. Defekt-Simulation

Das am häufigsten genutzte Simulationsprogramm ist SRIM [11]. Diesem liegen der semiempirische differentielle Energieverlust ( $dE/dz$ ) von [16, 17] sowie die zufällige Natur der Stöße unter Zuhilfenahme von Monte-Carlo-Simulationen zugrunde. Dabei bestimmt das Programm die Richtungsänderung und den Energieverlust der Ionen sowie der PKA's und den von ihnen verlagerten Targetatomen. Die gesamte Kinematik jedes Stoßes, Stoßpartners und auch der jeweilige Energieverlust und Energieübertrag wird dabei berechnet. Es wird somit die gesamte Stoßkaskade der verlagerten Targetatome, deren Trajektorien und die des Ions bestimmt. Wenn das Ion und die erzeugten PKAs soviel Energie durch Stöße und Abbremsung verloren haben, dass keine weiteren Gitterschäden entstehen können, kommen diese schließlich zur Ruhe. Die Berechnungen werden so oft wiederholt bis sich eine statistische Ionen- und Schadensverteilung ergibt. Die grundlegenden Parameter sind die Ionenart, die Ionenenergie  $E_0$ , die Targetatomart, die Targetkomposition, die Dichte und die Verlagerungsenergie  $E_d$ .

In Abb. 2 sind die entstehenden PKAs in grün und die durch sie entstehenden Stoßkaskaden in rot für 3 Stickstoffionen mit einer Energie von 50 keV beispielhaft in Diamant simuliert, zusehen. Dabei wurde eine Verlagerungsenergie  $E_d = 40$  eV verwendet. Wenn diese Simulation mit einer Vielzahl von Stickstoffionen durchgeführt wird ergibt sich die mittlere Eindringtiefe der Ionen von  $\bar{R} = 62,5$  nm, ein laterales *Stragglng* in x-, und y-Richtung von 14,5 nm und eine mittlere Anzahl von Vakanzen pro Ionen von 157. Ebenso ergibt sich eine mittlere Strahlenschadensverteilung mit der projizierten Tiefe  $\bar{X} \sim 60$  nm.

SRIM-Simulationen überschätzen in der Regel die Vakanzenkonzentration, da das Programm von einer statistisch homogenen Verteilung der Targetatome mit einer fest gewählten Dichte ausgeht. Es werden keine Gittereffekte wie das *Channeling* oder anisotrope Dichtverteilungen, wie sie z.B. bei Graphen vorkommen, berücksichtigt. Des weiteren werden keine Ausheilungseffekte wie z.B. Rekombination, Phasenübergänge oder Dichteänderung des Targetmaterials während der Bestrahlung berücksichtigt. Trotz alledem hat sich das Programm bewährt und liefert eine Abschätzung der zugrunde liegenden kinematischen Mechanismen, dem Energieverlust der Ionen und der Schadensverteilung in Materie. Bisher gibt es keine zufriedenstellende Simulation der Entstehung von Vakanzen und ihrer Dynamik während und nach der Bestrahlung, da z.B. Ladungszustände der Defekte nicht berücksichtigt werden. Die Defektentstehung durch Hochenergieelektronenbestrahlung und ihr thermisches Verhalten ist jedoch experimentell für verschiedene Diamanttypen durchaus bekannt (siehe Unterabschnitt 2.7). Auch die Ergebnisse der in dieser kumulativen Arbeit zusammen gefassten Publikationen geben einen weiterführenden Einblick in die

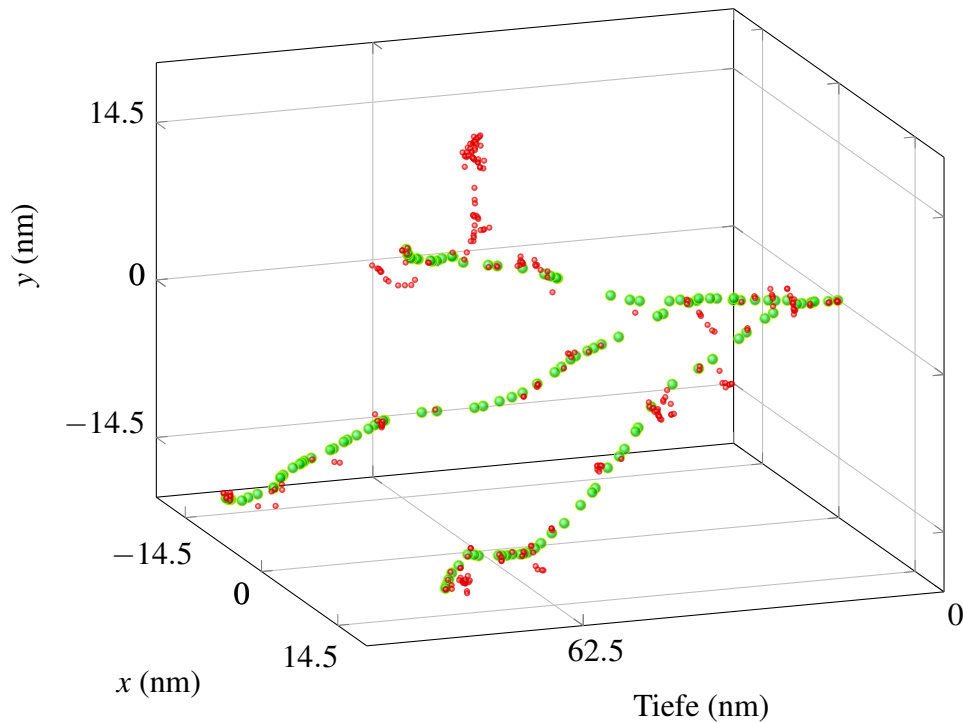


Abb. 2: SRIM-Simulation von 3 Stickstoffionen mit  $E_0=50$  keV,  $E_d=40$  eV in Diamant. In grün sind die PKA's und in rot die weiteren Stoßkaskaden dargestellt. Bei weiterer Simulation mit mehr als 3000 Stickstoffionen ergibt sich ein laterales *Straggling* von 14,5 nm, Reichweite der Ionen 62,5 nm, im Mittel 157 Vakanzen pro Ion und eine mittlere Strahlenschadensverteilung mit der projizierten Tiefe  $\bar{X} \sim 60$  nm.

Defektbildung und deren Ausheilung.

### 2.4. Physikalische Klassifizierung und Typisierung von Diamanten

Diamanten werden nach ihrer chemischen Verunreinigung durch Fremdatome und Defekte und deren spezifischen optischen und paramagnetischen Charakteristika klassifiziert. Die Klassifizierung geschah erstmals durch Robertson *et al.* (1934) mittels von defektspezifischen Absorptionsbanden in der Infrarotspektroskopie (IR) [18]. Im allgemeinen wird die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) verwendet um die spezifischen optischen Absorptionsbanden nachzuweisen und die Konzentration von Stickstoff und Bor zu quantifizieren. Grundsätzlich eignen sich auch andere Methoden wie zum Beispiel Elektronenspinresonanz (EPR) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), doch sind diese oft zu kostenintensiv, destruktiv oder limitiert im Informationsgehalt. Im



Wesentlichen bestimmen das Vorkommen oder die Abwesenheit von Stickstoff und Bor die Typisierung [19]. Dabei wird zusätzlich unterschieden in welcher Form der Stickstoff, als Aggregat oder vereinzelt substitutionell, im Diamanten vorliegen [20].

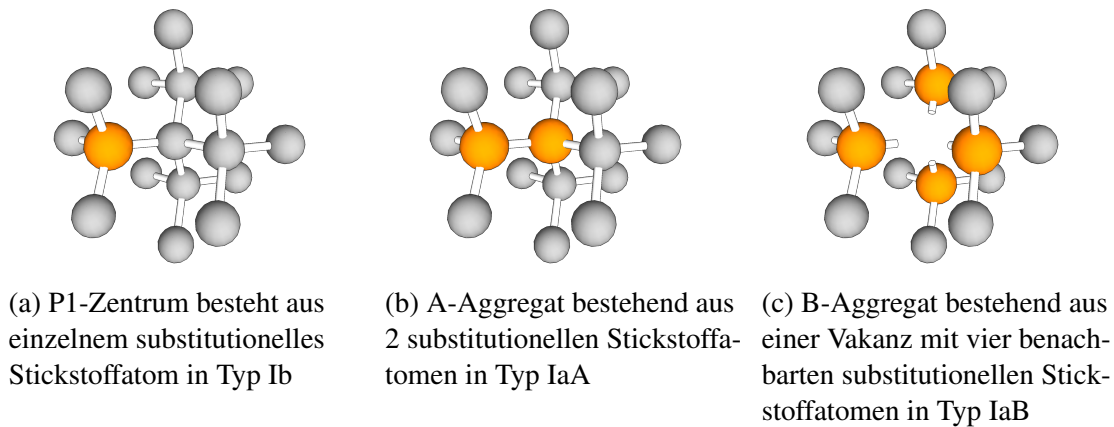


Abb. 3: Illustration der verschiedenen Stickstoffzentren in Typ I Diamanten mit Stickstoff (in orange).

So können Stickstoffatome vereinzelt Kohlenstoffgitterplätze als P1-Zentrum einnehmen (siehe Abb. 3a). Diese werden in der Literatur auch als C-Zentren bezeichnet (siehe Unterunterabschnitt 2.6.5). Die substitutionellen Stickstoffatome können aber auch als Paare in Form von A-Aggregaten vorkommen [21] (siehe Abb. 3b). Sie besitzen charakteristische Absorptionen bei  $1282\text{ cm}^{-1}$ ,  $1203\text{ cm}^{-1}$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  und  $480\text{ cm}^{-1}$  [22]. Die Intensität der  $1282\text{ cm}^{-1}$  Absorption wird für die Konzentrationsbestimmung verwendet:  $[N_A] = (16,5 \pm 1)\mu_{1282}$  in  $\text{cm}^{-3}$  [23].

Wenn eine Vakanz von 4 substitutionellen Stickstoffatomen umgeben ist wird dies als B-Aggregat bezeichnet [24, 25] (siehe Abb. 3c). Die charakteristischen Absorptionsbanden des B-Aggregats liegen bei  $1333\text{ cm}^{-1}$ ,  $1176\text{ cm}^{-1}$ ,  $1098,9\text{ cm}^{-1}$  und  $782\text{ cm}^{-1}$  [3].

Borhaltige Diamanten besitzen eine charakteristische IR-Absorption mit Absorptionslinien und ein Photoionisationskontinuum welches bis in den optischen Wellenlängenbereich reicht und für die Charakteristische Blaufärbung von Typ IIb Diamanten verantwortlich ist [26, 27]. Bor besitzt ein Elektron weniger als Kohlestoff und ist somit ein Akzeptor wenn es eine Kohlenstoffgitterplatz einnimmt. Daher zeichnen sich Typ IIb Diamanten durch eine elektrische p-Typ-Leitung aus wenn genügend Bor vorliegt. Dem Bor-Akzeptor werden optische Absorptionen als *bound hole transitions* bei  $2455\text{ cm}^{-1}$ ,  $2802\text{ cm}^{-1}$  und  $2928\text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben [28, 29]. Die integrale Absorption von  $2802\text{ cm}^{-1}$  ist proportional zur Konzentration der unkompenzierten Borakzeptorkonzentration,  $[N_A - N_D] = 5,53 \cdot 10^{-4} A_{2804}$  in ppm [28]. Darüber hinaus besteht eine Proportionalität zwischen Absorptionsintensität im

Bereich des Photoionisationskontinuums bei  $3050\text{ cm}^{-1}$  und der integralen Absorption  $A_{2802}$  [29].

Da in der vorliegenden Arbeit und in der zugrunde liegenden Literatur im Wesentlichen Diamanten vom Typ Ib, Typ IIa und Typ IIb im Fokus stehen wird auf die weiterführende Literatur von Typ Ia Diamanten mit ihren Aggregaten verwiesen [3, 19, 23, 30]. Die Einteilung der verschiedenen Diamanten mit ihren Charakteristika ist in Tab. 1 schematisch aufgeführt.

Tab. 1: Diamanttypen

| Typ | Unterteilung | Eigenart   |
|-----|--------------|--|
| I   |              | Eine minimale Stickstoffkonzentration von $[N] > 1-2$ ppm wird mittels IR-Absorption bestimmt [3, 31].   |
|     | Ia           | Es liegen A- und B-Aggregate und kaum P1 vor. Die typische Stickstoffkonzentration in natürlichen Typ Ia Diamanten liegt bei 500 ppm [32]. P1-Konzentration kann weniger als 50 ppb betragen [33]. |
|     | IaA          | Es liegen A-Aggregate in Mehrheit vor. Natürliche Diamanten enthalten durchschnittlich 500 ppm A-Aggregate und 0,01 ppm bis 0,1 ppm P1 [32]  |
|     | IaB          | Es liegen B-Aggregate in Mehrheit vor [34]   |
|     | IaA/B        | Es liegen vergleichbare Konzentrationen von A- und B-Aggregate vor   |
|     | Ib           | Stickstoff kommt im Wesentlichen als P1-Zentrum vor. Das Verhältnis zwischen den Absorptionsintensitäten ist $\mu_{1135}/\mu_{1290} = 2,9 \pm 1$ für reine TypIb [3]                               |
| II  |              | Es ist kein Stickstoff mittels IR-Absorption nachweisbar. Stickstoffkonzentration ist $[N] < 1-2$ ppm [3, 31]  |
|     | IIa          | Es ist kein Stickstoff und auch kein Bor mittels IR-Absorption nachweisbar. Die Stickstoff- und Bor-Konzentration liegen unterhalb von 1 ppm [31].   |
|     | Ib           | Es ist kein Stickstoff dafür aber Bor mittels IR-Absorption nachweisbar. falls geringe Konzentrationen von Stickstoff vorliegen, überschreitet die Bor-Konzentration diese deutlich [3]            |

## 2.5. Ladungszustand von Defekten

Diamant ist ein Halbleiter mit einer großen indirekten Bandlücke von  $E_g = 5,4 \text{ eV}$  [35]. Ladungszustände, elektronische Grundzustände und auch angeregte Zustände von Defekten und Farbzentren können daher energetische Niveaus innerhalb dieser Bandlücke aufweisen. Die verschiedenen Ladungszustände dieser tiefliegenden Störstellen, die Elektronen einfangen und abgeben können, werden auch als Akzeptor- ( $0/+$ ) und Donatorniveaus ( $-/0$ ) bezeichnet. Somit besitzen nicht nur die klassischen Donatoren ein Elektron zu viel bzw. Akzeptoren ein Elektron zu wenig, verglichen zum Kohlenstoffgitteratom. In klassischen Halbleitern wie Silizium und Germanium ist die Besetzung von elektronischen Defektzuständen ( $0/+$ ), ( $-/0$ ) bzw. ihr Ladungszustand durch die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  bei Temperaturen gegen  $T=0 \text{ K}$  bzw. bei höheren Temperaturen dem chemischen Potenzial  $\mu$  bestimmt [36]. Die verschiedenen Donatoren und Akzeptoren dieser Halbleiter werden energetisch als flach bezeichnet, da sie in der Regel schon bei Raumtemperatur ionisiert sind und sich ihre Akzeptor- ( $0/+$ ) und Donatorniveaus ( $-/0$ ) energetisch dicht an der Valenzband- bzw. Leitungsbandkante befinden.

Die energetische Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  befindet sich im intrinsisch undotierten Halbleiter bei  $0 \text{ K}$  in der Mitte der Bandlücke. Die Donatorniveaus für Stickstoff  $E_D = 1,7 \text{ eV}$ , Phosphor  $E_D = 0,6 \text{ eV}$  [37], Sauerstoff  $E_D = 0,32 \text{ eV}$  [38] und Schwefel  $E_D = 0,32-0,37 \text{ eV}$  [39] sind im Diamant bei Raumtemperatur nicht ionisiert. Sie werden als tiefliegende Donatoren bezeichnet. Des Weiteren kann von einer Kompensation der Donatoren durch vorkommende Akzeptoren wie zum Beispiel Bor ausgegangen werden. Somit kann die Lage des Fermi-niveaus durch die Annahme von eingefrorenen Zuständen und teilweisen Kompensation ( $N_D^0 = N_D - N_A$ ) angegeben werden durch [36]:

$$E_f = \begin{cases} (E_g - E_D) + k_B T \ln \left( \frac{N_D - N_A}{2N_A} \right) & \text{wenn } N_D > N_A \\ (E_A - k_B T \ln \left( \frac{N_A - N_D}{2N_D} \right)) & \text{wenn } N_D < N_A \end{cases} \quad (13)$$

Dabei sind  $E_A$  und  $E_D$  die Ionisationsenergie der vorkommenden Akzeptoren und Donatoren,  $E_g$  ist die Bandlücke von Diamant,  $N_{A,D}$  sind die Konzentrationen der Akzeptoren und Donatoren, und  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante zusammen mit  $T$  der Temperatur. In Abb. 4 ist Gleichung 13 für  $0,4 \text{ ppm}$  Bor in Abhängigkeit der Fermienergie von der Stickstoffkonzentration bei Raumtemperatur innerhalb der Bandlücke dargestellt. Das Akzeptorniveau von Bor mit  $E_A = 0,37 \text{ eV}$  und das Donatorniveau von Stickstoff mit  $E_D = 1,7 \text{ eV}$  sind eingetragen [40, 41].

In sofern die Donatorkonzentration die Akzeptorkonzentration überschreitet entspricht das

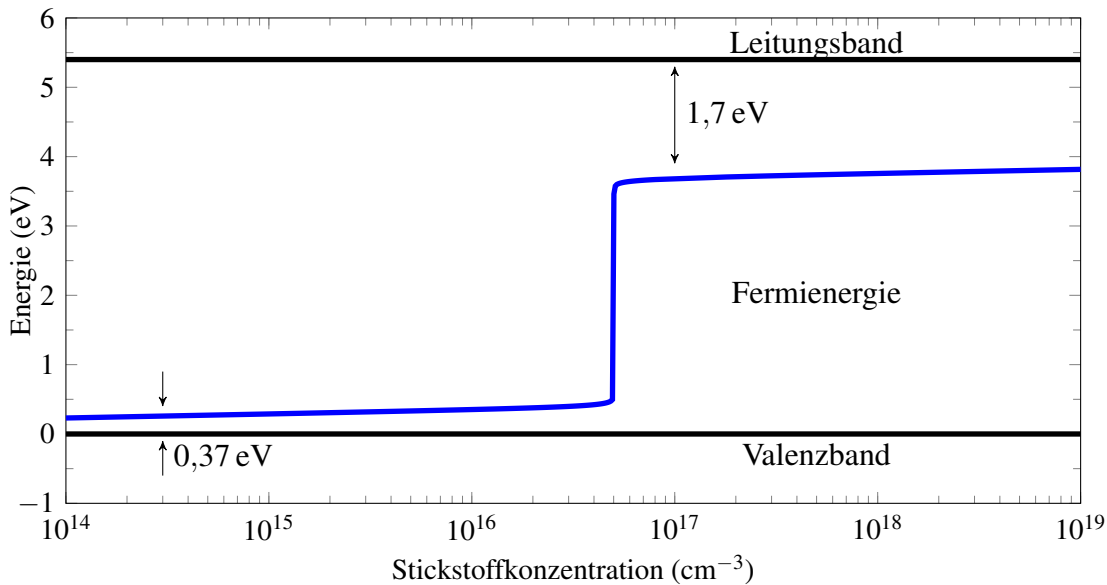


Abb. 4: Fermienergie in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration in Diamant mit angenommener Borkonzentration  $N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , dem Bor Akzeptorniveau  $E_A = 0,37 \text{ eV}$ , dem Stickstoff Donatorniveau  $E_D = 1,7 \text{ eV}$  und der Bandlücke von Diamant  $E_g = 5,4 \text{ eV}$ .

Fermienergie somit in erster Näherung dem Donatorniveau. Dies gilt näherungsweise unter der Annahme einer intrinsischen Borverunreinigung von  $N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und einer Stickstoffdotierung oberhalb von  $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Da das Vorkommen von Stickstoff und Bor im Wesentlichen die Diamanttypisierung bestimmt sind die Ladungszustände, bzw. Akzeptor- (0/+) und Donatorniveaus (-/0), der verschiedenen Defekte und Farbzentren je nach Diamanttyp unterschiedlich besetzt. Die für diese Arbeit wichtigsten Defekte mit der energetischen Lage ihre Ladungszustände sind in Abb. 5 zusammengetragen. Ebenso sind die Donatorniveaus von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und Stickstoff sowie das Akzeptorniveau von Bor zusehen.

In einigen Diamanten werden mehrere Ladungszustände trotz hinreichender Donatorkonzentration und somit verschiedenen Konzentrationen von negativen und neutralen Vakanzzen oder  $NV^-$ -Zentren und  $NV^0$ -Zentren nachgewiesen (siehe Unterabschnitt 2.6). Dies sollte jedoch aufgrund der Lage des entsprechenden Fermienergie nicht der Fall sein. Gleichmaßen werden in Diamanten vom Typ IIa nach entsprechender Bestrahlung und thermischer Behandlung neutral geladene Doppelvakanzen (TH5-Zentren siehe Unterabschnitt 2.6.4 und Unterabschnitt 2.7) nachgewiesen obwohl ihr negativer Ladungszustand besetzt sein sollte. Er befindet sich mit 1,7-2,4 eV über dem Valenzband unterhalb der Bandkantenmitte. Das Konzept des Fermienergie, welches die Besetzung von Zuständen die energetisch unterhalb der Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke liegen beschreibt, ist

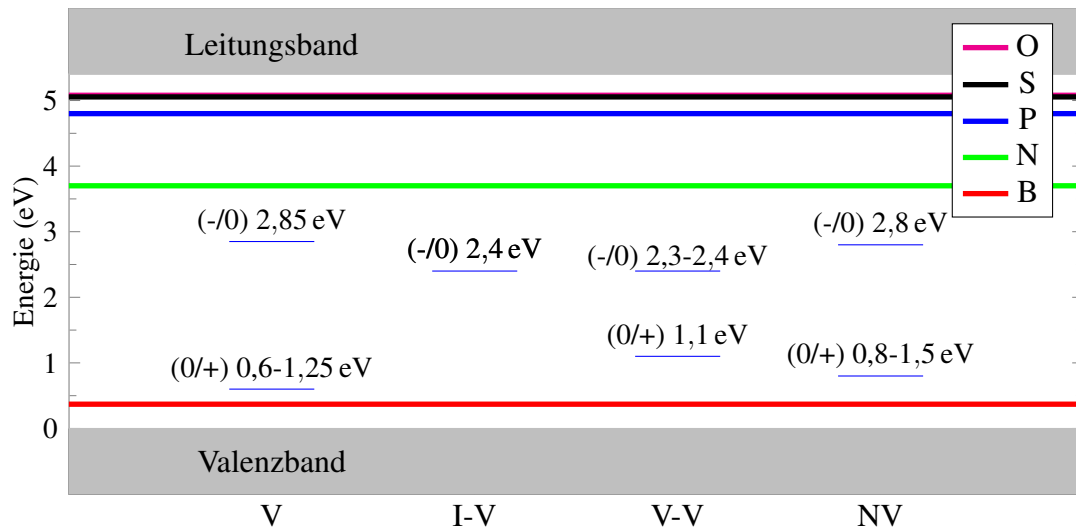


Abb. 5: Energetische Lage der Akzeptor- (0/+) und Donatorniveaus (-/0) von der Vakanz (V), dem Frenkelpaar (I-V), der Doppelvakanz (V-V) und des NV-Zentrums zusammen mit den Donatorniveaus von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und Stickstoff sowie dem Akzeptorniveau von Bor [42–47].

folglich nicht ausreichend um den Ladungszustand von Farbzentren und Defekten im Allgemeinen daraus abzuleiten.

Es wird daher vorgeschlagen, dass der Ladungszustand durch die lokale Umgebung der Farbzentren und Defekte und die Anwesenheit von Donatoren und Akzeptoren bestimmt ist [48]. Der Ladungszustand des NV-Zentrums ist demnach vom Abstand zu einem Donator abhängig. Dies führt zu einem größeren  $NV^-$ -Anteil in Diamanten mit einer höheren Stickstoffkonzentration [49, 50].

Der bevorzugte Ladungszustand des NV-Zentrums wird durch einen Tunnelprozess zwischen einem benachbarten substitutionalen Stickstoffatom bzw. einem Donatoratom nach [49] erklärt. Der lokale Abstand welcher mit der Donatorkonzentration variiert bestimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit und somit den Ladungszustand. Es wird angenommen, dass ein Abstand unterhalb von 5 nm den negativen Ladungszustand  $NV^-$ -Zentrums stabilisiert. Es zeigt sich allerdings auch, dass die optischen und Spineigenschaften des  $NV^-$ -Zentrums bei einem Abstand unterhalb von  $7,5 \text{ \AA}$  gestört werden [51] oder sogar schon unterhalb von  $12 \text{ \AA}$  keine Spinpolarisation mehr vorliegt [49].

Bei sehr oberflächennahen NV-Zentren ist deren Ladungszustand auch durch die Oberflächenterminierung bestimmt, welche eine Verbiegung des Leitungs- und Valenzbandes bewirkt [52, 53]. Eine Sauerstoffterminierung ergibt demzufolge eine höheren  $NV^-$ -Anteil und bei einer Wasserstoffterminierung sind die NV-Zentren in Mehrheit neutral geladen.

Der Ladungszustand von Vakanzen, dem R1-, 3H- bzw. 5RL-Zentrum (Zwischengitterkohlenstoffaggregate) ist auch durch photo- und thermochromen Prozessen beeinflusst [54–56]. Dies führt zur reversiblen Änderung des Ladungszustandes durch thermische Behandlung oder Einstrahlung von Photonen mit Energien oberhalb der Bandlücke von Diamant [20, 31]. Diese optische Anregung ionisiert Elektronen ins Leitungsband die nach der Beleuchtung durch Defekte eingefangen werden können und so zu einer initialen Verteilung der Ladungszustände der verschiedenen Defekte führt. Dabei zeigt sich eine maximale Konzentration des neutralen Ladungszustandes des substitutionalen Stickstoffs in Typ Ib Diamanten wodurch die meisten energetisch tieferliegenden Defekte wie z.B. Vakanzen neutral geladen sind (bei hinreichend geringer Stickstoffkonzentration). Eine Erwärmung (ohne optische Anregung) des Diamanten auf 550 °C hingegen erhöht die Konzentration von ionisierten Stickstoffdonatoren und damit die Population von negativen Ladungszuständen tieferliegender Defekte wie dem NV-Zentrum, dem SiV-Zentrum, dem NVH-Zentrum, dem R1-Zentrum, dem 3H-Zentrum und der Vakanz [54–59]. Diese Effekte werden in Unterabschnitt 2.7 entsprechend berücksichtigt.

## 2.6. Farbzentren und Defekte in Diamant

Diamanten bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff. Bei der Entstehung unter extremen Bedingungen kommen natürliche Diamanten in einer Vielzahl von brillanten Farben vor. Die Farbe ist dabei maßgeblich durch das Vorkommen von Gitterfehlern, einzelnen Punktdefekten verschiedenster Art und deren Konzentrationen bestimmt. Aber nicht nur die Farbgebung sondern auch die Halbleitereigenschaften werden durch diese Defekte bestimmt, wie es auch bei Silizium oder anderen Halbleitermaterialien der Fall ist. Selbst hochreine CVD Diamanten weisen immer noch verschiedenste Verunreinigungen und Defekte auf. Im Diamanten sind mehr als 500 optisch aktive Farbzentren, welche sowohl absorbieren als auch fluoreszieren können, bekannt [3]. Dabei können zum Beispiel Stickstoff, Cobalt, Nickel und Zinn als Verunreinigung verschiedene Defekt- und Farbzentren ausbilden [60, 61]. Ferner können die Fremdatom, Vakanz-korrelierten oder Aggregat-artigen Defekte, verschiedenste Ladungszustände mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften aufweisen (siehe Unterabschnitt 2.6.1 und Unterabschnitt 2.5).

Um mehr über die vorkommenden Defekte oder auch Farbzentren zu lernen, können gezielt Gitterversetzungen oder Fremdatome durch Ionenimplantation in das Diamantgitter eingebracht werden. Dieses Vorgehen begründet sich auch in der Schwierigkeit optisch spektroskopisch bekannte Farbzentren einem Fremdatom und dessen Struktur im Diamant zuzuordnen [5]. So können die starken und relativ kurzen kovalenten Bindungen im Dia-

mant die elektronische Struktur von Fremdatomen und auch ihre möglichen Bindungsorte stark beeinflussen [3]. Dies kann auch dazu führen, dass Edelgase im Diamant kovalent eingebunden werden und sich Farbzentren bilden können [62, 63].

Neben den implantierten Ionenspezies, welche Leuchtzentren bilden können, entstehen noch einige andere Leuchtzentren und intrinsische Kristalldefekte im bestrahlten und ausgeheizten Diamanten. Alle vorkommenden Arten stehen in ihrer Bildung in Konkurrenz zu oder begünstigen die temperaturabhängige Bildungswahrscheinlichkeit von implantierten Farbzentren wie zum Beispiel dem NV-Zentrum. Daher werden zunächst die wichtigsten Defekte in bestrahlten und thermisch behandelten Diamanten mit ihren Charakteristika aufgeführt und dann im Bezug auf ihre Entstehung, Beweglichkeit und Stabilität verglichen. Im Besonderen wird auf die Diamanttypisierung eingegangen, da diese durch das Vorkommen von verschiedenen Stickstoffkonfigurationen und Bor bestimmt ist und somit die Basis des Vergleiches in der zugrunde liegenden Literatur ist. Stickstoff und Bor sind als Donatoren und Akzeptoren in Diamant bekannt (siehe Unterabschnitt 2.5). In der vorliegenden Arbeit ist ihr Einfluss auf die Defektbildung und Ausheilungsdynamik im Kontext dieser Arbeit mit Hinblick auf die Literatur von Bedeutung. Damit kann die Wirkung alternativer Donatoren verglichen werden (siehe Unterabschnitt 3.3.1).



### 2.6.1. Die Leerstelle oder Vakanz GR1- und ND1-Zentrum

Der einfachste Defekt in Diamant ist die Leerstelle oder Vakanz [20], bei der ein Kohlenstoffatom im Kristallgitter fehlt und somit 4 offene  $sp^3$ -Orbitale vorliegen (siehe Abb. 6). Die einschließenden 4 Kohlenstoffatome sind um  $0,2 \text{ \AA}$  im Bezug auf die Bindungslänge des ungestörten Diamantgitters von der Leerstelle weg verschoben [64]. Der damit einhergehende Verspannungsdruck im Gitter wirkt sich auf benachbarte Defekte wie zum Beispiel den Interstitialkohlenstoffatomen aus [65]. Uniaxiale Druckexperimente mit Ab-

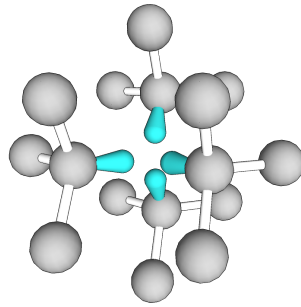


Abb. 6: Vakanz im Diamantgitter mit Kohlenstoffatomen (dunkelgrau) und mit blau hervorgehobenen offenen  $sp^3$ -Hybridorbital

sorptionsmessungen zeigen die  $T_d$ -Symmetrie der neutralen Vakanz auf [66].

Im Gegensatz zu den meisten Isolatoren und Halbleitern ist dieser Defekt im Diamant bei Raumtemperatur stabil [67]. Die ungeladene neutrale Vakanz wird in der Absorptionsspektroskopie als GR1-Zentrum [68] bezeichnet. Dabei steht GR für *General Radiation* und bezeichnet im Allgemeinen Defekte, welche durch Bestrahlung im Diamanten erzeugt werden. Das GR1-Farbzentrum lässt sich optisch in Absorption mit einem *Zero Phonon Line* (ZPL)-Dublett bei  $741 \text{ nm}$  bzw.  $1,673 \text{ eV}$  und schwach bei  $744 \text{ nm}$  bzw.  $1,665 \text{ eV}$  üblicher Weise bei  $77 \text{ K}$ , aber auch bei Raumtemperatur, messen. In Absorption finden sich noch weitere Übergänge zwischen  $412 \text{ nm}$  bis  $430 \text{ nm}$  bzw.  $3,01 \text{ eV}$  bis  $2,88 \text{ eV}$ , die sich ebenfalls der neutralen Vakanz zuordnen lassen und als GR2- bis GR8-Zentren bezeichnet werden [69].

Die Konzentration von GR1-Zentren im Diamant lässt sich relativ und unter Zuhilfenahme von Kalibrationen in der Absorptionsspektroskopie absolut bestimmen [70]. Aufgrund des geringen Absorptionsvermögens müssen die untersuchten Proben jedoch relativ dick sein und eine homogene Verteilung von GR1-Zentren aufweisen. Die integrale Absorption  $A_{GR1} = \int_{ZPL} dE \mu(E)$  ist hierbei durch den Parameter  $f_{GR1} = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ meVcm}^2$  [71], der auch als Oszillatorstärke bezeichnet wird, mit der Konzentration von GR1-Zentren verbunden [72]. Dabei ist  $\mu(E)$  der Photonenenergie spezifische Absorptionskoeffizient. All-

gemein berechnet sich die Konzentration eines in Absorption optisch aktiven Defekts  $[i]$  somit durch:

$$[i] = \frac{1}{f_i} A_i. \quad (14)$$

Das GR1-Zentrum lässt sich nicht nur in Absorptionsmessungen sondern auch mittels Photolumineszenz nachweisen, da sein elektronischer Grundzustand und angeregter Zustand sich innerhalb der Bandlücke befinden. Konfokale Photolumineszenz ist hierbei sehr viel empfindlicher und so können mittels Lasermikroskopie wesentlich geringere Konzentrationen nachgewiesen werden, allerdings nur semiquantitativ. Auch lässt sich das GR1-Zentrum mittels Kathodolumineszenz nachweisen. Es lässt sich nicht direkt mittels Photostrommessungen nachweisen, da das Einfangen eines Elektrons aus dem Valenzband oder Abgeben eines Elektrons an das Leitungsband endotherme Prozesse sind [73].

Die Vakanz kommt nicht nur neutral geladen in Absorptionsmessungen oder Photolumineszenzmessungen vor. Insofern sie ein zusätzliches Elektron besitzt wird sie als ND1-Zentrum bezeichnet und hat eine charakteristische Absorption mit einer ZPL bei 394 nm bzw. 3,149 eV [67]. Das ND1-Zentrum ist nicht mittels Photolumineszenz nachweisbar, da sein angeregter Zustand sich innerhalb des Leitungsbandes befindet [74]. Seine Absorption ist viermal stärker als die der neutralen Vakanz, dem GR1-Zentrum [73]. Dies zeigt sich in der Oszillatorstärke des ND1-Zentrums mit  $f_{\text{ND1}} = 4,8 \cdot 10^{-16} \text{ meVcm}^2$  [71]. Das ND1-Zentrum lässt sich mittels Photostrommessungen nachweisen [73].

Da es im Gegensatz zum GR1-Zentrum (Spin  $S = 0$ ) den Spin  $S = 3/2$  besitzt [75], ist es mittels EPR möglich, das Vorkommen und die Konzentration unter Zuhilfenahme der  $^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung zu bestimmen [71]. In der EPR wird die negative Vakanz als S1/S2-Zentrum bezeichnet [72]. Durch Elektronen-Kern-Dopplersonanz (ENDOR) zeigt sich ebenfalls die  $T_d$ -Symmetrie [76].

Eine weitere Möglichkeit Vakanz zu untersuchen ist die Positronen-Annihilations-Spektroskopie. Hierbei wird die Lebensdauer der Positronen und die Dopplerverbreiterung der 511 keV Photonen der Annihilation bestimmt. Der Ladungszustand der Vakanz wirkt sich aufgrund der Coulombwechselwirkung mit dem Positron auf die Lebensdauer aus. Bei hohen Temperaturen sind optische Messungen nahezu unmöglich, hingegen ist die Positronen-Annihilations-Spektroskopie bei bis zu 500 °C möglich [55]. Somit lässt sich der Ladungszustand und seine temperaturabhängige Änderung über einen weiten Temperaturbereich nachweisen ohne ihn durch optische Messungen zu beeinflussen.

Ein weiterer Ladungszustand ergibt sich durch das Entfernen eines Elektrons. Der daraus resultierenden positiven Vakanz konnten jedoch bisher keine bekannten Absorptions-

und Photolumineszenz-Banden zugeordnet werden, da sie optisch wahrscheinlich nicht aktiv ist. Es wird aufgezeigt, dass eine bestimmte Borkonzentration in Typ IIb Diamanten durch die Erzeugung von Vakanzen zum Beispiel durch hochenergetische Elektronen kompensiert werden muss, um das GR1-Zentrum in diesen Diamanten nachweisen zu können [77]. Das Vorhandensein von positiv geladenen Vakanzen in borreichen Typ IIb Diamanten kann auch indirekt durch die Zunahme von GR1-Zentren unter Beleuchtung mit 0,6 eV Photonen nachgewiesen werden [42]. Dabei wird ein Elektron aus dem Valenzband durch eine positive Vakanz eingefangen und so zu einem GR1-Zentrum. Daher liegt der  $+/0$  Übergang 0,6 eV über dem Valenzband. *Optically excited deep-level-transient-spectroscopy* (ODLST) Messungen ergeben einen etwa doppelt so großen Wert von 1,25 eV für den  $+/0$  Übergang über dem Valenzband [78]. Der Übergang von  $0/-$  liegt bei 2,85 eV [43] über dem Valenzband, somit sind Photonen dieser Energie nötig um das GR1-Zentrum mit einem Elektron aus dem Valenzband in die geladene Vakanz (ND1-Zentrum) umzuladen. Dies wurde mittels Positronen-Annihilations-Spektroskopie bestimmt, denn bei Absorptions- und Photolumineszenzmessungen wird die Änderung der Ladungszustände  $+/0$  und  $0/-$  der Vakanz üblicherweise nicht beobachtet, da die starke Absorption von Bor in Typ IIb und die phononisch breite Absorption des GR1-Zentrums in andern Diamanttypen den Effekt überlagern[42].

Grundsätzlich kommen Vakanzen in allen Diamanttypen natürlich in Clustern von 2 bis 10 Vakanzen vor [55], allerdings in solch geringen Konzentration, dass sie mit optischen Methoden nicht nachweisbar sind.

### 2.6.2. Das Kohlenstoff-„Zwischengitteratom“ R2-Zentrum

Bei der Entstehung von Vakanzen durch Bestrahlung nehmen die deplatzierten Kohlenstoffatome im einfachsten Falle eine Zwischengitterposition  $I^0$  ein. Bei Diamant und den meisten einatomigen Halbleitern teilt sich das deplatzierte Gitteratom einen Gitterplatz mit einem weiteren Atom (siehe Abb. 7). Es bildet dabei die sogenannte  $\langle 001 \rangle$ -*Spilt-interstitial*-Struktur mit einer  $D_{2d}$  Symmetrie aus. Dabei sind die beiden Kohlenstoffatome durch eine  $sp^2$ -Bindung verbunden und besitzen zueinander und zur Bindungsachse senkrecht stehende p-Orbitale. Theoretische Betrachtungen zeigen auf, dass dies die stabilste Konfiguration des Zwischengitteratoms ist [64, 79]. Unter den einatomigen Halbleitern ist Diamant der einzige bei dem diese Defektstruktur nachgewiesen wurde [65, 80], da sie in den meisten Halbleitern bei Raumtemperatur nicht stabil ist. In der zugrunde liegenden Literatur wird dieser Defekt als R2-Zentrum bezeichnet, wobei R wieder für *Radiation* steht [20]. R2-Zentren werden in allen bestrahlten Diamanten beobachtet insofern die Bestrahlung Gitterschäden hervorruft [81]. Es findet sich selbst in Diamantproben deren Bestrahlung 20 Jahre zurückliegt [81]. In anderen Proben wird sogar noch eine Zunahme nach einigen Monaten beobachtet [82]. Damit ist das R2-Zentrum bei Raumtemperatur in Diamant stabil.

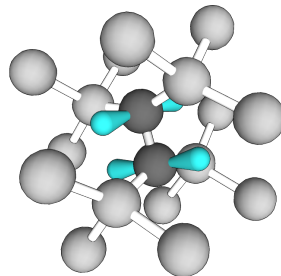


Abb. 7: Das R2-Zentrum bzw.  $\langle 001 \rangle$ -*Spilt-interstitial* besteht aus 2 Kohlenstoffatomen (Dunkelgrau) an einem Gitterplatz. Sie besitzen eine  $sp^2$ - Bindung und zueinander senkrecht stehende p-Orbitale (blau) senkrecht zur  $sp^2$ -Bindungsachse.

Das R2-Zentrum ist der prominenteste paramagnetische Defekt in Typ IIa Diamanten und wurde schon 1962 mittels EPR nachgewiesen [83]. Allerdings besitzt das R2-Zentrum im Grundzustand Spin  $S = 0$ . Ein paramagnetischer  $S = 1$  Zustand befindet sich 50 meV über dem Grundzustand. Dieser kann thermisch angeregt werden und ermöglicht so den quantitativen Nachweis mittels EPR [81]. Im Besonderen zeigt sich eine Verbreiterung der EPR-Linie aufgrund der in der Nähe befindlichen Vakanzen deren Ausdehnung zu einer Gitter-

verspannung führt [81]. Umgekehrt bewirkt auch das R2-Zentrum eine Verbreiterung des optischen Übergangs des GR1-Zentrums zu höheren Energien. Diese Verbreiterung verringert sich beim Ausheilen und Verschwinden des R2-Defektes, dessen Mobilität schon bei geringeren Temperaturen als die des GR1-Zentrums einsetzt [81]. Diese wird im Kapitel Unterabschnitt 2.7 diskutiert.

Optisch lässt sich das R2-Zentrum nur mittels Absorptionsspektroskopie nachweisen, da ihm bisher keine Fluoreszenz zugeordnet werden konnte [65, 80]. Es besitzt Absorptionslinien mit einer ZPL bei 1,684 eV und eine lokale Vibrationsmode (LVM) bei 1,859 eV bzw. 736 nm 667 nm [65, 81]. Insofern  $^{13}\text{C}$ -Isotope beteiligt sind kommt es zu einer Verschiebung für die 1,684 eV um 1,7 meV zu 1,686 eV und für 1,859 eV um 5,35 meV zu 1,854 eV [65].

Die mittels EPR kalibrierte Oszillatorstärke ist  $f_{\text{R2 } 1895\text{meV}} = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ meVcm}^2$  bei 77 K und damit deutlich schwächer als die der Vakanz in ihren unterschiedlichen Ladungszuständen [81]. Die Konzentration lässt sich somit auch mittels Absorptionsspektroskopie bestimmen.

Dem R2-Zentrum wird der neutrale Ladungszustand zugeordnet. Es kann aus theoretischen Betrachtungen heraus aber auch einfach negativ, einfach positiv und zweifach positiv geladen sein [64]. Die ionisierten Ladungszustände konnten jedoch bisher nicht nachgewiesen werden. Es gibt hinsichtlich der Erzeugungsrate und der Bestrahlungstemperatur große Unterschiede. So wird unterhalb von 77 K annähernd die gleiche Konzentration von R2-Zentren und Vakanz ( $[\text{GR1}] + [\text{ND1}]$ ) durch hochenergetische Elektronen in Typ IIa Diamanten erzeugt [84]. Bei Raumtemperatur durchgeführte Bestrahlungen ergeben unter sonst gleichen Bedingungen die gleiche Konzentration von Vakanz aber nur ein Zehntel der R2-Konzentration [81]. Diese Besonderheit wird im Unterabschnitt 2.7 noch einmal diskutiert. Es wird aber von einem einfach negativ geladenem Zwischengitteratom  $\text{I}^*$  mit  $T_d$ -Symmetrie ausgegangen. Dessen Mobilität ist schon bei Raumtemperatur während der Bestrahlung größer als die des R2-Zentrums um so den massiven Verlust zu erklären [85]. Allerdings gibt es keinen spektroskopischen Nachweis für diese Zwischengitterkonfiguration.

Der positive Ladungszustand  $\text{I}^+$  wird, wie bereits angedeutet, nur indirekt angenommen da sich in Typ IIb Diamanten mit einer hohen Borkonzentration ( $\text{B}^- \cdot \text{I}^+$ )-Komplexe mit einer Absorptionslinie bei 0,552 eV bzw. 2246 nm bilden [42]. Auch dem positiven Ladungszustand wird eine erhöhte Mobilität und entsprechende Instabilität bei Raumtemperatur zugewiesen, da sich der Borkomplex bereits direkt nach der Bestrahlung nachweisen lässt.

### 2.6.3. Frenkel-Paar (I-V)

Wenn die Vakanz und das deplatzierte Zwischengitteratom bzw. GR1-, ND1- und R2-Zentrum nächste Nachbarn sind wird der resultierende Defekt als Frenkel-Paar bezeichnet. Dieser Defekt ist im Allgemeinen eher instabil und rekombiniert zu großen Teilen direkt während der Bestrahlung mit energetischen Teilchen, intensiven Lasern und  $\gamma$ -Strahlung bei Raumtemperatur. Durch die Ausbildung von  $sp^2$ -,  $sp^3$ - und  $\pi$ -Bindungen des Kohlenstoffatoms kommt es zu dieser starken Rekombination [44, 86]. Eine Ausheilung während der Bestrahlung resultiert aus der hohe Mobilität von Zwischengitteratom die als  $I^*$  mit  $T_d$ -Symmetrie nicht die stabile  $\langle 001 \rangle$ -*split-interstitial*-Struktur des R2-Zentrums bilden [85]. Dies zeigt sich am Beispiel der Bildungsrate von R2- und GR1- bzw. ND1-Zentren, welche im einfachen Sinne als ein unendlich weit getrenntes Frenkel-Paar verstanden werden kann (siehe Unterunterabschnitt 2.7.2).

Bei der Zuweisung bekannter Defektzentren und Identifikation von Frenkel-Paaren wurden solche berücksichtigt, deren Ausheilungsverhalten mit dem des R2-Zentrums vergleichbar ist. Die Ausheilung des R2-Zentrums und seine damit verbundene Mobilität setzt schon bei 427 °C ein verglichen zu der Mobilität der Vakanz bei rund 600 °C (siehe Unterunterabschnitt 2.7.3) [81]. Es kommen die sogenannten W11- bis W14-EPR-Zentren mit  $S = 3/2$  in Frage, die sich im vergleichbaren Temperaturbereich ineinander umwandeln und schließlich ausheilen [44]. Sie kommen in unterschiedlichen Konfigurationen vor. So besitzt das W11-Zentrum  $C_1$ - oder  $C_S$ -Symmetrie [86]. Das W13-Zentrum besitzt die  $C_{1h}$ -Symmetrie [86].

Da das R2-Zentrum im Grundzustand keinen Spin besitzt und das ND1-Zentrum den Spin  $S = 3/2$  aufweist, besteht das stabile Frenkel-Paar mit ebenfalls Spin  $S = 3/2$  aus einem neutralen  $\langle 001 \rangle$ -*split-interstitial* dem R2-Zentrum und dem ND1-Zentrum der negativ geladenen Vakanz [44].

Die zugeordneten W11- bis W14-Zentren kommen hauptsächlich in stickstoffhaltigen Diamanten vom Typ Ib vor, in denen sich vorwiegend negativ geladene Vakanz (ND1-Zentren) durch Bestrahlung bilden. Es wird beobachtet, dass die Konzentration des P1-Zentrums, also dem nicht ionisierten Stickstoffdonator, durch Bestrahlung in größerem Maße verringert wird als es durch die entstandene ND1-Konzentration zu erwarten wäre. Dies lässt sich auf die Bildung von W11-bis W14-Zentren zurückführen da sie als Akzeptoren energetisch unterhalb des Stickstoffdonatorniveaus das überzählige Elektron des Stickstoffdonator einfangen [44]. Die theoretische Übergangsenergie des Akzeptorniveaus  $-/0$  beträgt 2,4 eV über dem Valenzband und ist vergleichbar mit  $-/0$  der Vakanz [44] (siehe Unterabschnitt 2.5). Beim thermischen Ausheilen über 400 °C verschwinden die W11 und

W13 fast vollständig und es kommt zu einer Zunahme von P1-Zentren, welche erst mit der Ausheilung der ND1-Zentren oberhalb von 600 °C erwartet wird. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Konzentration von R2- und ND1-Zentren ebenfalls deutlich zu, was neben der erwähnten Rekombination oder Ausheilung die thermisch aktivierte Dissoziation der W11-bis W14-Zentren und somit den zugeordneten negativen Frenkel-Paaren aufzeigt. Es ergibt sich eine Zunahme von ND1 und R2 um den Faktor 4 verglichen mit dem Verlust von W11-W14 um den Faktor 14 [44] (siehe Unterunterabschnitt 2.7.3).

Um eine homogene Verteilung von dicht beieinander liegenden Vakanz und Zwischengitteratome (Frenkel-Paare) zu erzeugen kann der Diamant durch  $\gamma$ -Bestrahlung geschädigt werden. Bei  $\gamma$ -Bestrahlung mittels  $^{60}\text{Co}$  mit Photonenenergie von 1,17 MeV und 1,33 MeV werden durch Compton-Streuung Elektronen mit Energien von 0,5 MeV im durchstrahlten Probenvolumen freigesetzt [86]. Da Elektronen mit Energien von 0,2 MeV nötig sind um ein Kohlenstoffatom aus dem Gitterplatz zu deplatzen, erzeugt die  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -Bestrahlung sehr dicht beieinander liegende Vakanz und Zwischengitteratome, im wesentlichen also Frenkel-Paare [13]. Dem entsprechend werden kaum ND1- und R2-Zentren beobachtet und stattdessen W11- und W13-Zentren. Nach thermischer Behandlung entstehen dann wieder ND1- und R2-Zentren mit dem Verschwinden der negativ geladenen Frenkel-Paare bei rund 400 °C.

Den W11- und W13-EPR-Zentren werden optische Übergänge in Absorption bei 2,367 eV und 2,535 eV bzw 523,8 nm und 489,9 nm zugeordnet, da das Vorkommen dieser Absorptionsbanden und deren Ausheilung das gleiche Temperaturverhalten zeigt [44, 86]. Die negativ geladenen Frenkel-Paare weisen keine bekannte Photolumineszenz auf.

Ein weiterer Hinweis auf den negativen Ladungszustand von stabilen Frenkel-Paaren findet sich bei der Positronen-Annihilations-Spektroskopie. Es wird hierbei eine größere Konzentration an ND1-Zentren als bei den korrespondierenden optischen Absorptionmessungen bestimmt [87]. Die zu erwartende Wechselwirkung der Positronen mit den negativ geladenen Frenkel-Paaren ist mit denen des ND1-Zentrums vergleichbar und kann diese Diskrepanz in der Konzentration mit der Anwesenheit von W11- bis W14-Zentren erklären [86]. In hochreinen Diamanten wird ebenfalls ein neutral geladenes Frenkel-Paar mit der Konfiguration ( $\text{I}^0\text{-V}^0$ ) erwartet. Dessen Konzentration wird jedoch viel geringer eingeschätzt. Es kommen die bekannten paramagnetischen A1-, A2- und A3-Zentren mit Spin  $S = 1$  in Frage [44]. Sie werden in Typ Ia und Typ IIa unter Abwesenheit von W11-W14 beobachtet. Allerdings ist deren Ausheilungsverhalten bisher nicht gut untersucht [44]. Es ähnelt jedoch dem von W11- bis W14-Zentren. Allgemein steht die Zuweisung der A1-A2- A3-EPR-Zentren als Frenkel-Paar bisher aus. Es ist viel mehr zu erwarten, dass neu-

tral geladene Frenkel-Paare ( $I^0-V^0$ ) sehr instabil sind und zu großen Teilen schon während der Bestrahlung mit energetischen Teilchen rekombinieren. Diese Annahme stützt sich auf die höhere Bildungsrate von Vakanzan in Typ Ib verglichen mit Typ Iia Diamanten (siehe Unterunterabschnitt 2.7.1).

### 2.6.4. Vakanzaggregate

Insofern das Frenkel-Paar dissoziiert oder die Vakanz nicht mit einem Zwischengitteratom rekombiniert, können oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  die mobilen Vakanzan durch andere Defekte wie dem P1-Zentrum eingefangen werden und bilden so zum Beispiel das NV-Zentrum. Die Vakanzan können aber auch zu Doppelvakanzen aggregieren [88]. Bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  werden noch größere paramagnetische Aggregate beobachtet, die in der EPR Spin  $S = 1$ -Zentren genannt werden. Sie werden als R5-Zentrum mit 3 Vakanzan, O1-Zentrum mit 4 Vakanzan, R6-Zentrum mit 5 Vakanzan, R10-Zentrum mit 6 Vakanzan, R11-Zentrum mit 7 Vakanzan und KUL11-Zentrum mit 8 Vakanzan bezeichnet. Die resultierenden Aggregate werden ungeladenen Vakanzketten mit  $\langle 110 \rangle$ -Ausrichtung zugeschrieben [88–90]. Ihre Konzentration nimmt mit zunehmender Anzahl an Vakanzbausteinen ab [88]. Daher scheint es keine bevorzugte Aggregatgröße zu geben. Oberhalb von  $1150^\circ\text{C}$  können diese Defekte noch größere, stabilere Aggregate bilden. Die entstehenden paramagnetischen Vakanzcluster werden als R7-Zentrum mit 9 Vakanzan, R7a-Zentrum mit 11 Vakanzan und R8-Zentrum mit 13 Vakanzan identifiziert. Sie können geschlossene Ringstrukturen aufweisen [88]. Es finden sich auch noch größere Vakanzaggregate bei denen die genaue Anzahl der Vakanzan jedoch schwierig zu bestimmen ist. Sie werden als R10a-, R12-, KUL13-, KUL14- und KUL15-Zentren bezeichnet [88]. Diese paramagnetischen Vakanzanaggregate werden hauptsächlich in Typ Iia und Typ Iib Diamanten beobachtet [42, 88, 91].

Die ungeladenen Doppelvakananz ist in der EPR als paramagnetisches Zentrum mit der Bezeichnung R4/W6-Zentrum bekannt [92]. Es besitzt den Spin  $S = 1$  und wird nach der Bestrahlung mit energetischen Teilchen und der thermischen Behandlung oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  in Typ Iia und Typ Iib Diamanten beobachtet. Die einsetzende Mobilität von Vakanzan oberhalb dieser Temperatur ist demnach mit der Bildung von R4/W6-Zentrum korreliert (siehe Unterunterabschnitt 2.7.4). Diese können aber auch durch Bestrahlung bei tiefen Temperaturen ( $80\text{ K}$ ) in geringer Konzentration entstehen [91]. Bei der Entfernung zweier benachbarter Kohlenstoffatome ergibt sich für die resultierende Doppelvakananz die  $D_{3d}$  Symmetrie. Untersuchungen zeigen jedoch die geringere Symmetrie  $C_{2h}$  für das R4/W6-Zentrum [91]. Der Jahn-Teller-Effekt reicht nicht aus um dies zu erklären. Viel mehr ist die



Möglichkeit der  $sp^3$ -Hybridisierung von Kohlenstoffatomen die Ursache für die Verringerung der Symmetrie und die damit einhergehende Gitterverzerrung [92]. Daher sind ähnlich wie bei der isolierten Vakanz die umliegenden 6 Kohlenstoffatome des R4/W6-Zentrums um  $0,17 \text{ \AA}$ , unter einer vereinfachten Annahme der  $D_{3d}$  Symmetrie, von der Vakanz weg verschoben [92].

Das R4/W6-Zentrum wird nach thermischer Behandlung nicht in Typ I Diamanten beobachtet [91]. Es wird davon ausgegangen, dass die Vakanz weniger aggregieren und stattdessen von den vorkommenden Stickstoffverunreinigungen in diesen Diamanttypen, dem P1-Zentrum, A- und B-Aggregaten, eingefangen werden und so die bekannten vakanzkorrelierten Defekte, wie unter anderem das NV-Zentrum, H3-Zentrum und  $N_3V$ -Zentrum, bilden [91].

Die Doppelvakanz lässt sich mittels Positronenannihilation untersuchen. Mit dem Ausheilen der Einzelvakanz und der Zunahme der TH5-Absorption nimmt auch die Positroniumlebensdauer zu. Bei der Bestrahlung mit Photonen mit  $1,7 \text{ eV}$  kommt es zu einer Verringerung der Lebensdauer, da die Doppelvakanz dann einen einfach negativen Ladungszustand einnimmt [93]. Die Übergangsenergie  $0^-$  liegt als Akzeptorniveau daher  $1,7 \text{ eV}$  über dem Valenzband [93]. Theoretische Betrachtungen ergeben für die möglichen Ladungszustände  $(V-V)^+$ ,  $(V-V)^-$  und  $(V-V)^{-2}$  Übergangsenergien für  $0^+$  von  $1,1 \text{ eV}$ , für  $0^-$  von  $2,4 \text{ eV}$  bis  $2,3 \text{ eV}$  und für  $-2^-$  ergibt sich  $3,2 \text{ eV}$  über dem Valenzband [45].

Der paramagnetische W29-Defekt mit Spin  $S=3/2$  wird der einfach negativ geladenen Doppelvakanz in Typ I zugeschrieben [94, 95]. Die neutral geladene Doppelvakanz (R4/W6-Zentrum) ist optisch aktiv und lässt sich in Absorption mit einer ZPL bei  $488 \text{ nm}$  bzw.  $2,54 \text{ eV}$  in Typ IIa nachweisen [34]. In Diamanten von Typ I wird diese Absorption nicht beobachtet. In der Absorptionsspektroskopie wird sie als TH5a-Zentrum bezeichnet. Es finden sich neben der TH5a-Absorption noch weitere Absorptionen, bezeichnet als M1-Zentrum (ZPL=  $508 \text{ nm}$  bzw.  $2,440 \text{ eV}$ ) und M2-Zentrum (ZPL= $507,1 \text{ nm}$  bzw.  $2,445 \text{ eV}$ ) in Typ IIa und Typ IIb Diamanten. Diese werden ebenfalls der neutralen Doppelvakanz zugeschrieben [96]. Der neutralen Doppelvakanz ist nach bisherigem Wissensstand keine eindeutige Photolumineszenz zugeordnet. In der Literatur finden sich Hinweise auf eine mögliche Lumineszenz mit einer ZPL bei  $733 \text{ nm}$  bzw.  $1,69 \text{ eV}$  [97]. Oberhalb von  $800 \text{ °C}$  ist die TH5-Absorption deutlich verringert. Die M1- und M2-Absorptionen nehmen im Gegensatz dazu erst oberhalb von  $1000 \text{ °C}$  ab [42]. Die Doppelvakanz werden somit mobil und heilen in Typ IIa und Typ IIb Diamanten aus oder bilden größere Aggregate.

### 2.6.5. Substitutioneller, vereinzelter Stickstoff im Diamanten

Stickstoff ist die häufigste Verunreinigung und bestimmt im Wesentlichen neben Bor die Typisierung von Diamanten (siehe Unterabschnitt 2.4). Es kommt in der Natur in ähnlicher Häufigkeit wie Kohlenstoff vor, daher findet es sich in den meisten natürlichen Diamanten. Auch in der künstlichen Diamantherstellung sowohl im CVD- als auch HPHT-Prozess ist es nur unter großem Aufwand möglich den Stickstoffgehalt bis zur Nachweisbarkeitsgrenzen zu reduzieren.

Da Stickstoff im Periodensystem in der 5 Hauptgruppe zu finden ist, besitzt es ein Außenelektron mehr als Kohlenstoff. Es kann somit als Donator im Diamanten wirken. Das nicht ionisierte substitutionelle Stickstoffdonatoratom  $N_S^0$  besitzt  $C_{3v}$ -Symmetrie [98]. Diese Symmetrie begründet sich durch die Bindungsverhältnisse. So bildet das Stickstoffatom im Diamanten im Gegensatz zum Kohlenstoffatom nur drei der vier möglichen kovalenten Bindungen zu seinen Nachbaratomen aus. Diese sind, aus theoretischen Simulationen heraus, verglichen mit der Bindungslänge der Kohlenstoffatome im reinem Diamant mit  $1,5 \text{ \AA}$ , mit  $1,46 \text{ \AA}$  etwas kürzer [99]. Die vierte Bindung ist stark gedehnt bzw. nicht gebunden, da das Stickstoffatom ein vollbesetztes nicht bindendes Orbital mit einem freien Elektronenpaar ausbildet, welches im englischsprachigen auch als *lone pair orbital* bezeichnet wird [99]. Diesem nicht bindenden Orbital gegenüber befindet sich das offene  $sp^3$ -Hybridorbital des ungebundenem Kohlenstoffatoms [31]. Die Struktur und Bindungsverhältnisse von  $N_S^0$  sind in Abb. 8a schematisch dargestellt. Der Abstand zwischen Stickstoff und dem nicht ge-

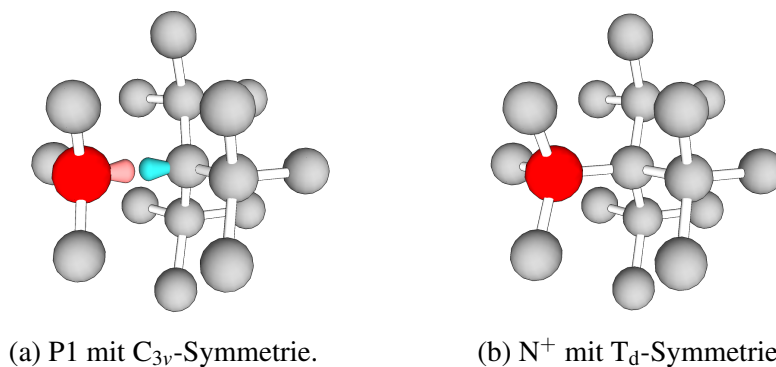


Abb. 8: P1-Zentrum im Diamantgitter (a), mit Kohlenstoffatomen (dunkelgrau) und dem Stickstoffatom (rot) mit dem nichtbindenden Orbital (rot) und dem offenen  $sp^3$  Hybridorbital des benachbarten Kohlenstoffatoms (blau). (b)  $N^+$  ionisiertes P1-Zentrum mit kovalenten Bindungen des Stickstoffatoms (rot) zu den vier nächsten Kohlenstoffatomen.

bundenen Kohlenstoffatom beträgt etwa  $2,04 \text{ \AA}$ , ist also 33% länger als die Bindungslänge der Kohlenstoffatome [99]. Das nicht bindende Orbital des Stickstoffatoms besitzt keinen

Spin da die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin besitzen. Das  $sp^3$ -Hybridorbital des ungebundenen Kohlenstoffatoms besitzt den Spin  $S = 1/2$ . Daher ist das  $N_S^0$  ein paramagnetisches Zentrum und wird in der EPR als P1-Zentrum bezeichnet. Dieses besitzt die  $C_{3v}$ -Symmetrie [98]. Die mikroskopische Struktur wurde schon 1959 vorgeschlagen [100]. Oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  beginnt das P1-Zentrum seine Orientierung mit der nichtbindenden Achse zu variieren. Ab  $900^\circ\text{C}$  ist es vollständig delokalisiert und es ergibt sich ein mittlerer Abstand zu allen vier benachbarten Kohlenstoffatomen [31]. Die nötige Aktivierungsenergie für diesen Sprungmechanismus bestimmt sich zu  $0,7\text{ eV}$  [98, 101]

Das Donatorniveau bzw. die Übergangsenergie  $0/+$  liegen bei  $E_D=1,7\text{ eV}$  unterhalb des Leitungsbandes [41]. Diese Energie entspricht der thermischen Anregung für die Leitfähigkeit ohne photonische Anregung [41]

Bei Photostrommessungen ergibt sich eine Photoionisationsenergie von  $2,2\text{ eV}$  unter dem Leitungsband [102]. Der Unterschied zwischen thermischer und optischer Ionisation begründet sich durch den Jahn-Teller-Effekt [31]. Aber auch durch die Änderung der Bindungsverhältnisse [103] von  $N_S^0$  und  $N_S^+$ .

Insofern das P1-Zentrum sein überzähliges Elektron abgibt ändern sich die Bindungsverhältnisse, da das nicht bindende Orbital nun nicht mehr vollbesetzt ist. Das resultierende  $N_S^+$  hat im Gegensatz zu  $N_S^0$  mit  $C_{3v}$ -Symmetrie vier identische Bindungen zu den umliegenden Kohlenstoffatomen mit  $T_d$  Symmetrie, siehe Abb. 8b [31]. Das  $N_S^+$  besitzt den Spin  $S = 0$  und ist daher kein paramagnetisches Zentrum, was es für EPR-Untersuchungen unzugänglich macht [31].

Das  $N_S$  kommt neben dem neutralen und positiven Ladungszustand auch negativ geladen vor ( $N_S^-$ ) [31]. Das zugehörige Akzeptor-Niveau  $0/-$  befindet sich  $1,1\text{ eV}$  unterhalb des Leitungsbandes [103].

Da das Diamantkohlenstoffgitter Inversionssymmetrie besitzt sind Ein-Phononen Infrarotabsorptionen verboten. Wenn jedoch Punktdefekte wie beispielsweise das substitutionelle Stickstoffatom  $N_S^0$  mit  $C_{3v}$  vorhanden sind, kommt es zu lokalen Ein-Phononen Absorptionen. Die beobachteten Absorptionslinien sind charakteristisch für die verschiedenen Punktdefekte. Ihre Intensität ist proportional zur Konzentration. Absorptionslinien mit geringerer Energie bzw. kleineren Wellenzahlen als der Grenzfrequenz von reinem Diamant mit  $1332\text{ cm}^{-1}$  sind stark verbreitert durch die Beteiligung von erlaubten Phononen. Hingegen sind Absorptionslinien mit größeren Energien bzw. Wellenzahlen oft sehr schmal. Sie werden den lokalisierten Schwingungsmoden der Punktdefekte zugeordnet.

In der IR-Absorptionsspektroskopie wird das  $N_S^0$  als C-Zentrum bezeichnet. Es besitzt Schwingungsmoden mit einer breiten Absorptionslinie mit dem Maximum bei  $1130\text{ cm}^{-1}$

und lokalisierte Moden mit einer scharfen Linie bei  $1344\text{ cm}^{-1}$  [31]. Aus der Intensität der  $1130\text{ cm}^{-1}$  Absorption lässt sich unter zur Hilfenahme des Proportionalitätsfaktors  $25\text{ ppm/cm}$  die Konzentration von C-Zentren nach Gleichung 15 bestimmen [23].

$$[N^0](\text{ppm}) = 25\mu_{1130}(\text{cm}^{-1}) \quad (15)$$

Hierbei meint  $\mu_{1130}(\text{cm}^{-1})$  die Intensität der Absorption der bei  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Da diese Absorption typischerweise sehr breit ist, eignet sich die Intensität der zwar etwas schwächeren, jedoch wesentlich schmaleren Absorption der lokalisierten Schwingungsmode bei  $1344\text{ cm}^{-1}$  besser zu Konzentrationsbestimmung. Es ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Intensität und der Konzentration von  $37,5\text{ ppm/cm}$  [104].

$$[N^0](\text{ppm}) = 37,5\mu_{1344}(\text{cm}^{-1}) \quad (16)$$

Eben so wie das C-Zentrum besitzt auch das ionisierte Stickstoff  $N^+$  Absorptionslinien bei  $1332\text{ cm}^{-1}$ ,  $1115\text{ cm}^{-1}$ ,  $1046\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  [104]. Die Konzentration von  $N^+$  ergibt sich durch die Proportionalität von  $5,5\text{ ppm/cm}$  mit der Intensität der Absorptionslinie hervorgerufen durch die lokale Schwingungsmode bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  [104]. Da viele Defekte wie Vakanzen, Vakanzaggregate, substitutionelles Bor, das NV-Zentrum oder andere Leuchtzentren elektronische Zustände oft sehr tief unter dem Leitungsband in der Bandlücke ausbilden, wirken sie als Akzeptoren im Diamant und können so die Elektronen von Donatoren wie beispielsweise dem Stickstoff einfangen. Daher kann die Konzentration von  $[N_S^+]$  die von  $[N_S^0]$  bei optischen Anregung oder bei Temperaturen oberhalb von  $550^\circ\text{C}$  stark überschreiten, insofern viele dieser angeführten Akzeptoren vorliegen [31]. Auch für den negativen Ladungszustand  $N_S^-$  sind Absorptionen wie die  $1349\text{ cm}^{-1}$  Linie bekannt [105].

### 2.6.6. Stickstofffehlstellenzentrum NV

Stickstoff kann durch Implantation oder im Diamantwachstumsprozess als einzelne P1-Zentren im Diamant vorliegen. Wenn das P1-Zentrum durch Stickstoffimplantation in den Diamanten eingebracht wurde gibt es je nach Implantationsenergie eine Vielzahl an Gitterdefekten. Unter anderem auch einzelne Vakanzen. Diese werden oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  mobil und können so durch das P1-Zentrum eingefangen werden. Das resultierende Leuchtzentrum ist das am meisten studierte Farbzentrum im Diamanten, das NV-Zentrum, siehe Abb. 9. Seine Popularität und besonderen Eigenschaften zeigen sich jedoch erst insofern es

ein zusätzliches Elektron aufnimmt und so zum  $NV^-$ -Zentrum wird. Dann hat es das Potenzial zur Anwendung in der Quanteninformatik als Qubit, Quantenkommunikation und als Sensor in der Magnetometrie und der Thermometrie [31, 106, 107].

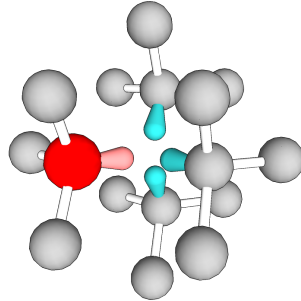


Abb. 9: NV-Zentrum im Diamantgitter mit Kohlenstoffatomen (dunkelgrau) und dem Stickstoffatom(rot)

Beim CVD-Diamantwachstum können sich neben den P1-Zentrum auch andere komplexere Defektzentren bilden. So werden auch direkt NV-Zentren während des Wachstums gebildet. Da im CVD-Prozess sehr viel atomarer Wasserstoff beteiligt ist bilden sich neben dem NV-Zentrum auch NV-Wasserstoff-Komplexe wie das NVH-Zentrum [108]. Der negative Ladungszustand des NVH-Zentrum ist EPR aktiv und hat den Spin  $S = 1/2$ . Es besitzt  $C_{3v}$  Symmetrie, wobei das Wasserstoffatom zwischen den drei Kohlenstoffradikalen der Vakanz wechselt [109]. Es zeigt sich bei der theoretischen Betrachtung des CVD-Wachstumsprozess das Verhältnis der Konzentrationen von  $[N_s]/[NV]=1 \cdot 10^7$  und  $[N_s]/[NVH]=1 \cdot 10^4$  [110].

Die Vermutung, dass das NV-Zentrum aus einem substitutionellen Stickstoffatom und einer Vakanz besteht wurde erst mals 1965 von L. du Preez in seiner Dissertation geäußert. Schließlich wurde diese Vermutung 1976, bei der Untersuchung bestrahlter und thermisch behandelte Typ Ib Diamanten bestätigt [111]. Begründet wurde dies mit dem thermischen Ausheilungsverhalten von den bekannten GR1-, ND1-Zentren, der Anwesenheit von substitutionellem Stickstoff und einer bis dato nicht eindeutig zugewiesener Absorption mit einer ZPL bei 1,945 eV bzw. 637 nm. Dabei halbierte sich die Vakanzkonzentration zwischen 600 °C und 750 °C und die Intensität der 1,945 eV Absorptionslinie verdoppelte sich. Ein weiteres Argument lag im druckabhängigem Verhalten der 1,945 eV ZPL, die trigonale Symmetrie aufgezeigt [111]. Zwei Jahre später 1978 konnte dem NV-Zentrum mit der 1,945 eV ZPL der Spin  $S = 1$  zugeordnet werden, da die Konzentration des bekannten paramagnetischen W15-EPR-Zentrum in bestrahlten Typ Ib Diamant in gleicher Weise

bei thermischer Behandlung zunahm [112]. Das W15-Zentrum hat ebenso wie das NV-Zentrum die trigonale  $C_{3v}$ -Symmetrie [112, 113]. Demnach wird das  $NV^-$ -Zentrum in der EPR als W15-Zentrum bezeichnet.

Die erste Messung eines einzelnen NV-Zentrums gelang schließlich fast 20 Jahre später 1997 mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie und optisch detektierter Magnetresonanz (ODMR) [2].

Das NV-Zentrum kommt in verschiedenen Ladungszuständen  $NV^+$ ,  $NV^0$  und  $NV^-$  vor [53, 114, 115]. Der Ladungszustand ist im Wesentlichen durch die nähere Umgebung und die Anwesenheit von Donatoren oder Akzeptoren bestimmt (siehe Unterabschnitt 2.5) [48]. Er kann direkt durch die Beeinflussung des Fermi-niveaus innerhalb von Diodenstrukturen oder durch elektrische Felder zwischen in Diamant vergrabenen Graphit- oder Borleiterbahnen beeinflusst werden [114, 116, 117]. Auch die Oberflächenterminierung beeinflusst das Fermi-niveau oberflächennah und damit die sich dort befindlichen NV-Zentren in ihrem Ladungszustand [53]. Die Übergangsenergie des NV-Zentrums als Akzeptor innerhalb der Bandlücke 0/- beträgt rund 2,8 eV über dem Valenzband [45, 46]. Damit liegt es energetisch unter dem Donator-niveau vom P1-Zentrum. Der  $NV^-$ -Ladungszustand ist in Anwesenheit von mehr als 100 ppb substitutionellem Stickstoff dominant, insofern die Konzentration weiterer Akzeptoren vernachlässigt werden kann und die NV-Konzentration kleiner ist [31, 46]. Das Akzeptorniveau des +/0 Übergang befindet sich zwischen 0,8 eV und 1,5 eV in der Bandlücke über dem Valenzband [45–47].

Sowohl das  $NV^0$ -Zentrum als auch das  $NV^-$ -Zentrum sind Farbzentren und in Absorption wie auch in Photolumineszenz aktiv, da sich die jeweiligen Grundzustände wie auch die angeregten Zustände innerhalb der Bandlücke befinden. Das  $NV^-$ -Zentrum hat in Absorption und Emission eine ZPL bei 1,945 eV bzw. 637 nm. Dies entspricht der direkten elektronischen Anregung zwischen dem Spin-Triplett-Grundzustandes  $^3A_2$  und dem angeregtem Spin-Triplett  $^3E$  Zustand [118].

Die große Stokes-Verschiebung von 0,45 eV des  $NV^-$ -Zentrums spiegelt sich in der spektral breiten Phononenseitenbande wider [113]. Da die ZPL nur rund 3% der Fluoreszenz bzw. Absorption ausmacht ergibt sich ein Debye-Waller Faktor von 0,03 [113]. Für Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur von Diamant  $T_D = 2246$  K [119] ist der Debye-Waller Faktor temperaturabhängig und somit kann die spektrale Photolumineszenz des  $NV^-$ -Zentrums für die Thermometrie genutzt werden [107].

In der Asymmetrie der Phononenseitenbande in Absorption zu kleinen Wellenlängen und in der Photolumineszenz zu größeren Wellenlängen zeigt sich der dynamische Jahn-Teller-Effekt des  $NV^-$  Zentrums [120, 121]. Eine weitere IR-Photolumineszenz mit einer ZPL

bei 1042 nm bzw. 1,190 eV wird dem Übergang zwischen Spin-Singletzuständen  $^1E$  und  $^1A_1$  des  $NV^-$ -Zentrums zugeschrieben [121, 122].

Wie es bei den meisten Farbzentren der Fall ist lässt sich auch die  $NV^-$ -Zentrum Konzentration mittels Absorptionsspektroskopie bestimmen. Dabei ist die integrale Absorption der 1,945 eV ZPL proportional zur  $NV^-$ -Konzentration. Der Proportionalitätsfaktor ist die Oszillatorstärke  $f_{NV^-} = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ meVcm}^2$  [123]. Mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie lassen sich sehr viel kleinere lokale Konzentrationen durch die optische Auflösung einzelner NV-Zentren messen. Dabei werden zunächst der Einzel-Photonenemitter-Charakter eines NVs mittels der Photonen-Autokorrelation bestimmt. Danach wird die Intensität der Einzelphotonequelle mit der eines Ensembles und so die NV-Konzentration aus den Intensitätsverhältnissen abgeleitet [124]. Der spektrale Fingerabdruck des  $NV^0$ -Zentrum besteht aus einer ZPL bei 575 nm bzw. 2,156 eV und ebenfalls einer breiten Phononenseitenbande [121]. Der direkte elektronische Übergang zwischen dem  $^2E$  Grundzustand und dem angeregten  $^2A$  ergibt die ZPL. Dem  $NV^+$  konnte bisher kein bekannter optischer Übergang zugeordnet werden [31].

Das  $NV^-$ -Zentrum (W15-Zentrum) hat wie bereits erwähnt den Spin  $S = 1$ , dem  $NV^0$ -Zentrum wird der Spin  $S = 1/2$  zugeordnet und das  $NV^+$ -Zentrum hat den Spin  $S = 0$  [53, 114, 115]. Der Spin  $S = 1/2$  des  $NV^0$   $^2E$  Grundzustandes kann nicht in der ZPL druckabhängigen Aufspaltung oder bei EPR-Messungen nachgewiesen werden. Grund hierfür ist der dynamische Jahn-Teller-Effekt [115].

Die Besonderheit des  $NV^-$ -Zentrum liegt in der Fluoreszenzintensität, die sich je nach Spinzustand ändert und das nicht nur bei tiefen sondern auch bei Raumtemperatur [125]. Mittels intensiver Laser Bestrahlung wird der  $m_s=0$  Zustand annähernd zu 100% bevölkert. Dies wird als optisches Pumpen oder Spin-Polarisation bezeichnet und ist somit die Präparation dieses Zustandes. Daraus ergibt sich die maximale Fluoreszenz, die diesen Spinzustand repräsentiert. Der Spin-Triplett-Grundzustands  $^3A_2$  besitzt in der EPR eine Null-Feld-Magnetresonanz bei 2,88 GHz [112]. Wenn diese Mikrowellenfrequenz im ODMR-Experiment eingestrahlt wird, ändert sich die Besetzung des  $m_s=0$  Grundzustandes zu Gunsten des  $m_s=\pm 1$ - Grundzustandes [113]. Die Fluoreszenz ist nun 30% geringer. Der  $m_s$  abhängige Fluoreszenzunterschied wird als ODMR-Kontrast bezeichnet [113]. Es findet sich in der ODMR eine weitere Null-Feld-Aufspaltung bei 1,42 GHz. Diese ist der Spin-Triplett des angeregten  $^3E$  Zustand analog zum  $^3A_2$  Grundzustand [126]. Im Gegensatz zur EPR kann somit mittels ODMR der Spinzustand einzelner  $NV^-$ -Zentren gemessen und präpariert werden. Diese Eigenschaften von Leuchtzentren sind sehr selten. Die geringere Intensität der Fluoreszenz der  $m_s=\pm 1$  Präparation ergibt sich durch den strahlungslo-

sen Übergang über einen Singulett-Zustand. Die *Spin-orbit* Wechselwirkungen verbinden den Triplett mit dem Singulett. Der Übergang ist mit einer Änderung des Spins verbunden und äußert sich wie beschrieben in der Fluoreszenzintensität.

Durch ein zusätzliches externes Magnetfeld spaltet der Zeeman-Effekt die entarteten  $m_s = \pm 1$  abhängig von der Magnetfeldstärke auf und die Mikrowellenfrequenz verschiebt sich für  $m_s = \pm 1$  zu  $2,88 \text{ GHz} \pm \nu$  [127]. Die Zeemanaufspaltung ist neben dem Betrag auch von der Richtung des Magnetfeldes zur NV-Achse bzw. der Magnetfeldprojektion auf die NV-Achse bestimmt. Dies liegt an der  $C_{3V}$ -Symmetrie des NV-Zentrums [127]

Neben der ODMR lässt sich der Spinzustand auch bei Photostrommessungen mittels *Photoelectric Detection Magnetic Resonances* PDMR bestimmen.

Der präparierte Spinzustand besitzt lange Kohärenzzeiten von bis zu  $600 \mu\text{s}$  unter Anwesenheit einer natürlichen  $^{13}\text{C}$ -Konzentration bei Raumtemperatur [128, 129]. Durch gezielte Anreicherung des Diamanten mit dem Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  beim Diamantwachstum, konnten sogar Kohärenzzeiten von bis zu 2 ms erreicht werden [130]. Diese langen Kohärenzzeiten machen das  $\text{NV}^-$ -Zentrum zu einem exzellenten Kandidaten als Qubit in der Quanteninformatik. An dieser Stelle wird auf die weiterführende Literatur verwiesen da der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Erzeugung und Bildungseffizienz von Farbzentren und Defekten liegt.

### 2.7. Thermische Behandlung von Diamanten

Wenn Diamanten mit hochenergetischen Teilchen wie Elektronen, Ionen, Neutronen, Gammaphotonen oder mittels intensiven Lasern bestrahlt werden bilden sich eine Vielzahl von Defekten und Gitterschäden. Die häufigsten Defekte sind Vakanzen, deplatzierte Kohlenstoffatome und Frenkel-Paare. Die wichtigsten Vertreter im Kontext dieser Arbeit sind mit ihren unterschiedlichen Ladungszuständen und Eigenschaften in Unterabschnitt 2.6 erläutert.

Wenn dem durch Bestrahlung geschädigten Diamantgitter Energie in Form von thermischer Behandlung zugeführt wird, werden die verschiedenen Defekte mobil und können so neue Defekte und Defektaggregate bilden. Bei entsprechend hohen Temperaturen und moderaten Defektkonzentrationen wird das geschädigte Diamantgitter fast vollständig rekonstruiert.

Da Diamant nicht die stabile Phase von Kohlenstoff ist kommt es bei einer entsprechend hohen Defektkonzentration und hinreichend hohen Temperaturen zur Umwandlung in eine graphitartige Phase [131, 132]. Die Konzentration der erzeugten Vakanzen, Zwischengitteratome und Frenkel-Paare wie dem GR1-, ND1-, R2-, I<sup>\*</sup>-, W11- bis W14-, A1- bis



A3-Zentren ist von der Art der Bestrahlung, der Temperatur während der Bestrahlung, der Bestrahlungsdosis und der Energie der Photonen, Elektronen und Ionen und vom Diamanttyp abhängig. Dabei kann die Typisierung im weiteren Sinne als Einteilung der Diamanten in n-Typ oder p-Typ bzw. undotiert hochrein verstanden werden und beeinflusst somit den Ladungszustand der Defekte (siehe Unterabschnitt 2.5 und Unterabschnitt 2.4).

Die verschiedenen Defekte lassen sich je nach ihren paramagnetischen oder optischen Eigenschaften nachweisen (siehe Unterabschnitt 2.6).

Die Bestimmung der Konzentrationen der ionenstrahlinduzierten Gitterdefekte ist aufgrund ihrer inhomogenen Verteilung schwierig. Dies gilt im Besonderen für Ionen deren Reichweite im Diamanten aufgrund ihrer Energie endlich ist. Oft kann dies nur durch Simulationen abgeschätzt werden (siehe Unterabschnitt 2.3). Bei denen in dieser Arbeit verwendeten Ionenenergien entsteht lokal eine erhöhte Defektkonzentration, jedoch ist sie auf den ganzen Diamanten bezogen sehr gering. Auch die empfindlichen konfokalen Photolumineszenzmessungen erlauben keine quantitative Konzentrationsbestimmung und so ist diese Methode nur für optisch aktive Zentren anwendbar. Lediglich die Konzentration der erzeugten Farbzentren wie zum Beispiel dem NV-Zentrum lässt sich durch eine Auszählung und dem Vergleich absoluter Intensitäten bestimmen (siehe Veröffentlichung Nr. 3).

Hingegen lassen sich die Konzentrationen der verschiedenen Gitterdefekte aufgrund ihrer paramagnetischen und optischen Eigenschaften und Coulombwechselwirkungen mittels EPR, Absorptionsspektroskopie und Positronen-Annihilations-Spektroskopie bestimmen. Diese Methoden sind jedoch durch ihre Sensitivität begrenzt und benötigen eine minimale absolute Anzahl an Defekten. Daher ist die minimal zu bestimmende Defektkonzentration und die einhergehende Signalintensität vom Probenvolumen abhängig. So ist es zum Beispiel mit diesen Methoden nicht möglich die Vakanzkonzentration hervorgerufen durch die Implantation eines einzelnen Ions mit einer Energie von 100 keV zu bestimmen.

Auf der anderen Seite lassen sich homogen verteilte Defektkonzentrationen im gesamten Probenvolumen (Diamant) durch hochenergetischen Teilchen wie Elektronen, Neutronen oder Gammaphotonen erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurden nicht die Methoden EPR, Absorptionsspektroskopie und Positronen-Annihilations-Spektroskopie sowie Neutronen-Gammaphotonen und hochenergetische Elektronen-Bestrahlung verwendet. Die Literatur zu diesen Messmethoden kann jedoch sehr gut zur Erklärung der erzielten Ergebnisse dieser Arbeit herangezogen werden. Aufgezeigt werden daher im Folgenden die Entstehungsrate der Gitterdefekte in Abhängigkeit der Bestrahlungstemperatur und der verschiedenen Diamanttypen. Ebenso wird auf das temperaturabhängige Ausheilungsverhalten und die Entstehung weiterer Defektarten eingegangen.

Ein Beispiel für die Vielzahl paramagnetischer Defekte, welche sich in bestrahlten und thermisch behandelten Diamanten bilden und wieder ausheilen, ist in Abb. 10 zu sehen. Diese EPR-Messungen stammen von J. Lomer aus dem Jahr 1985 und wurden an anderer Stelle von [133] veröffentlicht. Es handelte sich um einen natürlichen Typ IIa Diamanten, welcher mit hochenergetischen Elektronen mit einer Energie von 2 MeV und einer Dosis von  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt wurde. Nach der Bestrahlung wurde der Diamant mittels EPR untersucht und die Spin-Konzentrationen der jeweiligen paramagnetischen Zentren bestimmt. Anschließend wurde der Diamant dann bei verschiedenen Temperaturen für je 30 min ausgeheilt und abermals die jeweiligen Konzentrationen bestimmt. Die Angabe der GR1-Konzentration ist unsicher da das GR1 kein Spin besitzt. Sie wurde mittels optischer Absorption gemessen. Doch die zugehörige Oszillatorstärke  $f_{\text{GR1}}$  für eine genauere Konzentrationsbestimmung wurde erst in den 1999er Jahren bestimmt [71]. Für die Erzeugungsrate an Vakanzen je Elektron und Zentimeter finden sich in der Literatur Werte zwischen 0,1 und 1,53 [71, 81, 134, 135]. Demnach sollte die GR1-Konzentration im Bereich von  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  gelegen haben. Auf der anderen Seite wird das Verhältnisse der R2- zu GR1-Konzentration bei Raumtemperaturbestrahlung  $[\text{GR1}]/[\text{R2}]$  zwischen 3 und 10 angegeben [81, 84, 85]. Dies würde allerdings auf eine Vakanzenkonzentration unterhalb von  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  hinweisen. Zu berücksichtigen ist auch, dass der verwendete Diamant durchaus entsprechende Verunreinigungen wie Bor, Stickstoff, Nickel, Cobalt, Silizium und Wasserstoff enthalten haben könnte [136].

Mittels der neueren Literatur lassen sich die meisten paramagnetischen Zentren in Abb. 10 identifizieren. Dabei bilden die Vakanzen die Majorität. Ihre Konzentration verändert sich erst nach thermischer Behandlung oberhalb von 600 °C. Ab dieser Temperatur ist die Vakanz demnach mobil und ab 800 °C heilen sie fast vollständig aus.

Direkt nach der Bestrahlung zeigen sich auch die deplatzierten Kohlenstoffatome. Das R2-Zentrum ist hierbei die stabile  $\langle 001 \rangle$  *spilt-interstitial* Konfiguration (siehe Unterabschnitt 2.6.2). Ebenso entsteht das R1-Zentrum, welches der *di-⟨001⟩-spilt-interstitial* Konfigurationen zugeschrieben wird [137]. Des Weiteren zeigt sich eine ganze Familie von Zwischengitterkonfigurationen wie den R3-, R13-, R14-, R15-Zentren und das A1-Frenkel-Paar [44, 82, 134, 138]. Das Vorkommen direkt nach der Bestrahlung von dieser Familie und dem R1-Zentrum zeigt deutlich, dass die deplatzierten Kohlenstoffatome schon während der Bestrahlung mobil sind. Die hohe Mobilität zeigt sich auch darin, dass alle diese Defekte schon unterhalb von 600 °C verschwinden. Die Entstehungsrate dieser Defekte und ihr Ausheilungsverhalten wird im nächsten Abschnitt noch einmal diskutiert.

Eine weitere Defektgruppe sind die Vakanzaggregate, deren Entstehung erst nach thermi-

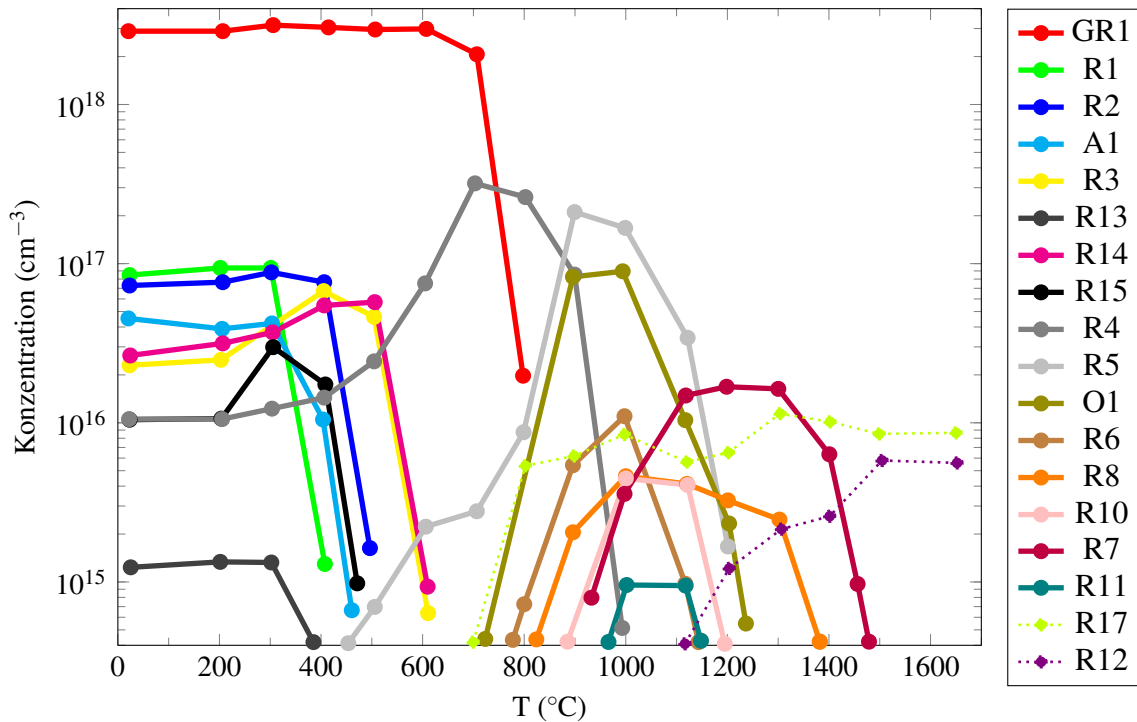


Abb. 10: MeV-Elektronenstrahl induzierte paramagnetische Defektpopulation in natürlichem Typ IIa Diamant und deren Abhängigkeit von der thermischen Behandlung (Daten entnommen aus [133, 136]). Die GR1 Konzentration ist durch optische Absorption gemessen und wird als unsicher angegeben. Eine Abschätzung aus der Literatur [135] mit ähnlichen Energien, Dosen und dem selben Diamanttyp liefert eine Vakanzkonzentration in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

scher Behandlung der Diamanten einsetzt. Die höchste Konzentration mit  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erreicht das R4-Zentrum (auch TH5-Zentrum genannt) bestehend aus 2 Vakanz nach  $800 \text{ °C}$  thermischer Behandlung (siehe Unterunterabschnitt 2.6.4). Geringe Konzentrationen treten bereits während der Bestrahlung auf [91]. Oberhalb von  $900 \text{ °C}$  nimmt seine Konzentration deutlich ab und nach  $1000 \text{ °C}$  ist es fast vollständig verschwunden. Ein weiteres Vakanzaggregat ist das R5-Zentrum bestehend aus 3 Vakanz. Seine maximale Konzentration von  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ist bei einer thermischen Behandlung von  $900 \text{ °C}$  erreicht. Seine Konzentration wird oberhalb von  $1200 \text{ °C}$  nicht mehr messbar. Im gleichen Temperaturbereich bilden sich auch O1-Zentren (4 Vakanz) mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , R6-Zentren (5 Vakanz) mit  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , R10-Zentren (6 Vakanz) mit einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , und R11-Zentren mit 7 Vakanz und einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Im Temperaturbereich von  $1200 \text{ °C}$  befindet sich ein weiteres Konzentrationsmaxima. Das R8-Zentrum wird einem ringförmigen Aggregat mit 13 Vakanz zugeschrieben und das R7-Zentrum ist ebenfalls eine ringartige Struktur mit 11

Vakanzen. Schließlich ist oberhalb von 1500 °C keiner der genannten Vakanzaggregat mehr vorhanden. Bei einer vorsichtigen Bilanzierung unter Zuhilfenahme der abgeschätzten initialen Vakanzkonzentration von  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich für die Summe von R4, R5 und O1 mit je  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , dass etwa 90% der Vakanzen bei 900 °C aggregiert sind. Unter der Annahme von einer initialen Vakanzkonzentration von  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aggregieren immer noch mehr als 10% der Vakanzen.

Diese Abschätzung gilt allerdings nicht im Allgemeinen, sondern es wird eine entsprechend hohe Vakanzkonzentration vorausgesetzt. Es lässt sich in diesem Fall ein mittlerer Abstand von rund 8 nm zwischen den Vakanzen abschätzen. Der Diffusionskoeffizient ist  $D > 1 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  zwischen 850 °C und 1000 °C [9, 139, 140]. Daraus ergibt sich bei den angegeben 30 min thermischer Behandlung eine Diffusionslänge in einer Dimension von  $d \approx \sqrt{D \cdot t} = 42 \text{ nm}$ . Des Weiteren zeigt sich, insofern der mittlere Abstand zwischen den Vakanzen 3 nm während der Bestrahlung unterschreitet, dass es direkt zu einer Aggregation kommt [141].

Es sollen die einzelnen Temperaturbereiche der Diamantausheilung mit den zugehörigen Defektpopulationen im Rahmen neuere Literatur diskutiert werden. Im Besonderen wird hierbei auf die Eigenarten der verschiedenen Diamanttypen eingegangen.

Zuvor wird noch die Bildungsrate von Vakanzen und Zwischengitteratomen im Bezug auf verschiedene Diamanttypen und der Temperatur während der Bestrahlung unter Zuhilfenahme der Literatur diskutiert.

### 2.7.1. Vakanz-Erzeugung

Wie bereits angedeutet sind die Vakanzen die häufigsten Defekte, die bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen in Diamanten auftreten. In Abb. 11 sind die Konzentrationen von GR1- und R2-Zentren in einem synthetischen Typ IIa *High Temperature High Pressure* (HPHT)-Diamanten in Abhängigkeit der Temperatur während der Bestrahlung dargestellt [85]. Verwendet wurde ein Elektronendosis von  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und eine Elektronenenergie von 2 MeV. Es ist zu betonen, dass nach den Tieftemperaturbestrahlungen die Proben bei Raumtemperatur gemessen wurden. Dieses Vorgehen hat keinen Einfluss auf die Konzentrationen [85]. Es ist deutlich zu sehen, dass die GR1-Konzentration zwischen  $-200 \text{ °C}$  und  $400 \text{ °C}$  Bestrahlungstemperatur mit etwa 4,5 ppm konstant ist. In einem vergleichbaren Experiment (Diamanttyp, Elektronenenergie und Dosis) zeigt sich ebenfalls, dass die Summe der Vakanzen (GR1+ ND1) im Bereich von rund  $-170 \text{ °C}$  bis  $110 \text{ °C}$  unabhängig von der Bestrahlungstemperatur ist [81]. Dabei wird eine Erzeugungsrate von 1,53 Vakanzen je Elektron und Zentimeter für Elektronen mit einer Energie von 2 MeV

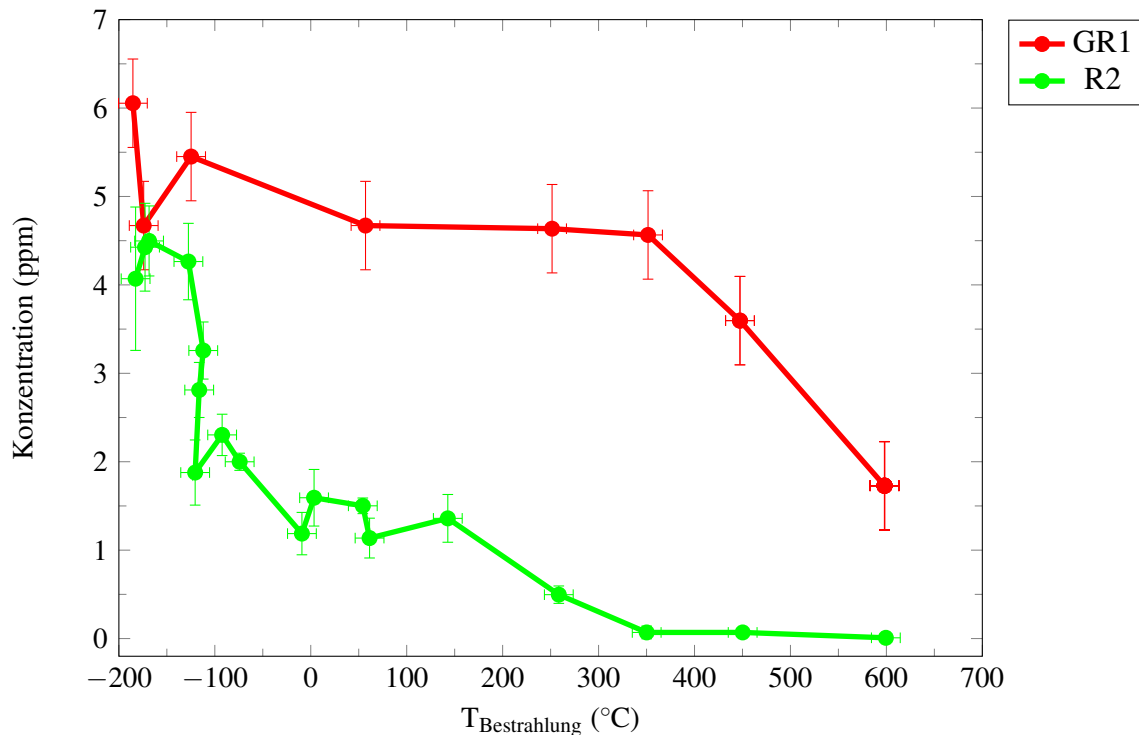


Abb. 11: Konzentration von GR1- und R2-Zentren in verschiedenen synthetischen HPHT-Diamanten vom Typ IIa, bestrahlt mit Elektronen mit einer Energie von 2 MeV mit der jeweiligen Dosis von  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  in Abhängigkeit der Bestrahlungstemperatur (Daten entnommen aus [85]).

angegeben [81]. Die Erzeugungsrate wird an anderer Stelle jedoch mit nur 0,11 Vakanz je Elektron und Zentimeter angegeben [134]. Dieser große Unterschied ist auf die Reinheit der verwendeten Typ IIa Diamanten und auf die experimentellen Bedingungen während der Bestrahlung zurückzuführen (z.B. Probenkühlung während der Bestrahlung).

Wenn die Diamanten bei 600 °C bestrahlt werden zeigt sich eine deutlich verminderte Vakanz-Konzentration aufgrund ihrer einsetzenden Mobilität oberhalb dieser Temperatur. Die Migrationsenergie der neutralen Vakanz wird mit 2,12 eV angegeben [139]. Bei höheren Bestrahlungstemperaturen sind fast keine Vakanz mehr nachweisbar.

Eine Rekombinationsenergie von  $E_{\text{GR1+R2}}=1,68 \text{ eV}$  reduziert die GR1-Konzentration um 20% [142], wenn Typ IIa Diamanten nach Raumtemperaturbestrahlung isochron bei 460 °C ausheilen. Auch die Vakanz-Erzeugungsrate ist in diesem Temperaturbereich in vergleichbarem Maße reduziert (siehe Abb. 11).

Ein deutlicher Unterschied zeigt sich bei den verschiedenen Diamanttypen. Beim Diamant Typ Ib gibt es eine Korrelation zwischen Stickstoffgehalt und Vakanz-Erzeugung durch MeV-Elektronenbestrahlung. So werden 5 mal mehr Vakanz (Summe aus GR1- und

ND1-Zentren) bei einer P1-Konzentration von 300 ppm im Vergleich zu Typ IIa Diamanten generiert. Bei 23 ppm P1-Zentren ist der Faktor immer noch 2,8 [135].

In Diamanten vom Typ IIb hingegen beträgt die durch Raumtemperaturbestrahlung initiale GR1-Konzentration nur 1/3 im Vergleich zu Typ IIa Diamanten, was eine höhere Strahlungshärte bedeutet [42]. Erklärt wird dies durch eine stärkere Rekombination von Vakanzten mit deplatzierten Kohlenstoffatomen [42]. Allerdings wird die Vakanztenkonzentration hier unterschätzt, da die positive geladene  $V^+$ -Konzentration nicht direkt bestimmbar ist (siehe Unterunterabschnitt 2.6.1) [42].

Die Erzeugungsrate von Vakanzten in Typ IIa Diamanten ist proportional zur Dosis von MeV-Elektronen [81]. In Typ IIb hingegen ist der Zuwachs der GR1-Zentren mit steigender Elektronendosis zunächst schwächer. Erst nach einer Kompensation der Bor-Akzeptorkonzentration durch höhere Elektronendosen ist die Proportionalität vergleichbar [42].

Analog sollte in Typ Ib die Zunahme der Vakanzten in Abhängigkeit der Dosis einen größeren Proportionalitätsfaktor besitzen. Erst bei einer Kompensation der Stickstoff-Donatoren sollte dann die Proportionalität ähnlich der von Typ IIa werden. Diese Annahme ergibt sich aus der Korrelation zwischen Erzeugungsrate der Vakanzten und der Stickstoffkonzentration [135].

### 2.7.2. Kohlenstoff-Zwischengitteratom-Bildungsrate

Die Bildungsrate von R2-Zentren, der stabilen Konfiguration des deplatzierten Kohlenstoffatoms, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur (siehe Abb. 11) [85]. So ist die R2-Konzentration unterhalb einer Bestrahlungstemperatur von  $-150\text{ °C}$  in Typ IIa Diamanten mit der Vakanztenkonzentration vergleichbar [80, 84]. Es wird eine Erzeugungsrate durch Elektronen mit einer Energie von 2 MeV von 1,1 R2-Zentren je Elektron und Zentimeter bei  $-173\text{ °C}$  und nur 0,1 bei  $76\text{ °C}$  in Typ IIa Diamanten angegeben [81]. In Abb. 11 zeigt sich deutlich, dass sich zwischen  $-150\text{ °C}$  und  $0\text{ °C}$  Bestrahlungstemperatur die R2-Bildungsrate um mehr als 60% reduziert. Da keine Änderung in der Vakanztenkonzentration vorliegt kann dies nicht durch Rekombination mit den Vakanzten erklärt werden [84, 85]. Bei einer weiteren Erhöhung der Bestrahlungstemperatur über  $350\text{ °C}$  wird das R2-Zentrum fast nicht mehr nachweisbar. Dies spiegelt sich auch im Ausheilungsverhalten bei thermischer Behandlung nach der Bestrahlung wieder. Oberhalb von  $427\text{ °C}$  verschwinden die R2-Zentren [81]. Dies ist auf ihre höhere Mobilität verglichen mit den Vakanzten zurückzuführen. Ihre Migrationsenergie beträgt nur 1,6 eV [65, 85].

Die starke Reduktion in der Bildungsrate wird durch eine mobilere Zwischengitter-I\*-Konfiguration der deplatzierten Kohlenstoffatome mit einer geringeren Migrationsenergie

von 0,3 eV erklärt [85]. Seine Bildung ist demzufolge bei höheren Bestrahlungstemperaturen bevorzugt [85].  $I^*$  ist unterhalb von  $-153,15\text{ }^\circ\text{C}$  nicht mobil und bildet nach der Bestrahlung die erhöhte R2 Konzentration [85].

Ein weiterer Hinweis auf die höhere Mobilität der  $I^*$ -Konfiguration zeigt sich in der Anwesenheit von Zwischengitteratomaggregaten. Nach Raumtemperaturbestrahlungen können zum Beispiel R1-Zentren nachgewiesen werden, welche vereinfacht aus zwei R2-Zentren bestehen. Dies gilt ebenso für die Anwesenheit von O3-Zentren, welche ein Aggregat von 3 R2-Zentren sind [84]. Mit Blick auf Abb. 10 wird deutlich, dass eine ganze Familie von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen-Aggregaten (R3-, R13-, R14- und R15-Zentren) vorkommt. Ein weiteres Beispiel findet sich in Diamanten vom Typ IIb. Hier werden direkt nach der Raumtemperaturbestrahlung ( $B^-I^+$ )- Komplexe gefunden [42].

Grundsätzlich ist aber nicht klar, warum die Vakanzkonzentration so stark von der R2-Konzentration abweicht. Es werden Rekombinationsbarrieren von 1,3 eV für  $I^*$ -Zentren mit GR1-Zentren bzw. von 1,6 eV für R2-Zentren mit GR1-Zentren angegeben [85]. Daher scheint eine allgemeine Aggregation der mobilen deplatzierten Kohlenstoffgitteratome bevorzugt.

Die Erzeugungsrate der R2-Zentren ist ebenso wie die der Vakanz auch vom Diamanttyp abhängig. Im Gegensatz zur Vakanzproduktionsrate werden in Typ Ib verglichen zu Typ IIa weniger als 1/3 der R2-Zentren nach der Raumtemperaturbestrahlung gefunden (siehe Abb. 15). Allerdings kehrt sich dieses Verhältnis nach thermischer Behandlung um (siehe Unterunterabschnitt 2.7.3).

Die Erzeugungsrate von R2-Zentren ist proportional zur Elektronen-Dosis [81]. Dieser Proportionalitätsfaktor ist aber im Besonderen wie aufgezeigt temperaturabhängig [81].

### 2.7.3. Thermische Behandlung bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ nach der Bestrahlung

Bei einer thermischen Behandlung der bestrahlten Typ IIa HPHT-Diamanten zeigt sich in Abb. 12, dass die R2-Konzentration bereits ab  $400\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich abnimmt und oberhalb von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheilt ist [84, 85]. In diesem Temperaturbereich verringert sich die GR1-Konzentration nur wenig und maximal um 20%, was ebenso aus Abb. 13 in einem vergleichbaren Experiment hervorgeht [54]. Des Weiteren wird eine Verringerung der Halbwertsbreite der GR1-ZPL von 25% angegeben [54]. Dies lässt sich auf die Verringerung der Gitterverspannung in der lokalen Umgebung der Vakanz zurückführen.

Bei einer Temperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  hat eine weitere Absorption ihr Maximum und verschwindet oberhalb von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ohne einen signifikanten Einfluss auf die Absorption von GR1- und R2-Zentren zu haben (siehe Abb. 13). Diese Absorption besitzt eine ZPL bei

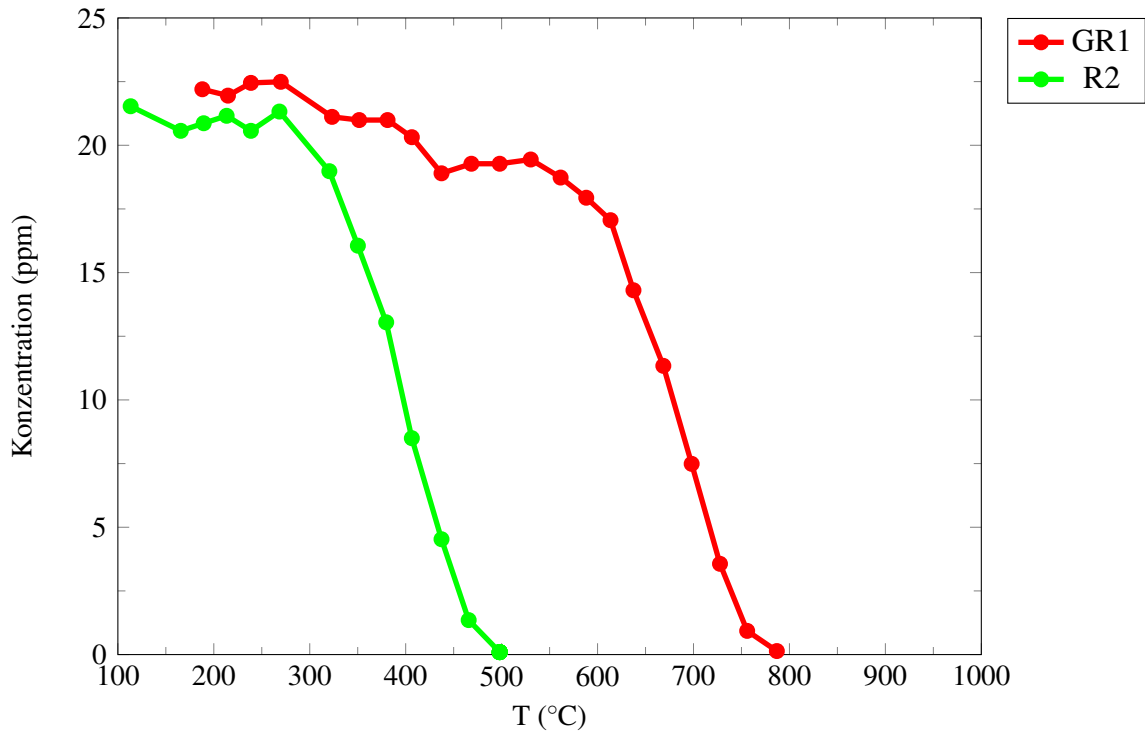


Abb. 12: Konzentration von GR1- und R2-Zentren im Typ IIa HPHT-Diamant nach Bestrahlung mit 2 MeV Elektronen mit einer Dosis von  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bei  $T_{\text{Bestrahlung}}$  von  $-173,15 \text{ °C}$  in Abhängigkeit der Ausheilungstemperatur. Jede isochrone Temperung dauerte 30 min, (Daten entnommen aus [85]).

504 nm. Sie wird dem 3H-Zentrum zugeschrieben und besteht vereinfacht ebenso wie das R1-Zentrum aus zwei R2-Zentren, allerdings in der sogenannten Humble-Struktur [143]. Dieser Defekt kann auch einen anderen Ladungszustand einnehmen und besitzt dann eine charakteristische ZPL bei 270 nm und wird als 5RL-Zentrum bezeichnet [54]. Die beobachtete Ausheilung von 3H-Zentren ist unter UV-Einstrahlung reversibel und erst ab einer thermischen Behandlung oberhalb von  $800 \text{ °C}$  vollständig ausgeheilt [54]. Eine ähnliche Stabilität und vergleichbares Verhalten zeigt auch das R1-Zentrum. Allerdings konnte der Veränderung seines Ladungszustandes kein bekanntes Zentrum zugeordnet werden. Das reversible photo- und thermochrome Verhalten deutet allerdings auf diesen Ladungszustand hin [54].

Eine reversibel Änderung des Ladungszustandes durch thermische Behandlung bei  $500 \text{ °C}$  und umgekehrt durch UV-Bestrahlung wird auch bei Vakanzen in Typ I Diamanten beobachtet, jedoch nicht in Typ IIa [56]. Daher ist die Ausheilung von GR1-Zentren um 20% durch die Rekombination mit R2 bedingt.

In HPHT-Diamanten vom Typ Ib mit entsprechend hoher P1-Konzentration ist die Ände-



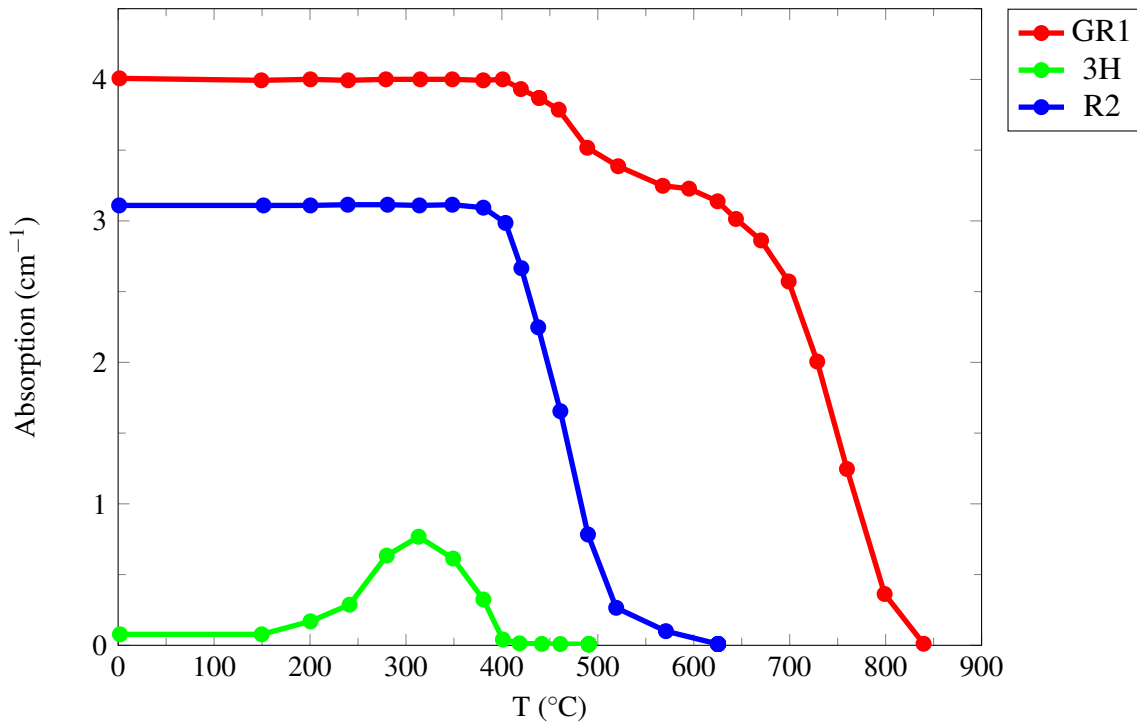


Abb. 13: Absorptionsintensität von GR1-, 3H- und R2-ZPL in Typ IIa HPHT-Diamant mit 0,1 ppm P1 in Abhängigkeit der Ausheilungstemperatur. Die Probe wurde bei Raumtemperatur mit 3 MeV Elektronen und einer Dosis von  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Jede isochrone Temperung dauerte 60 min, (Daten entnommen aus [54]).

Die Ausheilung der R2-Konzentration mit zunehmender Temperatur deutlich anders (siehe Abb. 14). Zunächst beträgt die R2-Konzentration in Typ Ib HPHT-Diamant nur ein Drittel verglichen zum HPHT-Referenzdiamanten vom Typ IIa (siehe Unterunterabschnitt 2.7.2 [54]). Dies ändert sich im Maximum bei 400 °C deutlich. Die R2-Konzentration entspricht hier 150% der Konzentration im Typ IIa Diamant. Die R2-Zentren heilen dann bis unterhalb von 500 °C aus. Im Vergleichsdiamanten ist diese Ausheilung erst bei 600 °C erreicht. Dieses Verhalten lässt sich durch das Ausheilungsverhalten von negativ geladenen Frenkel-Paaren erklären (siehe Abb. 15). Es zeigt sich, dass neben NDI- und R2-Zentren noch zwei Konfigurationen von negativ geladenen Frenkel-Paaren (W11- und W13-Zentrum) in Typ Ib HPHT-Diamanten bei der Bestrahlung mit Elektronen entstehen [86]. Bei 200 °C fällt die Konzentration von W11-Zentren ab. Hingegen nimmt die Konzentration W13-Zentren zu und erreicht ihr Maximum bei 300 °C, was mit dem Ausheilen von W11-Zentren zusammenfällt. Mit dem Ausheilen von W13-Zentren oberhalb von 350 °C nimmt die Konzentration von NDI- und R2-Zentren deutlich zu. Die NDI-Konzentration erreicht rund 130% und die R2-Konzentration 260% der initialen Konzentrationen. Die beobachtete Zunahme

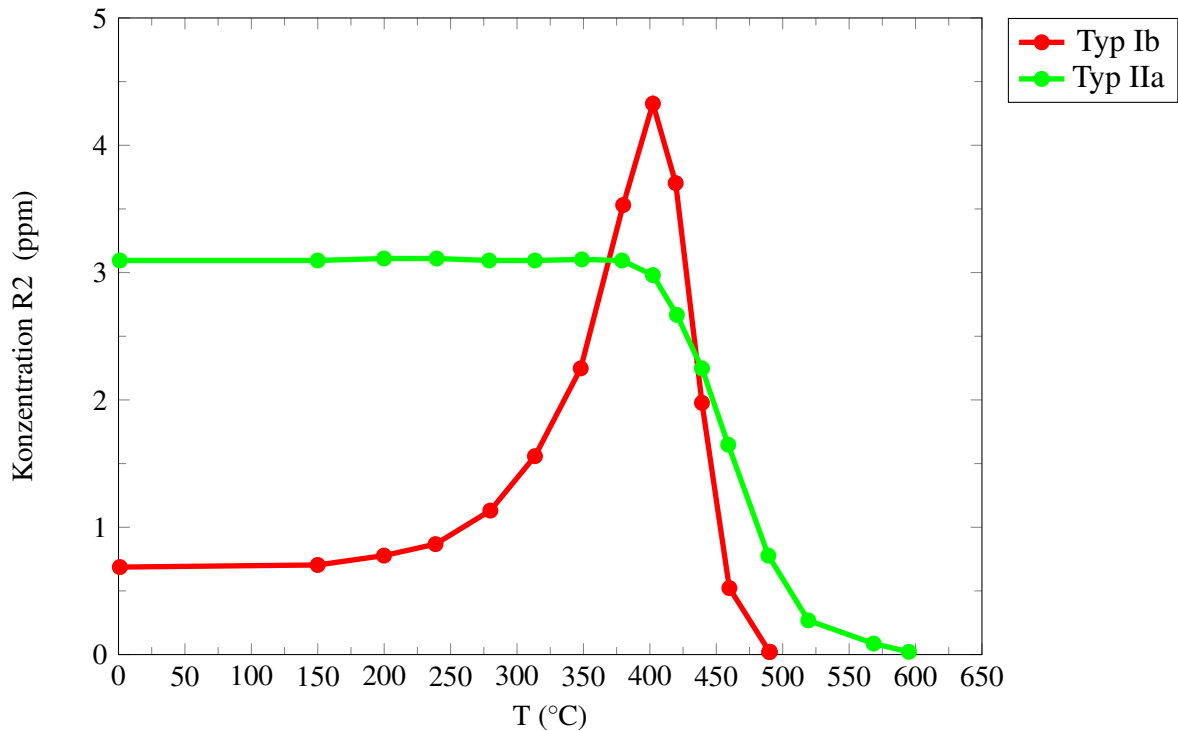


Abb. 14: Konzentration von R2-Zentren in Typ Ib und Typ IIa HPHT-Diamanten in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung. Die Diamanten wurden mit Elektronen mit einer Energie von 3 MeV und einer Dosis von  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur bestrahlt. Die einzelnen isochronen Ausheilungen dauerten 60 min je Temperatur, (Daten entnommen aus [54]).

me begründet sich in der Dissoziation der negativ geladenen Frenkel-Paare (W11-, W13-Zentren).

Bei der Bestrahlung mit Gamma-Photonen z.B. mittels  $^{60}\text{Co}$  (1,17 MeV und 1,33 MeV) entstehen Gitterschäden hauptsächlich durch Paarbildung und Compton-Streuung. Dabei ist die Compton-Streuung der dominante Prozess [13]. Die Elektronen besitzen aufgrund der Compton-Streuung dann eine maximale Energie von 1 MeV und im Mittel des Compton-Kontinuums somit 0,5 MeV. Elektronen benötigen, unter Annahme einer Versetzungsenergie von  $E_d=40 \text{ eV}$  [13], mindestens 0,2 MeV um Vakanz zu erzeugen. Daher ist der Energieübertrag auf das deplatzierte Kohlenstoffatom klein. Ebenso wie der resultierende Abstand zwischen ihm und der Vakanz und es bilden sich hauptsächlich Frenkel-Paare [86, 87].

In Abb. 16 werden direkt nach der Gammabestrahlung von Typ Ib HPHT-Diamanten und der thermischen Behandlung unterhalb von  $300^\circ\text{C}$  nur sehr wenige Vakanz und R2-Zentren beobachtet. Ähnlich wie bei der Elektronen-Bestrahlung in Abb. 15 entstehen die

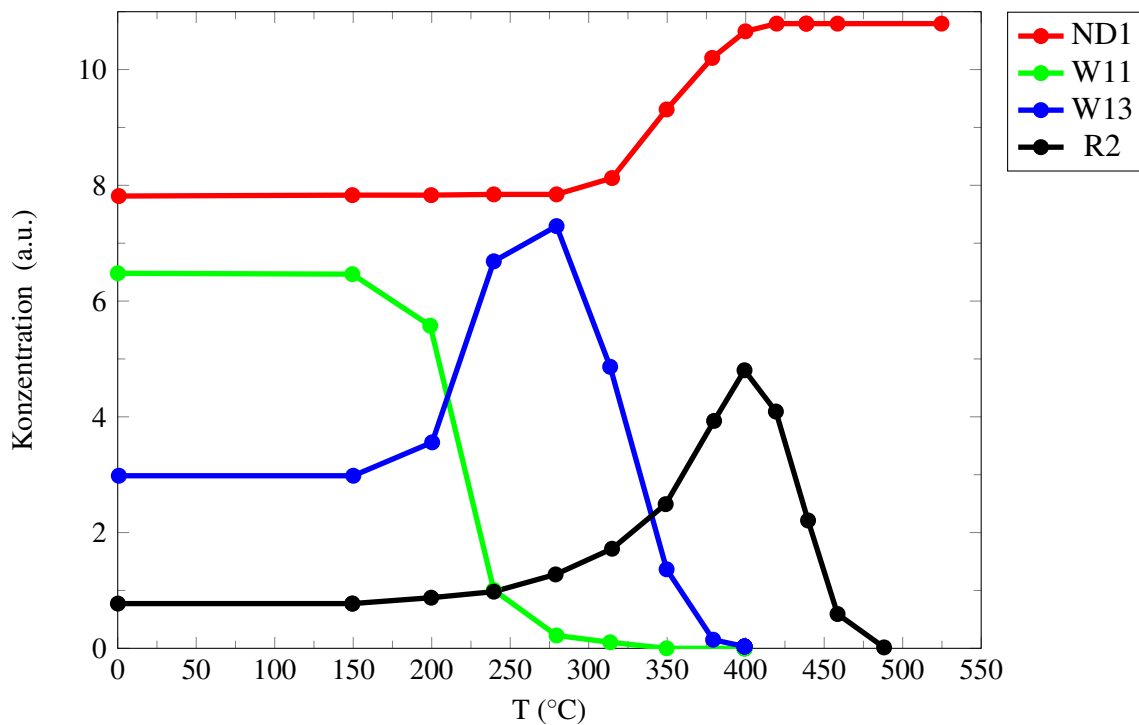


Abb. 15: Konzentration von ND1-, W11-, W13- und R2-Zentren in Typ Ib HPHT-Diamant mit 100 ppm Stickstoff in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung. Die Diamanten wurden mit Elektron mit einer Energie von 3 MeV und einer Dosis von  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur bestrahlt. Die einzelnen isochronen Ausheilungen dauerten 60 min je Temperatur, (Daten entnommen aus [86]).

negativ geladenen Frenkel-Paar-Konfigurationen die W11- und W13-Zentren. Sie heilen wie zuvor beim elektronenbestrahlten Diamant beschrieben aus. Die ND1-Konzentration erreicht hier jedoch oberhalb von 400 °C mehr als das zehnfache der initialen Konzentration. Die R2-Konzentration verachtfacht sich im Maximum bei dieser Temperatur. Hier wird die Zunahme von Vakanz und R2-Zentren durch die Dissoziation der negativ geladenen Frenkel-Paare (W11-, W13-Zentren) besonders deutlich.

Im Gegensatz zu Typ Ib finden sich in Typ IIa Diamanten nach Gammabestrahlung keine negativ geladenen Frenkel-Paare [86]. In diesen Diamanten sollten neutral geladene Frenkel-Paare wie die A1- bis A3-Zentren vorkommen. Diese sind bisher aber nicht eindeutig zugewiesen (siehe Unterunterabschnitt 2.6.3).

Vom NV-Zentrum und auch von der Vakanz ist bekannt, dass diese in Typ IIa Diamanten sowohl im negativen als auch im neutralen Ladungszustand vorkommen können. Grund hierfür ist die lokale Umgebung der Zentren, da auch hochreine Diamanten geringe Mengen substitutionellen Stickstoff enthalten können (siehe Unterabschnitt 2.5). Da das Ak-

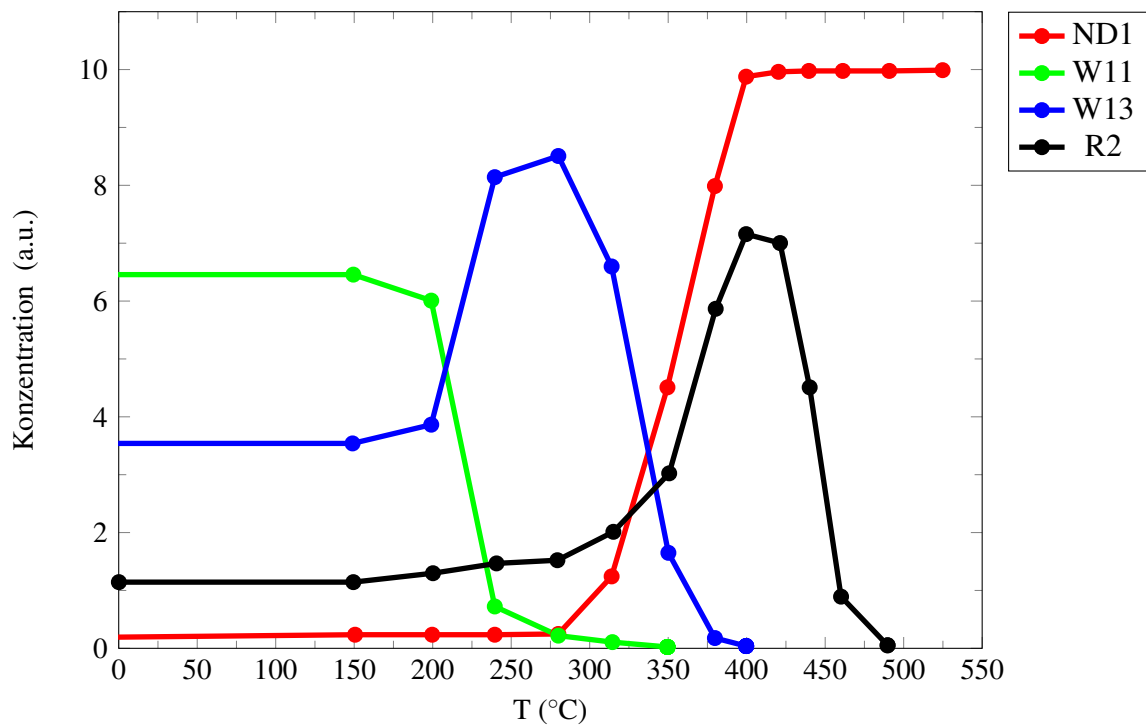


Abb. 16: Konzentration von ND1-, W11-, W13- und R2-Zentren in Typ Ib HPHT-Diamant mit 100 ppm Stickstoff in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung. Der Diamant wurde mit  $^{60}\text{Co}$ -Gamma-Photonen mit einer Energie von 1,17 MeV und 1,33 MeV und einer Äquivalenzdosis von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur bestrahlt. Die einzelnen isochronen Ausheilungen dauerten 60 min je Temperatur, (Daten entnommen aus [86]).

zeptorniveau  $-/0$  des Frenkel-Paars mit 2,4 eV unterhalb der Akzeptornivaus der Vakanz und des NV-Zentrums liegt, sollten durchaus negativ geladene Frenkel-Paare in Typ IIa Diamanten vorliegen. Des Weiteren wird in diesen Diamanten auch keine Zunahme von Vakanz oberhalb von 400 °C durch die mögliche Dissoziation von Frenkel-Paaren beobachtet. Neutral geladene Frenkel-Paare, welche durch Anregung der Elektronen aus dem Valenzband mit hinreichenden Photonenenergien negativ geladen werden, konnten ebenfalls nicht aufgezeigt werden. Dies konnten Untersuchungen zur Positronenvernichtung in gammabestrahlten Typ IIa Diamanten unter monochromatischer Belichtung ausschließen [86]. Sie sind nicht vorhanden [87]. Es ist somit anzunehmen dass die neutralen Frenkel-Paare direkt bei der Bestrahlung und der weiteren thermischen Behandlung rekombinieren und im neutralen Ladungszustand nicht stabil sind [84].

Neben der Abwesenheit von Frenkel-Paaren infolge von Rekombination bei Gammabestrahlung beträgt die Vakanz-Konzentration in Typ IIa nur 1/40 verglichen zu Typ Ib [86]. Daher sind Diamanten vom Typ IIa besonders strahlungshart gegen Gammabestrahlung.

lung verglichen mit Typ Ib Diamanten.

Daraus lässt sich auch ableiten, dass der Unterschied in der Erzeugungsrate von Vakanz bei unterschiedlichen Diamanttypen auf der Rekombination bzw. Dissoziation von Frenkel-, (Vakanz-R2)- und (Vakanz-I<sup>\*</sup>)-Paaren mit geringem Abstand beruht.

Die Rekombination von Vakanz und R2-Komplexen zeigt sich auch an anderer Stelle, bei den (Vakanz-2I)-Komplexen. Deren Rekombination findet bei 300-350 °C statt und führt zu keiner Veränderung der R2-, ND1- und GR1-Konzentration [144].

In Diamanten vom Typ IIb wird eine Zunahme von (B<sup>-</sup>-I<sup>+</sup>)-Komplexen bei 350 °C beobachtet [42]. Daher wird ein mobileres Kohlenstoffzwischengitteratom I<sup>+</sup> verglichen zu R2 postuliert. Es gibt auch keine Abnahme der GR1-Konzentration zwischen 400 °C und 600 °C wie es bei Typ IIa Diamanten der Fall ist (vergleiche Abb. 18 und Abb. 13). Das Einfangen von I<sup>+</sup> durch die negativ geladenen Bor-Akzeptoren kann somit der Rekombination entgegen wirken [42]. Es zeigt sich auch, dass oberhalb von 600 °C die Konzentration der GR1-Zentren um 30% zunimmt (siehe Abb. 18 [42]). Begründet wird dies aber in der Änderung des Ladungszustandes von V<sup>+</sup> zu V<sup>0</sup> [42], da ohne thermische Behandlung der GR1-Response bei Positronenvernichtung eine Konzentrationszunahme unter Einstrahlung monochromatischen Lichtes mit einer Energie von 0,6 eV andeutet.

#### 2.7.4. Thermische Behandlung oberhalb von 600 °C nach der Bestrahlung

Bei der thermischen Behandlung oberhalb von 600 °C von elektronenbestrahlten Typ IIa, Typ Ib und Typ IIb Diamanten nimmt die Vakanzkonzentration deutlich ab (siehe Abb. 17, Abb. 18 und Abb. 19 ). Ein ähnliches Ausheilungsverhalten findet sich auch in andern Diamanttypen [72]. Ab diesem Temperaturbereich werden die Vakanz mit einer Aktivierungsenergie von  $E_{GR1}=2,3$  eV mobil und können ausheilen, aggregieren oder durch ein substitutionelles Atom wie z.B. Stickstoff eingefangen werden, und bilden so stabile Vakanz-korrelierte Farbzentren wie das NV-Zentrum [72, 85]. Diese beiden Mechanismen der Aggregation und Farbzentrenbildung stehen in Konkurrenz und sollen im Folgenden in verschiedenen Diamanttypen diskutiert werden. Zunächst soll aber die Mobilität von Vakanz bezüglich ihres Ladungszustandes dargestellt werden.

Es wird davon ausgegangen, dass der Ladungszustand der Vakanz ihre Mobilität beeinflusst und somit das Ausheilungsverhalten von GR1-, ND1- und V<sup>+</sup>-Zentren unterschiedlich ist [45, 72, 74]. Im Besonderen besteht die Annahme, dass das ND1-Zentrum nicht mobil ist, zunächst sein Elektron an einen Akzeptor abgibt und dann als GR1-Zentrum mobil wird. Ein Unterschied in der Mobilität von Vakanz findet sich auch in anderen kovalenten

Halbleitern wie Silizium. Hier besitzt die neutrale Vakanz  $V^0$  eine Migrationsenergie von  $E_{V^0}=330$  meV und die doppelt negativ geladene Vakanz  $V^{-2}$  nur  $E_{V^{-2}}=180$  meV [85]. Was an diesem Beispiel in Silizium aber deutlich wird, ist, dass  $V^{-2}$  mobiler als  $V^0$  ist.

In der neueren Literatur wird angegeben, dass ND1- und auch  $V^+$ -Zentren mobil sind [43, 145]. Dass, wie angenommen das ND1-Zentrum bei thermischer Behandlung zunächst sein Elektron abgibt um dann als GR1-Zentrum mobil zu sein, steht im Widerspruch zum thermochromen Verhalten der Vakanz (siehe Unterabschnitt 2.5). Es zeigt sich in Typ I Diamanten mit viel Stickstoff eine reversibel thermochrome Zunahme von ND1- und Abnahme von GR1-Zentren bei 500 °C [56]. Ein weiteres Beispiel für das thermochrome Verhalten von Defekten, bei denen das Akzeptorniveau  $0/-$  unterhalb des Donatorniveaus von Stickstoff liegt, ist die Zunahme von NVH<sup>-</sup>-Zentren mit einer einhergehenden Verringerung der P1-Konzentration bis oberhalb von 500 °C in nicht bestrahlten Typ Ib CVD-Diamanten [59]. Das Akzeptorniveau  $0/-$  von NVH-Zentren liegt bei 2,6 eV über dem Valenzband und ist vergleichbar mit dem der Vakanz (2,8 eV) [43, 45]. Daher werden die neutralen Vakanz (GR1-Zentren) in Anwesenheit von P1-Zentren in Typ Ib Diamanten während der thermischen Behandlung oberhalb von 500 °C negativ geladen und sind somit als ND1-Zentrum mobil.

In den verschiedene Diamanttypen heilen die Vakanz mit ihren unterschiedlichen Ladungszuständen oberhalb von 750 °C in vergleichbarer Weise aus [42, 54, 74, 91]. In Typ IIa entstehen mit der Ausheilung der Vakanz neutrale Doppelvakanz (siehe Abb. 17 [91]). Das Entstehen und Ausheilen der zugehörigen TH5-Absorption bzw. R4- Spinkonzentration zwischen 450 °C und 950 °C besitzt ein Maximum bei 750 °C. Die zeitabhängige Zunahme von TH5-Zentren ist korreliert mit der Abnahme von GR1-Zentren bei einer thermischen Behandlung von 600 °C in Typ IIa Diamanten [34]. Auch bei sehr geringen Konzentrationen von Vakanz im Bereich von  $6,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  mit einem mittleren Vakanzabstand von 25 nm konnte eine Ausheilung in Form von Aggregation gezeigt werden [146]. Dabei nahm die GR1-Konzentration nach einer thermischen Behandlung von 1 h bei 726,85 °C um 23% ab und es ergab sich ein Wert von  $5,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Woraufhin eine R4-Konzentration von  $0,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt wurde. Damit sind 80% der ausgeheilten Vakanz trotz relativ großem mittleren Abstand zu neutral geladenen Doppelvakanz aggregiert. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Vakanzaggregation in Form von Doppelvakanz der dominierende Prozess in Typ IIa Diamanten ist [45, 146, 147]. Diese Aggregation findet auch in Typ IIb Diamanten statt (siehe Abb. 18 [42, 43]).

Neben der TH5-Absorption gibt es in diesen Diamanten noch weitere Absorptionslinien (M1- und M2-Zentren) mit vergleichbarem Ausheilungsverhalten. Allerdings sind diese

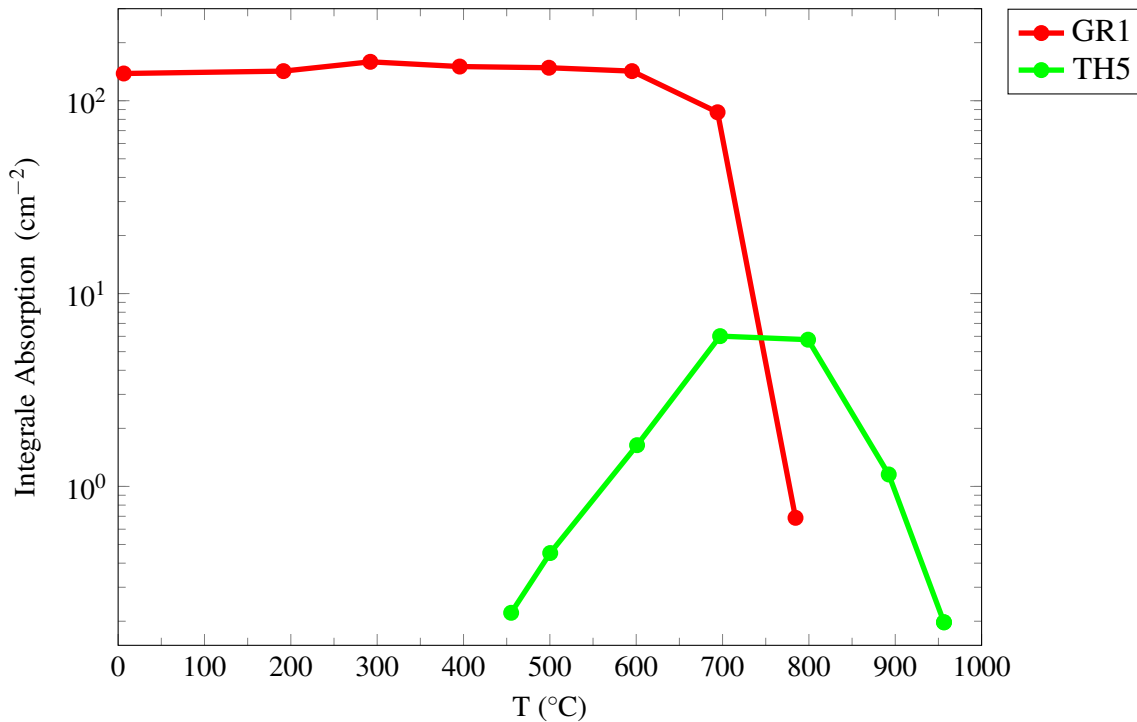


Abb. 17: Integrale Absorption von Vakanzen (GR1) und Doppelvakanzen (TH5) in Abhängigkeit von der Ausheilungstemperatur. Der untersuchte Diamant vom Typ IIa wurde bei Raumtemperatur mit 2 MeV Elektronen und einer Dosis von  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Nach jeder isochronen Ausheilung von je 30 min wurde die jeweilige integrale Absorption bestimmt. (Daten entnommen aus [91])

Doppelvakanzen-korrelierten Absorptionen bis 1000 °C stabil. Der Response bei Positronenvernichtung zeigt ebenfalls die Stabilität von Doppelvakanzen bis 900 °C [43]. Mit Hilfe der Veröffentlichung Nr. 3 in Unterabschnitt 3.3 [124] kann gezeigt werden, dass es in Bor-dotierten Diamanten durchaus zu einer verstärkten Aggregation von Vakanzen im Vergleich zu Typ IIa kommt.

Anders verhält es sich in Typ Ib und Typ Ia Diamanten. Hier werden nach Elektronenbestrahlung und entsprechender thermischer Behandlung nur sehr geringe Mengen neutral geladener Doppelvakanzen wie den TH5- bzw. R4-, M1- und M2-Zentren nachgewiesen. Insofern die Stickstoffkonzentration die Vakanzenkonzentration deutlich überschreitet wird keine TH5-Absorption oder R4-Zentren beobachtet [91, 145, 146].

Um eine im Diamanten homogen verteilte, hohe Vakanzenkonzentration zu erzeugen, die bei thermischer Behandlung zu einer größeren Aggregation führt, können Neutronen mit einer Energie von 1 MeV verwendet werden, da ihre Wechselwirkung mit den Targetatomen im Gegensatz zu energetischen Ionen von ballistischer Natur ohne Coulomb-Wechselwirkung

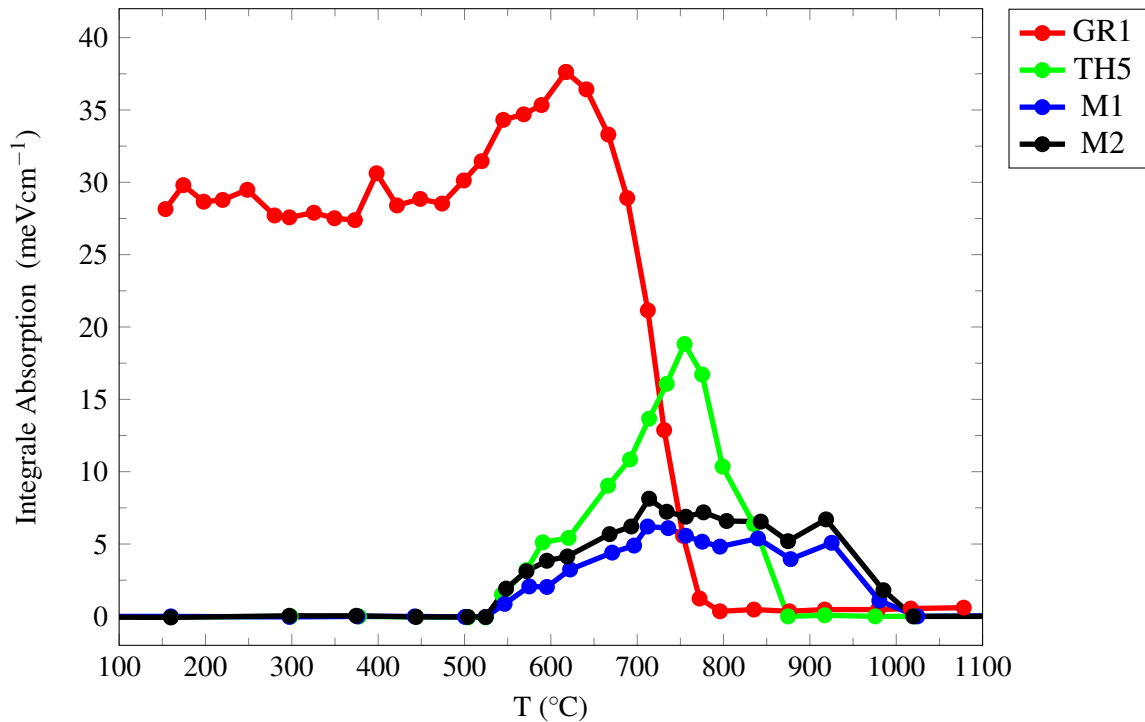


Abb. 18: Integrale Absorption von Vakanzen (GR1) und den Doppelvakanzenkonfigurationen (TH5, M1, M2) in Abhängigkeit von der Ausheilungstemperatur. Der untersuchte Diamant vom Typ IIb mit 5 ppm Bor wurde bei Raumtemperatur mit 2,2 MeV Elektronen und einer Dosis von  $1,04 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Nach jeder isochronen Ausheilung von je 30 min wurde die jeweilige integrale Absorption bestimmt. (Daten entnommen aus [42])

ist.

Bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen von Typ Ib Diamanten mit einer hohen P1 Konzentration von  $6,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und thermischer Behandlung werden R4-Zentren und negativ geladene Doppelvakanzen in Form von W29-Zentren in vergleichbarer Konzentrationen mittels EPR bestimmt [95]. In dieser Veröffentlichung wurde eine Neutronendosis von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  verwendet und für die W29- und R4-Zentren jeweils eine maximale Konzentration von  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei 730 °C ermittelt. Das Verhältnis zwischen erzeugten Vakanzen und den daraus entstehenden Doppelvakanzen wurde in [95] nicht berücksichtigt, lässt sich aber wie folgt abschätzen.

Neutronen mit einer Energie von 1 MeV erzeugen 68 Vakanzen je Neutron und Zentimeter [148]. Damit ergibt sich für die angegebene Neutronendosis eine initiale Vakanzenkonzentration von  $3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . In der Bilanz werden somit 2% der Vakanzen zu Vakanzaggregaten, wie W29- und R4-Zentren. Zu bemerken ist auch, dass der mittlere Abstand der Vakanzen in diesem Fall bei etwa 3 nm liegt, was ein kritischen Abstand für die Aggrega-



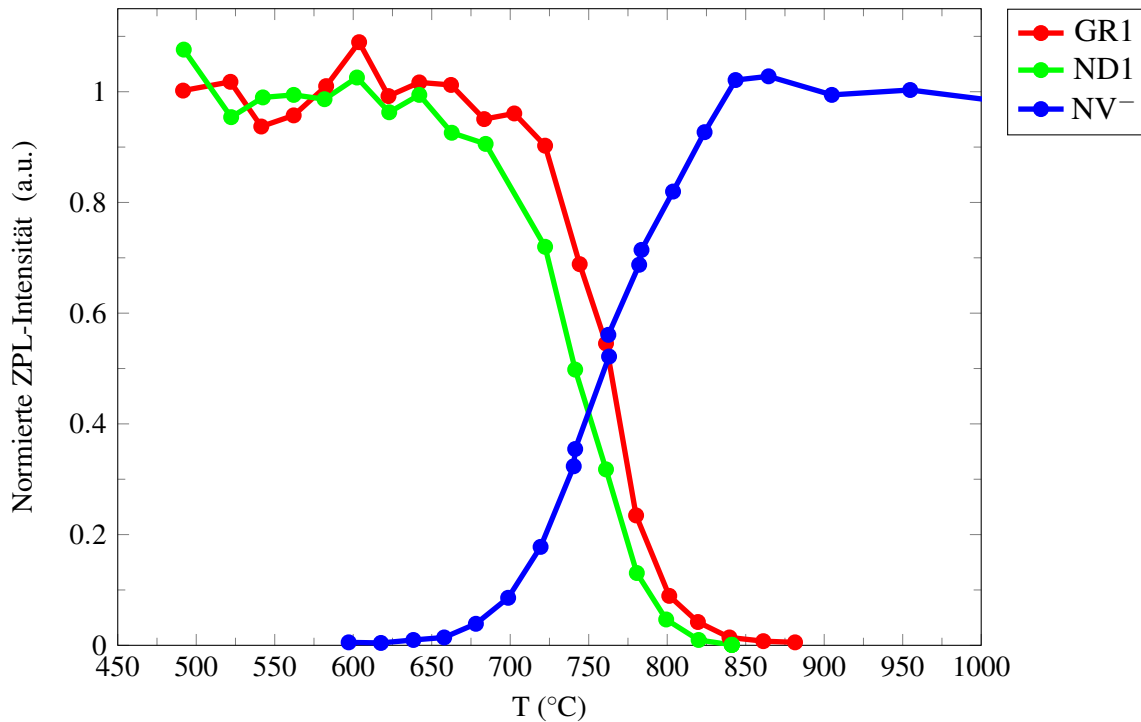


Abb. 19: Normierte Intensität der ZPLs von GR1-, ND1- und NV-Zentren in Abhängigkeit von der Ausheilungstemperatur. Der untersuchte Diamant vom Typ Ib wurde bei Raumtemperatur mit Elektronen mit einer Energie von 2 MeV und einer Dosis von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Nach jeder isochronen Ausheilung von 30 min wurde die jeweilige Intensität der Absorption der entsprechenden ZPL bestimmt. (Daten entnommen aus [111])

tion während der Bestrahlung mit schweren Ionen in Typ IIa Diamanten ist [141]. Zusammenfassend kann daher angenommen werden, dass negativ geladene Vakanzen, wie sie in Typ Ib Diamanten in Mehrheit nach einer entsprechenden Bestrahlung vorkommen, kaum zur Aggregation neigen. Vielmehr kann von einer abstoßenden Coulombwechselwirkung zwischen negativ geladenen Vakanzen, welche der Aggregation entgegen wirkt, ausgegangen werden.

Insofern die Vakanzen negativ geladen sind, ist ein entsprechender Anteil an P1-Zentren ionisiert und positiv geladen. Daher sollten ND1-Zentren und  $\text{N}^+$  aufgrund der anziehenden Coulombwechselwirkung NV-Zentren bilden.

In Abb. 19 sind die normierten Intensitäten der NV-, GR1, ND1-ZPL gegen die Ausheilungstemperatur zwischen 450 °C und 1000 °C aufgetragen [111]. Der verwendete Diamant vom Typ Ib wurde mit einer Dosis von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Die verwendete Energie der Elektronen war 2 MeV. Zu sehen ist auch, dass die ND1-Zentren im Verhältnis zu den GR1-Zentren bei geringeren Temperaturen ausheilen und so zur Bildung von NV-Zentren

beitragen. Dass, wie angenommen, die ND1-Zentren zunächst ionisiert werden um dann als GR1-Zentrum mobil zu sein und schließlich NV-Zentren bilden, kann wie bereits diskutiert ausgeschlossen werden.

Auch in Abb. 20 ist deutlich zu sehen, dass die Bildung von NV-Zentren in Typ Ib Diamanten stark mit der Ausheilung von ND1- und GR1-Zentren korreliert ist [74]. Der Diamant wurden mittels Elektronen mit einer Energie von 2 MeV und einer Dosis von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Dargestellt ist das zeitabhängige Ausheilungsverhalten der Absorptionsintensitäten bei 750 °C. Es zeigt sich, dass im Wesentlichen die Abnahme der ND1-Absorption mit der Zunahme der NV-Absorption korreliert ist. Zwischen 2 und 4 h ist die GR1-Absorption annähernd konstant.

In der vorliegenden Arbeit und den eigenen Veröffentlichungen steht die Implantation

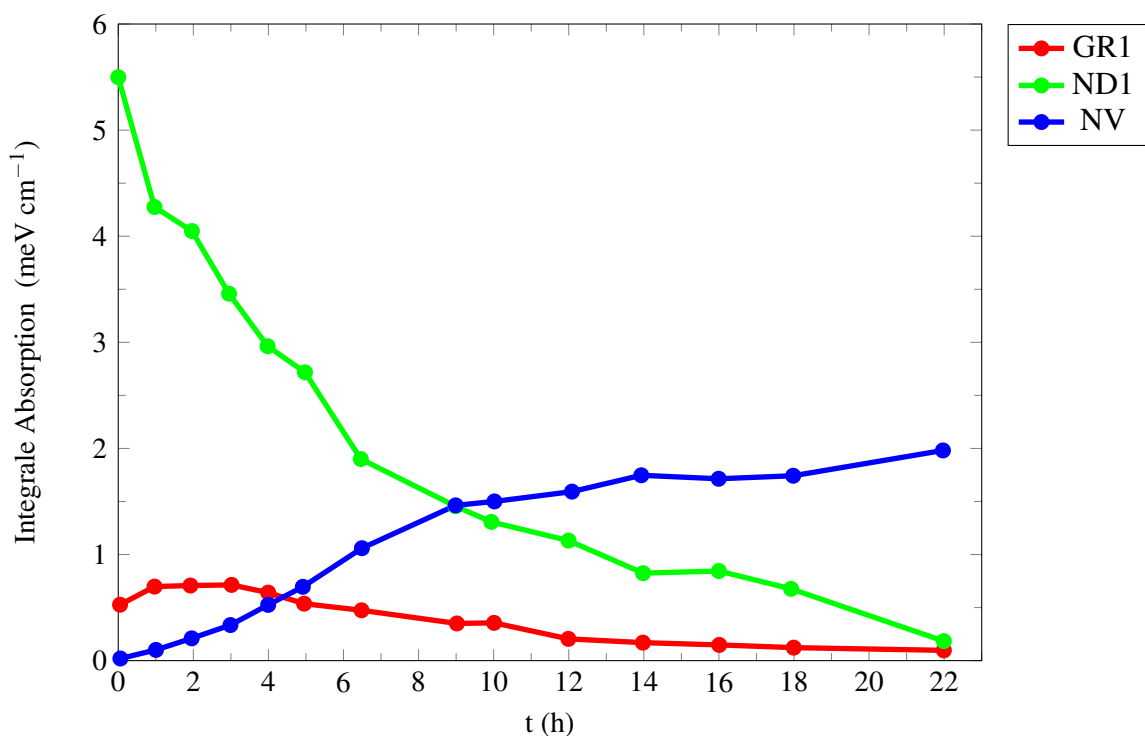


Abb. 20: Konzentration von Vakanz (GR1, ND1) und NV-Zentren in Abhängigkeit der thermischen Ausheilungszeit in Typ Ib Diamant. Der Diamant wurde mit 2 MeV Elektronen und einer Dosis von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt, bei 750 °C über 22 h ausgeheilt und es wurde im stündlichen Intervall die integrale Absorption von GR1, ND1 und NV bestimmt.

von Dotanten und Farbzentren im Vordergrund. In Abb. 21 ist die Ausheilung von einer Stickstoffzwischengitterkonfiguration ( $N_I$ ) dem *single nitrogen*  $\langle 001 \rangle$  *split-interstitial* (LVM= $1612 \text{ cm}^{-1}$ ) zusammen mit R2-Zentrum dargestellt [149]. Es wird deutlich, dass

diese Stickstoffkonfiguration im vergleichbaren Temperaturbereich wie das R2-Zentrum ausheilt. Daher ist davon auszugehen, dass ein implantiertes Stickstoffatom, wenn nicht schon während der Implantation, oberhalb von 450 °C in das Diamantgitter substitutionell eingebaut wird.

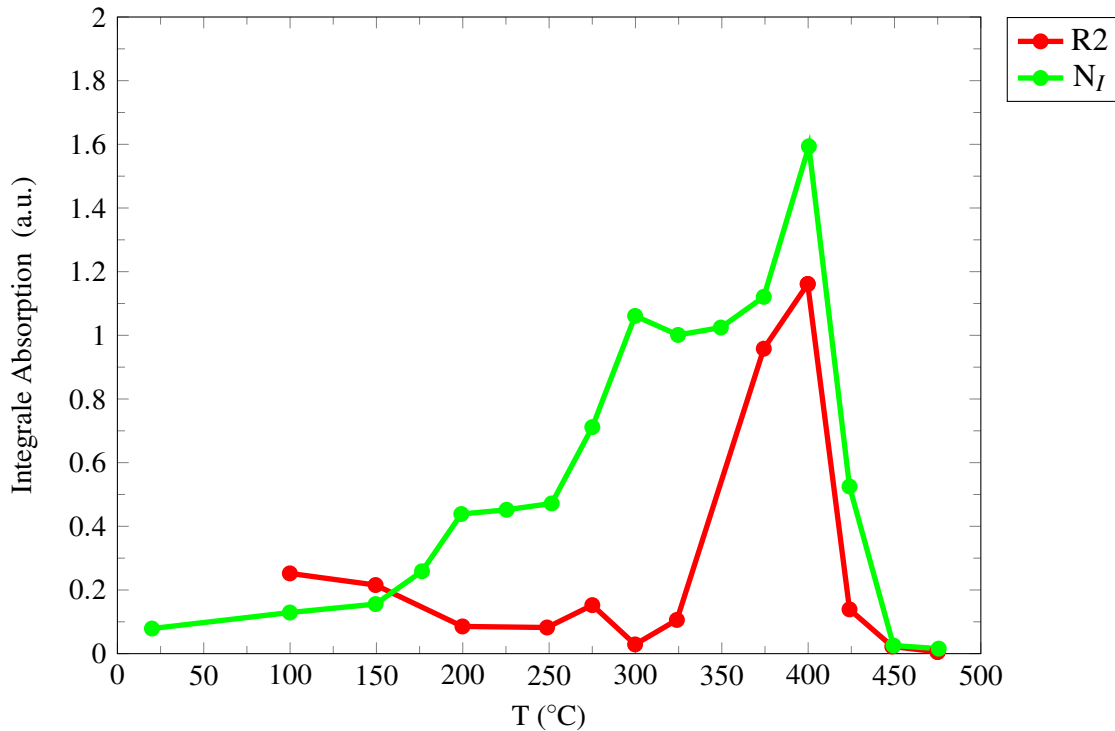


Abb. 21: Integrale Absorption von R2 und  $N_I$  ( $LVM\ 1612\ cm^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Ausheilungstemperatur. Der Diamant vom Typ Ib wurde bei  $-53,15\ ^\circ C$  mit 2 MeV Elektronen und Dosis von  $1 \cdot 10^{18}\ cm^{-2}$  bestrahlt. Seine P1-Konzentration betrug 320 ppm. Jede isochrone Temperung dauerte 60 min. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität von R2 entsprechend skaliert. (Daten entnommen aus [149]).

Zusammenfassend ergeben sich aus der zugrunde liegenden Literatur folgende Aussagen und Schlüsse.

- In stickstoffhaltigen Typ Ib Diamanten liegen Vakanzen in Abhängigkeit der P1-Konzentration im Wesentlichen negativ geladen als ND1-Zentrum vor, insofern ihre Konzentration die der P1-Konzentration unterschreitet. Daraus folgt eine verminderte Rekombination während der Bestrahlung und somit eine höhere Vakanzenkonzentration verglichen zu Typ IIa Diamanten.
- Ebenso wie die Erzeugungsrate von Vakanzen werden negativ geladene Frenkel-Paare (W11/W13) stabilisiert und dissoziieren oberhalb von 400 °C in Typ Ib Diamanten. Dies führt, verglichen zu Typ IIa Diamanten, zu einer weiteren Zunahme von negativ geladene Vakanzen (ND1).
- Der negative Ladungszustand der Vakanzen vermindert deutlich ihre Aggregation. Insofern die Vakanzenkonzentration kleiner als die P1-Konzentration ist, werden in Typ Ib Diamanten vor allem NV-Zentren gebildet.
- Neben der Abwesenheit von Frenkel-Paaren heilen 20% der neutralen Vakanzen durch Rekombination mit R2-Zentren zwischen 400 und 500 °C in Typ IIa Diamanten aus.
- In Typ Ib Diamanten werden nur sehr wenig Aggregate wie TH5, R4, M1, M2, W29 nach dem Ausheilen der Vakanzen beobachtet.
- In Typ IIa und Typ IIb Diamanten kommt es hingegen vorrangig zu einer Bildung von Doppelvakanzen (R4). Da noch weitere Vakanzaggregate wie R5 (3 Vakanzen) und O1 (4 Vakanzen) in ähnlich hohen Konzentrationen mit dem Verhältnis R4:R5:O1 von 3:2:1 in Typ IIa vorkommen, ist die allgemeine Aggregation der dominierende Prozess bei der Ausheilung.

---

### 3. Kumulativer Teil der Dissertation

- 3.1. Veröffentlichung Nr. 1 *Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements*



# Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements



T. Lühmann\*, R. Wunderlich, R. Schmidt-Grund, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Grundmann, J. Meijer

Felix Bloch Institute for Solid State Physics, University of Leipzig, 04103, Leipzig, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 March 2017

Received in revised form

19 May 2017

Accepted 29 May 2017

Available online 31 May 2017

## ABSTRACT

Amorphous thin films were produced embedded in a diamond matrix by high energy He<sup>+</sup>-ion irradiation. The films were subsequently annealed at different temperatures up to graphitization and characterized by spectroscopic ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements. Changes of the optical constants depending on the annealing temperature were observed and using the optical effective-medium-approximation-model (EMA), assuming stochastic packing of hard spheres and a grain size estimate from the Raman results, an average distance between the spheres of about 6 Å was found. This distance can be correlated with the localization length parameter of the variable range hopping transport mechanism obtained from resistance measurements.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Diamond and graphite are allotropes of carbon. Graphite is characterized by  $sp^2$ -hybridized bonds, it is electrically conductive, mechanically soft and optically highly absorbent. In contrast, diamond exhibits  $sp^3$ -hybridized bonds and it is the hardest natural material, chemically inert, has a wide band gap and is consequently optically transparent over a wide spectral range. Graphite is the stable phase of carbon and diamond is formed under extreme conditions. The complete or local transformation from one allotrope to the other is possible. On the one hand, if several  $sp^3$  bonds are broken by an input of energy, like laser beam or particle irradiation, diamond is transformed to amorphous graphite-like carbon. Following temperature annealing process then further transform it to graphite. On the other hand graphite undergoes a transformation to diamond at high pressure and high temperature. The two different bonding configurations of carbon are separated by a potential barrier, which is correlated to the critical energy density  $E_c = D_c \cdot \nu / X$  [1], where  $D_c$  is the critical fluence for the diamond-graphitization,  $\nu$  is the deposited energy per ion and  $X$  is the depth of the implanted ions. Different mixtures between  $sp^3$

and  $sp^2$  hybrid bonds are possible depending on the defect concentration. Variation of the mixture of the two bond types and of the degree of crystallinity results in different physical and chemical properties. This leads to a large number of miscellaneous materials like thermally evaporated carbon [2], glassy carbon [3] and amorphous diamond-like diamond [4].

One possibility to induce local defects in diamond is ion beam irradiation. Controlling the energy loss of the ion beam via the mass, kinetic energy and fluence of the ions allows to form 3-dimensional structures inside the diamond by focusing the ion beam accordingly. The defect concentration and thus the degree of graphitization can be controlled by the fluence of irradiation. At high fluences, a nearly complete transformation of non conductive diamond into a conductive graphite-like carbon phase [5] is possible [6–10]. This has been used to structure diamond samples, since the highly graphitized phase can be etched easily [11–13]. As a simple model, the graphitization process can be described by the creation of  $sp^2$ -spheres inside a  $sp^3$ -matrix [1], which is also found by molecular dynamic simulations [14–16].

But so far, details of the real structure as well as the evolving macroscopic physical properties have not been studied thoroughly. However, TEM investigations indicate graphite grains inside diamond host material [17,18]. In this work, we investigate buried thin film structures in diamond produced by focused He<sup>+</sup>-ion beam

\* Corresponding author.

E-mail address: [t.luehmann@web.de](mailto:t.luehmann@web.de) (T. Lühmann).

irradiation. By modeling their optical response obtained by spectroscopic ellipsometry (SE) using the Bruggemann effective-medium-approximation-model (EMA) [19,20], in combination with Raman investigations, we were able to determine some structural properties by optical means. The determined structural parameters and the observed 3D-variable-range-hopping-mechanism (VRH) [1,21–27] leads to an estimation of the localization length parameter and the density of states at the Fermi level.

## 2. Experimental

### 2.1. Ion-beam amorphization

All experiments are performed using single-crystal diamonds of type IIa from Element Six. The single crystal diamonds have a size of 2.5 mm × 2.5 mm × 0.3 mm. The LIPSON accelerator and micro probe provide an opportunity to write any desired 2D structure by a focused ion beam inside single-crystal diamond targets [28]. He<sup>+</sup> ions with 1.8 MeV kinetic energy were focused to a spot size of 3 μm in diameter. As simulated by “stopping and range of ions in matter” (SRIM-2013) using detailed calculation with full damage cascades [29], the maximum amorphization depth in diamond is then  $\bar{X}_{\text{SRIM}} = 3 \mu\text{m}$ . The depth of the structures is defined by the kinetic energy of the impinging ion beam. In order to allow a fast change of the depth, we use a rotating foil mask system in front of the target. The thickness of the stopping-foils defines the energy loss and thus the depth of the structures without changing the accelerator voltage. This provide the opportunity to write any structures in different depth exactly on top of each other and thus generate complex conductive 3D structures. The foils are produced by physical vapor deposition (PVD) and their thicknesses are measured by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Four different copper stopping foils (CSF) with thicknesses  $d_{\text{Cu}} = \{600, 2500, 2800, 3100\}$  nm were produced and fixed in the rotating foil mask holder. The Energy spread due the passage of the incident ions through the thickest used CSF is smaller than 3%. The beam broadening due to straggling within the foil is below 1 μm and can be neglected for the experiments reported here.

### 2.2. Spectroscopic ellipsometry

The non destructive optical method SE has been used to determine the depth of the amorphous thin films as well as their dielectric function. A similar investigation was done in Refs. [30,31]. For the presented investigation, square structures (F1, ..., F7) with areas of 500 μm × 500 μm are produced at different depths  $\bar{X}$  using the corresponding CSF. SRIM simulations have been performed to estimate the depth  $\bar{X}_{\text{SRIM}}$  of the buried structures depending on the

CSF thickness and were compared with the depth  $\bar{X}_{\text{ellips}}$  obtained from the SE model. The experimental parameters of the buried layers are given in Table 1. Here  $\bar{X}_{\text{SRIM}}$  is the mean value of the simulated vacancy distribution, by considering a displacement energy of each carbon atom of  $E = 48$  eV [32], and  $\bar{X}_{\text{ellips}}$  is the sum of the surface roughness thickness  $d_r$  and the thickness of the diamond layer above the buried structure  $d_d$  (Fig. 1).

In ellipsometry, the change of the polarization state of a light beam is measured after reflection or transmission through a sample. This can be expressed by the ratio  $\tilde{\rho}$  of the complex reflection coefficients  $\tilde{r}_p$  and  $\tilde{r}_s$  for light polarized parallel (p) and perpendicular (s) to the plane of incidence, which is spanned by the beam direction and the samples surface normal.  $\tilde{\rho}$  is connected to the real and imaginary parts of the complex reflectivity and thus to the materials complex dielectric function (DF)  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  in the simplest case of optically isotropic and non-depolarizing materials. The ellipsometry parameters  $\tan(\Psi)$  (amplitude ratio of the electric field strength) and  $\Delta$  (phase difference between the two linear polarization eigenmodes) are the measured quantities thereby defined as:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}. \quad (1)$$

The SE data are modeled by means of transfer matrix calculations considering a four-layer model consisting of a surface roughness layer, a diamond layer, a graphite like diamond layer (EMA) and a diamond bulk substrate see Fig. 1.

The dielectric function (DF) of the graphite-like diamond, unlike to Ref. [30], is in our case described by the EMA approach, see Eq. (2), mixing the DF of diamond and graphite with different material ratios  $p_a/p_b$  and considering the screening factor  $l$ :

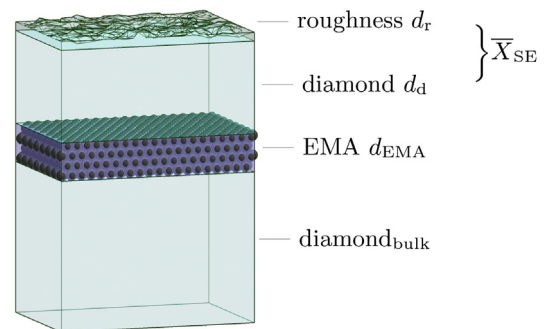
$$\frac{\epsilon_b - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + l(\epsilon_b - \epsilon_{\text{eff}})} (1 - p_a) + p_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + l(\epsilon_a - \epsilon_{\text{eff}})} = 0 \quad (2)$$

This EMA approximation was used by Lee [33] to investigate the amount of sp<sup>3</sup>-bonds in amorphous carbon thin films. In the EMA approach it is assumed that the particles do not penetrate each other. This allows a direct comparison with the percolation approach as, e.g. applied for modeling of the electrical conductivity of diamond and graphite depending on the defect concentration [1]. In Eq. (2),  $\epsilon_a$  and  $\epsilon_b$  are the dielectric functions of graphite and diamond taken from literature [34].  $\epsilon_{\text{eff}}$  is the resulting effective dielectric function of the EMA layer.  $p_a$  is the volume fraction of graphite and  $p_b$  is the volume fraction of diamond with  $p_a + p_b = 1$ , which can be changed through annealing. The parameter  $l$  is the screening parameter which can be interpreted as a form factor. The surface roughness layer is also described by the EMA approach

**Table 1**

Experimental parameters for the structures F1–F7.  $\phi$  is the fluence of the ion beam. The used mask thickness is  $d_{\text{Cu}}$  and the simulated value of the depth  $\bar{X}_{\text{SRIM}}$ .  $\bar{X}_{\text{SE}}$  is the sum of roughness  $d_r$  and the thickness  $d_d$  of the diamond layer above the graphite like diamond EMA layer in the ellipsometry four-layer model Fig. 2. The parameter  $d_{\text{EMA}}$  was estimated by SRIM. The error of  $\bar{X}_{\text{SE}}$  contains the error of  $d_r$ ,  $d_d$  and is in the range of few 10nm according to the ellipsometer software.

|    | $\phi$<br>[10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ] | $d_{\text{Cu}}$<br>[μm] | $\bar{X}_{\text{SRIM}}$<br>[μm] | $\bar{X}_{\text{SE}}$<br>[μm] | $d_r$<br>[nm] | $d_{\text{EMA, SRIM}}$<br>[nm] |
|----|--|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|
| F1 | 4.07   | 0                       | 3.06                            | 3.11                          | 19            | 90                             |
| F2 | 3.97   | 0.6                     | 2.40                            | 2.32                          | 20            | 80                             |
| F3 | 2.8  | 0                       | 3.06                            | 3.08                          | 18            | 85                             |
| F4 | 2.8  | 0.6                     | 2.40                            | 2.36                          | 20            | 75                             |
| F5 | 12.1   | 2.5                     | 0.64                            | 0.55                          | 15            | 240                            |
| F6 | 12.1   | 2.8                     | 0.35                            | 0.20                          | 15            | 250                            |
| F7 | 12.1   | 3.1                     | 0.14                            | 0.10                          | 20            | 265                            |



**Fig. 1.** Sketch of the ellipsometry four-layer model. EMA stands for the graphite-like diamond layer. (A colour version of this figure can be viewed online.)

mixing the optical constants of diamond [34] and air equally and assuming  $l = 1/3$ . In modeling the ellipsometric data the thicknesses  $d_r$  and  $d_d$  are varied. The bulk substrate was assumed as semi infinite, i.e. no reflections from the unpolished backside occur. Regression analysis using a Levenberg-Marquard algorithm was applied to best match the model to the experimental data.

To investigate the influence of the annealing process on the optical constants of the amorphized layer and eventually thickness changes of the top diamond layer, the layers F1-F4 located in different depths have been annealed at several temperatures  $T = \{700, 800, 900, 1000, 1100, 1200\}$  °C during 4 h in a high temperature vacuum furnace at a pressure of  $6 \times 10^{-6}$  mbar and measured after each annealing step. The layers F5-F7 were only measured after irradiation and after a single annealing step at  $T = 1200$  °C. The annealing time was chosen to ensure an equilibrium state [35].

### 2.3. Raman

Raman measurements were performed with the confocal Raman microscope alpha200R+ from WitTec GmbH. The incident wavelength is 532 nm, the pinhole is 25  $\mu\text{m}$  and the objective has a numerical aperture of 0.9 and a magnification of 100 $\times$ . In this case the lateral resolution is roughly near 300 nm and the depth resolution is near 900 nm. The graphite grain size  $L_a$ [nm] has been estimated from the experimental Raman spectra using a model, which correlates the integrated intensities of the D- and G-band features from the graphite grains as [36]:

$$L_a = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda_1^4 \left[ \frac{I_D}{I_G} \right]^{-1}. \quad (3)$$

Here,  $\lambda_1$  is the laser excitation wavelength of 532 nm and  $2.4 \times 10^{-10} \text{ nm}^{-3}$  is an empirical prefactor [36].

### 2.4. Electrical measurements

The electrical measurements were performed in a temperature range between 30 K and 300 K on a wire structure (WS) with a length of 1825  $\mu\text{m}$ , width of 25  $\mu\text{m}$  and thickness of  $\sim 0.15$   $\mu\text{m}$ , buried in a depth of 3  $\mu\text{m}$  in diamond. This wire was produced by using a fluence of  $\phi = 2.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and annealed at  $T = 1200$  °C. To create a conducting path from the buried wire to the surface we use a special copper grid mask with thickness gradients which is described in Ref. [37]. The electrical resistance  $R$  of the buried structures is dominated by the VRH mechanism and therefore dependent on temperature. The general expression of this resistance  $R_{\text{VRH}}$  is given by Ref. [38]:

$$R_{\text{VRH}}(T) = R_0 \sqrt{T} \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right]. \quad (4)$$

The prefactor  $R_0 \sqrt{T}$  represents the temperature dependent Mott prefactor  $R_{00}(T) = R_0 \sqrt{T}$  [39] with a temperature independent prefactor  $R_0$ . In Eq. (4) the hopping temperature  $T_0$  is given by:

$$T_0 = \frac{512}{9\pi} \frac{1}{\xi^3 k_B N(E_F)}. \quad (5)$$

where  $N(E_F)$  is the density of states at the Fermi level,  $\xi$  is the localization length and  $k_B$  is the Boltzmann constant.

## 3. Results

The combination of the results from optical and electrical methods allow an estimation of the localization length  $\xi$  and the density of states at the Fermi level  $N(E_F)$  in the following way:

$$\left. \begin{array}{l} \text{SE} \Rightarrow p_a \\ \text{Raman} \Rightarrow L_a \\ R_{\text{VRH}}(T) \Rightarrow T_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \xi \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow N(E_F). \quad (6)$$

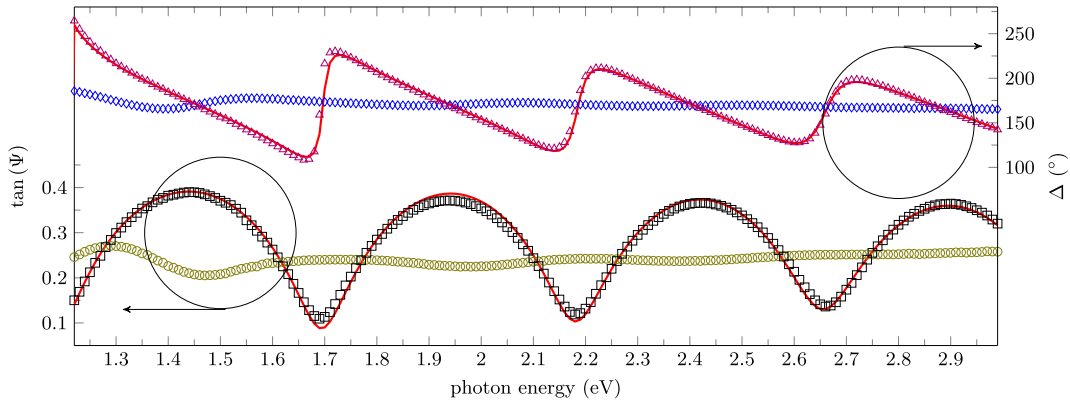
SE was applied to determine the actual depth  $\bar{X}_{\text{SE}}$  of the structures. An example for the model approximation and the fit to the experimental SE data  $\tan(\Psi)$  and  $\Delta$  is shown in Fig. 2 for an implanted layer before and after annealing at  $T = 1200$  °C. Oscillations due to thickness interferences are clearly visible, allowing a precise determination of  $\bar{X}_{\text{SE}}$ . In the model analysis, the thickness  $d_{\text{EMA}}$  is set to an average value of  $\bar{d}_{\text{EMA}} = 150$  nm for all samples. This was done because the strong absorption of the included graphite hinders a precise thickness determination in the SE analysis. The chosen average value is supported by the SRIM simulated damage distribution of the structures F1-F7 considering the graphitization damage threshold  $N_V = 9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [7] for high ion energies (Fig. 3 see Table 1). The uncertainty of the volume concentration of graphite  $p_a$  due to the uncertainty of the thickness is  $\Delta p_a \approx \pm 5\%$  in maximum, even if  $d_{\text{EMA}} \rightarrow \infty$  is set. TEM studies on similarly produced structures in Ref. [40] reveal a thickness which is in agreement to our estimated range.

For all investigated structures, we found a linear dependence of both,  $\bar{X}_{\text{SE}}$  and  $\bar{X}_{\text{SRIM}}$ , on the thickness of the actually used CSF and thus the kinetic energy of the ions, with similar values for the slope  $k_{\text{SE,SRIM}}$  and the offset  $h_{\text{SE,SRIM}}$  for both methods, (see Fig. 3).

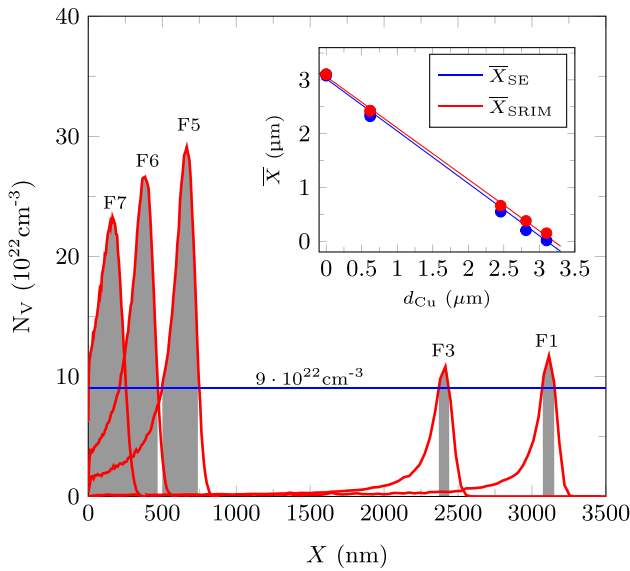
The screening parameter  $l$  from the EMA layer shows no significant temperature dependence and is fixed to an average  $\bar{l} = \frac{1}{3}$ , assuming the graphite grains being spheres in agreement with Ref. [1]. In contrast, the EMA-parameter  $p_a$  was found to depend on the annealing temperature, reflecting the healing of the created defects towards the creation of graphite-like diamond, (see Fig. 4). The annealing temperature dependence is similar for all thin films F1-F7. For modeling the data of the untreated structures, the EMA-model fails. In this case, it is probably required to include a third component in the EMA layer to simulate the strongly amorphized layer, but this is beyond the scope of this work. A volume concentration of graphite spheres of roughly 30% is determined in the layers F1-F4 for the first annealing temperature  $T = 700$  °C. Fig. 4 shows the increase of the volume concentration of graphite with increasing annealing temperature. The volume concentration saturates at  $T \sim 900$  °C at a value of  $\sim 60\%$ .

For the electric transport in such disordered graphite layers many studies identified the 3D-variable-range-hopping-mechanism (VRH) as the main mechanism [21,23,26]. Thus we assume separated sphere-like graphite grains inside a diamond host within the EMA-approach. In similar annealed structures [17], TEM studies indicate graphite nano-structures and diamond nano crystallites. Considering dense packing of equal hard spheres, the volume fraction is  $p_s = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$  (green line in Fig. 4), which is the theoretical maximum. The creation of lattice defects by ion bombardment and the amorphization of the buried layer is a random process. Thus the volume concentration should be smaller than for the ideal densest packing. By simulations of random packing for equal hard spheres, a maximum concentration of  $p_{\text{rs}} = 63.6\%$  is obtained [41] (red line in Fig. 4). The distance between the spheres reaches zero at this high theoretical packing densities and the





**Fig. 2.** Experimental spectra (symbols) of the ellipsometry angles  $\tan\Psi$  (left) and  $\Delta$  (right) along with the model calculated (lines), of the structure F5 pristine after ion-beam irradiation ( $\diamond$  and  $\circ$ ) and after annealing at 1200 °C ( $\square$  and  $\triangle$ ). (A colour version of this figure can be viewed online.)



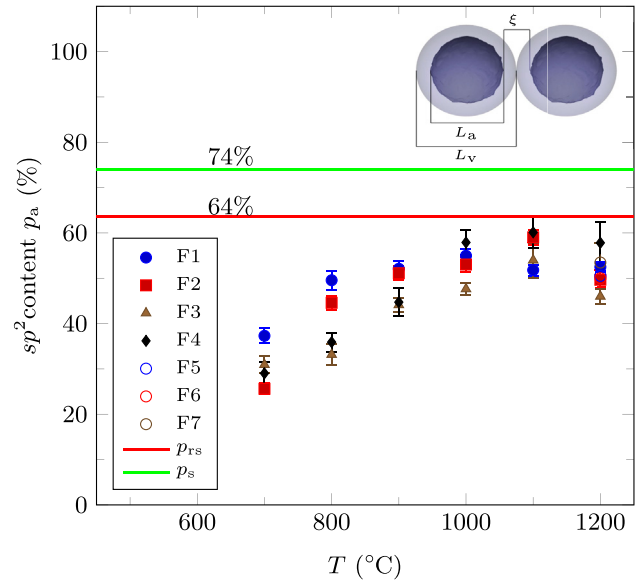
**Fig. 3.** Damage distribution of the structures F1-F7 simulated by SRIM using the experimental parameters from Table 1. The gray bars mark the thickness of the layer which is correlated to the graphitization damage threshold  $N_V = 9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  for high ion energies [7] (blue line). The inset shows the depth of the buried structure  $\bar{X}$  vs. CSF thickness  $d_{\text{Cu}}$  for the SRIM (red symbols/line) simulated and SE blue symbols/line data. The slope provides  $k_{\text{SE}} = -0.97 \pm 0.02$ ,  $k_{\text{SRIM}} = -0.96 \pm 0.02$  and the offset  $h_{\text{SE}} = 3022 \pm 40 \text{ nm}$ ,  $h_{\text{SRIM}} = 3062 \pm 30 \text{ nm}$ . (A colour version of this figure can be viewed online.)

hopping distance as well. In this case the grains are not isolated by amorphous carbon host material [21].

The average maximum volume concentration found for structure F1 is determined by SE to  $p_a = 52 \pm 5\%$  after annealing at the highest temperature. The difference can be explained by assuming graphite grains which have a disordered diamond-like shell with a diameter  $L_v$  (see sketch in Fig. 4). The resulting difference between the diameter  $L_v$  and the graphite grain diameter  $L_a$  estimated from Raman measurements can be used to estimate the localization length  $\xi$  for the hopping distance:

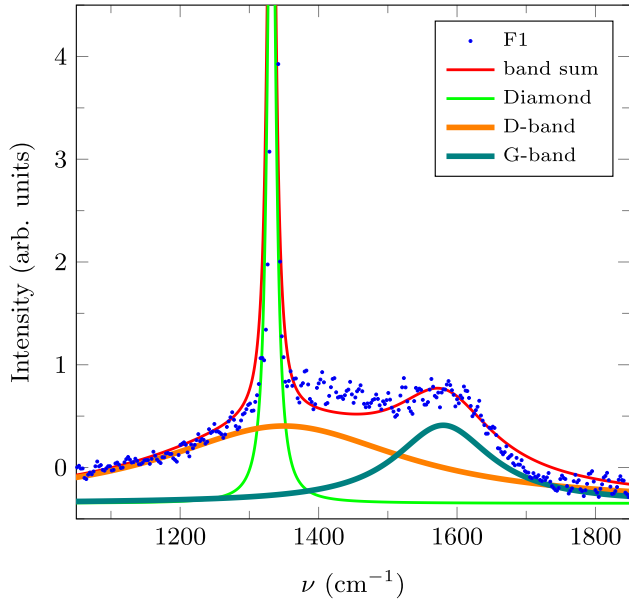
$$\xi(p_a) = L_a \cdot \left( \left( \frac{p_v}{p_a} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right). \quad (7)$$

The  $p_v$  represent the theoretically maximum volume concentration of the densest packing of equal hard spheres  $p_s$  or the

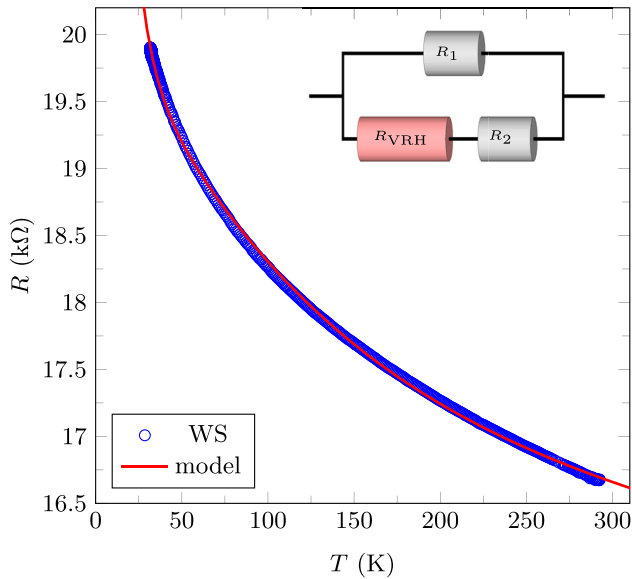


**Fig. 4.** Volume concentration of graphite  $p_a$  (symbols) obtained from the EMA-layer approach in dependence on the annealing temperature. The maximum concentration calculated for the densest packing of equal hard spheres  $p_s$  is given by the green line and those for randomly distributed spheres  $p_{rs}$  by the red line. The inset sketch shows the relation between the diameter  $L_a$  from Raman analysis (Fig. 5) corresponding to the measured  $p_a$  and the diameter  $L_v$  corresponding to  $p_{rs}$  or  $p_s$  and the resulting localization length  $\xi$ . (A colour version of this figure can be viewed online.)

randomly distributed spheres  $p_{rs}$ . The diameter ratio is associated to the concentration ratios  $L_v(p_a) = L_a \cdot \sqrt[3]{(p_v/p_a)}$ , where  $L_v(p_a)$  is the shell diameter of mathematically densest spheres or for the randomly packed spheres. The presence of graphite is evidenced by Raman spectroscopy. For example, Raman data of the structure F1 after annealing at  $T = 1200^\circ \text{ C}$  is shown in Fig. 5. Clear G- and D-bands are observed. Fig. 5 shows the model line-shape analysis of Raman data using Lorentzians for each of the bands: diamond ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) as well as, D-band ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) and G-band ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) as the typical graphite features. From the ratio of the intensities of the D- and G-band ( $I_D/I_G = 2.48$ ) in Eq. (3) an average graphite grain size was estimated to  $L_a^{F1} = 7.7 \pm 1 \text{ nm}$ . This value is in good agreement with TEM investigations from Refs. [18,40]. By using the estimated particle size  $L_a^{F1}$  in Eq. (7),  $\xi_s$  is estimated to a maximum hopping distance of  $1.0 \pm 0.3 \text{ nm}$  (for the ideal densest sphere packing). By using the volume fraction for randomly packed



**Fig. 5.** Raman spectrum of the structure F1 annealed at 1200 °C showing the diamond band at 1332  $\text{cm}^{-1}$  and the typical graphite features (the D-band 1350  $\text{cm}^{-1}$  and G-band 1580  $\text{cm}^{-1}$ ), modeled by Lorentz functions. (A colour version of this figure can be viewed online.)



**Fig. 6.** Resistance vs. temperature of WS, experimental data (symbols) and model approximation of Eq. (8) (red line). The sketch is the equivalent circuit diagram. (A colour version of this figure can be viewed online.)

spheres we obtain  $\xi_{rs} = 0.6 \pm 0.3$  nm.

The VRH mechanism was observed by measuring the resistance of the mentioned buried wire structure in the temperature range of 30 K to 300 K, (see Fig. 6). Since annealing process induces a graphitization of the amorphous wire, the total measured resistance is not completely described by VRH mechanism. In order to describe  $R(T)$ , an equivalent circuit (see inset in Fig. 6) assuming two parallel conducting paths is necessary. One is given by the damaged diamond-like carbon host ( $R_1(T)$ ) in the buried structure with an activation energy  $E_g$  and a prefactor  $R_{10}$ . The other one is the VRH-mechanism  $R_{VRH}(T)$  (Eq. (4)) plus a linear temperature

**Table 2**

Parameters obtained from approximating the equivalent circuit model (Eqs. (4), (8)–(10)) to experimental transport data.

| Parameter                       | Value  | Error |
|---------------------------------|--------|-------|
| $R_{10}$ (kΩ)                   | 86.3   | 0.2   |
| $E_g$ (meV)                     | 32.4   | 0.2   |
| $a_T$ ( $\Omega\text{K}^{-1}$ ) | -0.8   | 0.1   |
| $R_{20}$ (kΩ)                   | 18.7   | 0.1   |
| $R_0$ (mΩ)                      | 45.0   | 5     |
| $T_0$ (K)                       | 163000 | 500   |

dependent contribution  $R_2(T)$ . Both terms take into account the conductive paths contribution from the still disordered carbon region as VRH (which isolate [40] the graphite grains from each other) and the metallic-like from the graphite grains. This leads to a temperature-dependent electrical resistivity as:

$$R(T) = \left( \frac{1}{R_1(T)} + \frac{1}{R_{VRH}(T) + R_2(T)} \right)^{-1}, \quad (8)$$

$$R_1(T) = R_{10} \exp \left[ \frac{E_g}{2k_B T} \right], \quad (9)$$

$$R_2(T) = a_T T + R_{20}. \quad (10)$$

This model describes the experimental data in the whole measured temperature range very well as shown in Fig. 6. The fit parameters are listed in Table 2. The activation energy value  $E_g$  is of the same order as it was found in Ref. [42] for thin mesoscopic graphite. While for low temperature, the mechanism related to  $R_1(T)$  does not contribute to the conductivity because of the high value of  $R_{10}$  and  $E_g$ , for higher temperatures it reflects the semi-conducting behavior of the amorphous diamond-like host material. For the linear term, we have obtained a negative temperature coefficient  $a_T$ , which was also found in Refs. [42–46]. By using Eq. (5) the obtained  $T_0 = 1.63 \times 10^5$  K and the estimated localization length of  $\xi_{rs} = 0.6$  nm, the density of states at the Fermi level is estimated to  $N_s(E_F) = 6 \times 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ . The localization length estimated from the ideal densest packing is  $\xi_s = 1$  nm, which leads to a value of  $N_s(E_F) = 1.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$  for the density of states. Both values are smaller than the maximum given in Ref. [39]  $N(E_F) \approx 1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ . In contrast, the density of states at the Fermi level of structures without thermal annealing is estimated to be  $N(E_F) = 5.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$  [7]. The differences also arise from higher fluence and the used higher localization length from Ref. [22].

#### 4. Conclusions

The change in the optical constants of irradiated diamond structures before and after annealing were investigated by spectroscopic ellipsometry. The dielectric function of buried amorphous layers is well described by the effective-medium-approximation-model, which yields the degree of graphitization. Supported by the Raman results and under the assumption of randomly packed graphite spheres inside a diamond host, a localization length of  $\xi = 0.6$  nm is estimated for the hopping distance in agreement with the value obtained from the transport results using the 3D-VRH mechanism. This is the first estimate of the localization length by using non-destructive optical measurements. The good description of the transport properties using an equivalent circuit, indicates the presence of nano-graphite grains within a disordered matrix.

## Acknowledgement

We are grateful to Irina Estrela-Lopis (Institute of Medical Physics and Biophysics, Leipzig) for providing the confocal Raman setup. We thank Joachim Starke and Carsten Pahnke for technical support at the LIPSION. J. Barzola-Quiquia is supported by the collaborative project SFB 762 from the DFG.

## References

- [1] R. Kalish, T. Bernsteins, B. Shapiro, A. Talmi, A percolation theory approach to the implantation induced diamond to amorphous-carbon transition, *Radiat. Eff.* 52 (1980) 153–168.
- [2] X.D. Zhu, Y. H. Xu, H. Naramoto, K. Narumi, K. Miyashita, Effect of simultaneous  $ne^+$  ion bombardments on bonding structure of carbon films deposited from thermally evaporated c60 fullerene, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 5083–5090.
- [3] F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak, D.A. Shirley, X-ray photoemission studies of diamond, graphite, and glassy carbon valence bands, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5268–5278.
- [4] A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2477–2512.
- [5] V.S. Vavilov, V.V. Krasnopevtsev, Yu. V. Miljutin, A.E. Gorodetsky, A.P. Zakharov, On structural transitions in ion-implanted diamond, *Radiat. Eff.* 22 (1974) 141–143.
- [6] A.A. Gippius, R.A. Khmel'nitskiy, V.A. Dravin, S.D. Tkachenko, Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 1631–1634.
- [7] P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, S. Borini, A. Lo Giudice, F. Picollo, E. Vittone, Direct fabrication and IV characterization of sub-surface conductive channels in diamond with MeV ion implantation, *Eur. Phys. J. B* 75 (2009) 127–132.
- [8] P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, E. Vittone, Direct fabrication of three-dimensional buried conductive channels in single crystal diamond with ion microbeam induced graphitization, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 870–876.
- [9] R.S. Patti, Three-dimensional integrated circuits and the future of system-on-chip designs, *Proc. IEEE* 94 (2006) 1214–1224.
- [10] F. Picollo, P. Olivero, F. Bellotti, Ž. Pastuović, N. Skukan, A. Lo Giudice, G. Amato, M. Jakšić, E. Vittone, Formation of buried conductive microchannels in single crystal diamond with MeV c and he implantation, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 466–469.
- [11] John D. Hunn, S.P. Withrow, C.W. White, R.E. Clausing, L. Heatherly, C. Paul Christensen, Fabrication of single-crystal diamond microcomponents, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3072.
- [12] Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara, Hitoshi Umezawa, Nobuteru Tsubouchi, Yoshiaki Mokuno, Shinichi Shikata, Fabrication and fundamental characterizations of tiled clones of single-crystal diamond with 1-inch size, *Diam. Relat. Mater.* 24 (2012) 29–33.
- [13] Meiyong Liao, Shunichi Hishita, Eiichiro Watanabe, Satoshi Koizumi, Yasuo Koide, Suspended single-crystal diamond nanowires for high-performance nanoelectromechanical switches, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5393–5397.
- [14] David Saada, Joan Adler, R. Kalish, Computer simulation of damage in diamond due to ion impact and its annealing, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6650–6660.
- [15] R. Kalish, A. Reznik, S. Prawer, D. Saada, J. Adler, Ion-implantation-induced defects in diamond and their annealing: experiment and simulation, *Phys. Status Solidi (a)* 174 (1999) 83–99.
- [16] A. Sorokin, Joan Adler, R. Kalish, Computer simulations of damage due to passage of a heavy fast ion through diamond, *Phys. Rev. B* 70 (2004), <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.70.064110>.
- [17] E.K. Nshingabigwi, T.E. Derry, S.R. Naidoo, J.H. Neethling, E.J. Olivier, J.H. O'Connell, C.M. Levitt, Electron microscopy profiling of ion implantation damage in diamond: dependence on fluence and annealing, *Diam. Relat. Mater.* 49 (2014) 1–8.
- [18] D.P. Hickey, K.S. Jones, R.G. Elliman, Amorphization and graphitization of single-crystal diamond — a transmission electron microscopy study, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 1353–1359.
- [19] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys.* 416 (1935) 636.
- [20] Rolf Landauer, Electrical conductivity in inhomogeneous media, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP, 1978.
- [21] S. Prawer, R. Kalish, Ion-beam-induced transformation of diamond, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 15711–15722.
- [22] J.J. Hauser, J.R. Patel, Hopping conductivity in c-implanted amorphous diamond, or how to ruin a perfectly good diamond, *Solid State Commun.* 18 (1976) 789–790.
- [23] J.J. Hauser, J.R. Patel, J.W. Rodgers, Hard conducting implanted diamond layers, *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 129.
- [24] J.F. Prins, Electrical resistance of diamond implanted at liquid nitrogen temperature with carbon ions, *Radiat. Eff.* 76 (1983) 79–82.
- [25] Johan F. Prins, Onset of hopping conduction in carbon-ion-implanted diamond, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 2472–2478.
- [26] V.P. Popov, L.N. Safronov, O.V. Naumova, D.V. Nikolaev, I.N. Kupriyanov, Yu.N. Palyanov, Conductive layers in diamond formed by hydrogen ion implantation and annealing, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 282 (2012) 100–107.
- [27] F. Picollo, D. Gatto Monticone, P. Olivero, B. A Fairchild, S. Rubanov, S. Prawer, E. Vittone, Fabrication and electrical characterization of three-dimensional graphitic microchannels in single crystal diamond, *New J. Phys.* 14 (2012), 053011.
- [28] F. Menzel, D. Spemann, T. Koal, T. Butz, 3D-structures with arbitrary shapes created in negative resists by grayscale proton beam writing, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 269 (2011) 2427–2430.
- [29] James F. Ziegler, Jochen P. Biersack, The stopping and range of ions in matter, in: *Treatise on Heavy-ion Science*, Springer Science Business Media, 1985, pp. 93–129.
- [30] A.V. Khomich, V.I. Kovalev, E.V. Zavedeev, R.A. Khmel'nitskiy, A.A. Gippius, Spectroscopic ellipsometry study of buried graphitized layers in the ion-implanted diamond, *Vacuum* 78 (2005) 583–587.
- [31] Alfio Battiato, Federico Bosisia, Simone Ferrari, Paolo Olivero, Anna Sytchkova, Ettore Vittone, Spectroscopic measurement of the refractive index of ion-implanted diamond, *Opt. Lett.* 37 (2012) 671.
- [32] J. Koike, D.M. Parkin, T.E. Mitchell, Displacement threshold energy for type IIa diamond, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1450.
- [33] Joungcheol Lee, R.W. Collins, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Analysis of the ellipsometric spectra of amorphous carbon thin films for evaluation of the sp<sup>3</sup>-bonded carbon content, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 999–1009.
- [34] D.F. Edwards, H.R. Philipp, in: E.D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando, FL, 1985, p. 665.
- [35] J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Prawer, Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 5461–5472.
- [36] L.G. Cañado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size  $[l_{\text{sub } a}]$  of nanographite by raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163106.
- [37] J. Barzola-Quiquia, T. Lühmann, R. Wunderlich, M. Stiller, M. Zoraghi, J. Meijer, P. Esquinazi, J. Böttner, I. Estrela-Lopis, Fabrication and electrical transport properties of embedded graphite microwires in a diamond matrix, *J. Phys. D Appl. Phys.* 50 (2017) 145301.
- [38] N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems, *Philos. Mag.* 17 (1968) 1259–1268.
- [39] C. Godet, Hopping model for charge transport in amorphous carbon, *Philos. Mag. Part B* 81 (2001) 205–222.
- [40] S. Rubanov, B.A. Fairchild, A. Suvorova, P. Olivero, S. Prawer, Structural transformation of implanted diamond layers during high temperature annealing, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 365 (2015) 50–54.
- [41] Helmut Hermann, Antje Elsner, Dietrich Stoyan, Behavior of icosahedral clusters in computer simulated hard sphere systems, *J. Non Cryst. Solids* 353 (2007) 3693–3697.
- [42] M. Zoraghi, J. Barzola-Quiquia, M. Stiller, A. Setzer, P. Esquinazi, G.H. Kloess, T. Muenster, T. Lühmann, I. Estrela-Lopis, Influence of rhombohedral stacking order in the electrical resistance of bulk and mesoscopic graphite, *Phys. Rev. B* 95 (2017), <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.95.045308>.
- [43] Jorge L. Choluta-Díaz, Jose Barzola-Quiquia, Harald Krautscheid, Ulrike Teschner, Pablo Esquinazi, Synthesis and magnetotransport properties of nanocrystalline graphite prepared by aerosol assisted chemical vapor deposition, *Carbon* 67 (2014) 10–16.
- [44] S. Dusari, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, Superconducting behavior of interfaces in graphite: transport measurements of micro-constrictions, *J. Supercond. Nov. Magn.* 24 (2010) 401–405.
- [45] Claude A. Klein, Electrical properties of pyrolytic graphites, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 56–79.
- [46] T.I. Galkina, A. Yu. Klokov, A.I. Sharkov, R.A. Khmel'nitskiĭ, A.A. Gippius, V.A. Dravin, V.G. Ral'chenko, A.V. Savel'ev, Bolometric detector embedded in a polycrystalline diamond grown by chemical vapor deposition, *Phys. Solid State* 49 (2007) 654–659.

### 3.1.1. Zusammenfassung und Diskussion Veröffentlichung Nr. 1

Diese Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Graphitisierung von Diamant, induziert durch Ionenstrahlen, sowie der temperaturabhängigen Umwandlung des stark geschädigten Diamantgitters zu einer Graphit-Diamant-Matrix. Diese Matrix kann unter Verwendung von fokussierten Ionenstrahlen mit unterschiedlichen Energien als dreidimensionale elektrisch leitende Struktur innerhalb des Diamanten erzeugt werden.

Diese elektrisch leitende Struktur, erzeugt durch Hochdosis-Ionen-Bestrahlung, weisen den so genannten *3D-variable-range-hopping-mechanism* (VRH) auf. In der Veröffentlichung wird die Änderung der optischen Eigenschaften der erzeugten Dünnschichtstrukturen mittels der zerstörungsfreien Ellipsometrie in Abhängigkeit der Strahlungs dosis, Energie sowie verschiedener Ausheiztemperaturen untersucht. Die optischen Konstanten und deren Änderung können durch Bruggemans *Effective-Medium-Approximation* (EMA) beschrieben werden. Demnach bestehen die elektrisch leitenden Strukturen vereinfacht aus Diamant und kugelförmigen Graphitdomänen. Der mittlere Durchmesser der Graphitkugeln kann mittels Ramanspektroskopie und dem gemessenen Verhältnis zwischen D- und G-Ramanbanden von Graphit zu rund 8 nm ermittelt werden.

Das Verhältnis zwischen Graphit- und Diamant-Anteil kann innerhalb der Strukturen in Abhängigkeit der verwendeten Ausheiztemperatur durch das EMA-Modell bestimmt werden und ergibt einen maximalen sättigenden Graphitanteil von  $(52 \pm 5) \%$  oberhalb von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Unter Berücksichtigung der dichtesten möglichen Kugelpackung ( $74 \%$  Graphitanteil) bzw. der dichteste stochastischen Kugelpackung ( $64 \%$ ) wird als Schlussfolgerung ein mittlerer Abstand zwischen den Graphitdomänen von  $(1,0 \pm 0,3) \text{ nm}$  bzw.  $(0,6 \pm 0,3) \text{ nm}$  bestimmt. Damit kann der ermittelte geringere Graphitanteil erklärt werden. Darüber hinaus wird dieser mittlere Abstand zwischen den Graphitdomänen als Hoppingdistanz bzw. Lokalisationswellenlänge im Modell des VRH verstanden. Dies stellt die erste experimentelle Abschätzung dieser Parameter für diese graphitartigen Strukturen in Diamant dar.

Das wesentliche Ergebnis dieser Veröffentlichung ist somit ein mikroskopischer, struktureller Einblick in den VRH sowie ein weitergehendes Verständnis über die ionenstrahlinduzierte Graphitisierung von Diamant und die Ausheilung und Umwandlung zu einer Graphit-Diamant-Matrix in Abhängigkeit der verwendeten Ausheiztemperatur.

Für die vorliegende Arbeit ist die untersuchte Graphitisierung von Diamant dahingehend von Bedeutung, dass die Aggregation von Vakanzen oder im Allgemeinen von Defekten deutlich wird. Im untersuchten Extremfall bilden sich bedingt durch die Temperung somit


Vakanzcluster bis hin zu Graphitdomänen innerhalb der Diamantmatrix aufgrund hoher Ionenstrahlinduzierter Gitterdefektdichten.

Die beobachtete Sättigung des maximalen Graphitanteils oberhalb von 1000 °C ergibt eine minimal nötige Ausheiztemperatur für Ionenstrahlinduzierte Gitterschäden in Diamant. Da keine weitere Zunahme des Graphitanteils beobachtet wird, kann auf eine Ausheilung des Diamantgitters zwischen den Graphitdomänen geschlossen werden.

### **3.2. Veröffentlichung Nr. 2 *Screening and engineering of colour centres in diamond***

## Topical Review

# Screening and engineering of colour centres in diamond

Tobias Lühmann<sup>1</sup>, Nicole Raatz<sup>1</sup>, Roger John<sup>1</sup>, Margarita Lesik<sup>2</sup>, Jasper Rödiger<sup>3</sup>, Marc Portail<sup>4</sup>, Dominik Wildanger<sup>5</sup>, Felix Kleißler<sup>6</sup>, Kai Nordlund<sup>7</sup> , Alexander Zaitsev<sup>8</sup>, Jean-François Roch<sup>2</sup>, Alexandre Tallaire<sup>9,10</sup>, Jan Meijer<sup>1</sup> and Sébastien Pezzagna<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Nuclear Solid-State Physics, Felix-Bloch Institute for Solid-State Physics, Leipzig University, Linnéstraße 5, 04103 Leipzig, Germany

<sup>2</sup> Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud and Ecole Normale Supérieure de Cachan, 91405 Orsay, France

<sup>3</sup> Fraunhofer Heinrich Hertz Institute, Einsteinufer 37, 10587 Berlin, Germany

<sup>4</sup> Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Rue Bernard Grégory, 06560 Valbonne, France

<sup>5</sup> Westfalenstraße 3, 34131 Kassel, Germany

<sup>6</sup> Department of NanoBiophotonics, Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Am Faßberg 11, 37077 Göttingen, Germany

<sup>7</sup> Department of Physics and Helsinki Institute of Physics, University of Helsinki, Helsinki, Finland

<sup>8</sup> The College of Staten Island, City University of New York, 2800 Victory Blvd, Staten Island, NY 10314, United States of America

<sup>9</sup> Laboratoire des Sciences des Procédés et Matériaux, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, CNRS, 93430 Villetaneuse, France

<sup>10</sup> IRCP Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

E-mail: [sebastien.pezzagna@uni-leipzig.de](mailto:sebastien.pezzagna@uni-leipzig.de)

Received 4 June 2018, revised 31 August 2018

Accepted for publication 7 September 2018

Published 5 October 2018



## Abstract

We present a high throughput and systematic method for the screening of colour centres in diamond with the aim of searching for and reproducibly creating new optical centres down to the single defect level, potentially of interest for a wide range of diamond-based quantum applications. The screening method presented here should, moreover, help to identify some already indexed defects among hundreds in diamond (Zaitsev 2001 *Optical Properties of Diamond* (Berlin: Springer)) but also some promising defects of a still unknown nature, such as the recently discovered ST1 centre (Lee *et al* 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 487; John *et al* 2017 *New J. Phys.* **19** 053008). We use ion implantation in a systematic manner to implant several chemical elements. Ion implantation has the advantage of addressing single atoms inside the bulk with defined depth and high lateral resolution, but the disadvantage of producing intrinsic defects. The implanted samples are annealed in vacuum at different temperatures (between 600 °C and 1600 °C with 200 °C steps) and fully characterised at each step in order to follow the evolution of the defects: formation, dissociation, diffusion, re-formation and charge state, at the ensemble level and, if possible, at the single centre level. We review the unavoidable ion implantation defects (such as the GR1 and 3H centres), discuss ion channeling and thermal annealing and estimate the diffusion of the vacancies, nitrogen and hydrogen. We use different characterisation methods best suited for our study (from widefield fluorescence down to sub-diffraction optical imaging of single centres) and discuss reproducibility issues due to diamond and defect inhomogeneities. Nitrogen is also implanted for reference, taking advantage of

the considerable knowledge on NV centres as a versatile sensor in order to retrieve or deduce the conditions and local environment in which the different implanted chemical elements are embedded. We show here the preliminary promising results of a long-term study and focus on the elements O, Mg, Ca, F and P from which fluorescent centres were found.

Keywords: diamond, ion implantation, nitrogen-vacancy centre, ST1 centre, defect engineering, diffusion, ion channeling

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## Contents

|   |    |
|---|----|
| Introduction  | 2  |
| 1. Method for the ion implantation screening of different chemical elements | 3  |
| 2. Interaction of ions with matter  | 5  |
| 2.1. Defect production and ion channeling                                   | 5  |
| 2.2. Characterisation of implantation defects                               | 5  |
| 2.2.1. GR1 centres (single neutral vacancies).                              | 6  |
| 2.2.2. 3H centres (double C interstitial).                                  | 7  |
| 2.2.3. The 2.807 eV and 3.188 eV centres.                                   | 7  |
| 3. Thermal treatment  | 8  |
| 3.1. Diffusion of vacancies   | 9  |
| 3.2. Diffusion of N atoms   | 10 |
| 3.3. Diffusion of H—passivation of NV centres                               | 11 |
| 3.4. Diffusion of H—CVD overgrowth  | 12 |
| 4. Screening of alternative colour centres in diamond                       | 13 |
| 4.1. Oxygen   | 15 |
| 4.2. Calcium  | 15 |
| 4.3. Fluorine   | 15 |
| 4.4. Magnesium  | 16 |
| 4.5. Phosphorous  | 17 |
| 5. Quality control of implanted colour centres and diamond substrates       | 17 |
| 5.1. Charge state and fluorescence stability—time trace analysis            | 18 |
| 5.2. Spin coherence time—NV-based ODMR                                      | 19 |
| 5.3. Diamond homogeneity—cross-polarisation analysis                        | 19 |
| 5.4. High-resolution implantation—STED microscopy                           | 20 |
| Summary   | 21 |
| References  | 21 |

## Introduction

The emergence of quantum information processing and the search for suitable systems and hosts have shed light on defect-related optical centres in solid-state materials. Colour centres behave like single artificial atoms and, compared to alternative approaches such as quantum dots, they can be fabricated in a well-defined way with identical properties. To achieve long coherence times even at room temperature, it is important that the host material has a wide bandgap (to avoid free charge carriers) and a high Debye temperature (to reduce the interaction with phonons). Diamond, and more particularly, the nitrogen-vacancy (NV) centre, have been widely studied and demonstrated unique optical and spin properties [4, 5] of great interest for a wide range of applications such as quantum computing [6, 7], quantum communication [8, 9] and

the quantum sensing of magnetic fields, [10–12] electric fields [13] or temperature [14–16]. More recently, the possibility of reversibly tuning the charge state of a single NV centre from  $NV^-$  through  $NV^0$  to  $NV^+$  was demonstrated [17, 18], as well as the electrical readout of magnetic resonance using photocurrent measurement [19]. However, despite its outstanding properties, the NV centre has a large electron phonon coupling which leads to only 4% of the light emitted in the zero-phonon line (ZPL). Spectral diffusion is also a serious issue. On the other hand, the silicon-vacancy centre (SiV) possesses many advantages, such as the possibility of producing indistinguishable photons [20] due to an emission mostly found within the ZPL at 737 nm. A direct coherent control of the SiV spin state requires a temperature below 4K to avoid phonon scattering [21, 22]. However, with nano-photonics structures, it is possible to switch single photons and allow the achievement

of entangled SiV centres by indistinguishable Raman photons emitted into a waveguide [23]. Recently, attention has also been focused on other X-vacancy defects involving group IV elements. GeV and SnV centres were both artificially created and observed down to the single centre level. The GeV centre was successfully produced both by ion implantation [24, 25] and by high-pressure growth [26]. It has a sharp and strong photoluminescence band at room temperature with a ZPL at 602 nm and a lifetime of about 1.4 ns with photon count rates measured up to 200 kCts s<sup>-1</sup>. The GeV has a split-vacancy crystal structure similar to that of the SiV centre. The SnV centre shows a ZPL at 620 nm at room temperature [27]. At low temperatures, this line splits up into two peaks with an FWHM of 0.2 nm only [28]. The PbV centre is also expected, but the larger radiation damage produced by a single Pb atom due to its large mass may render the production of this centre more difficult.

A promising defect centre but which still has not been reliably reproduced, so-called ST1, shows optically detected magnetic resonance (ODMR) at room temperature, which is a rare property among optical centres in diamond [2, 3] only shared with the NV centre to date. The electronic level configuration consists of a singlet ground state and a triplet in the excited state. This is an advantage with respect to the NV centre due to the fact that the singlet spin-free ground state should prevent the spin state from decoupling with the environmental spin bath. The ST1 centre does not show hyperfine coupling, indicating a nuclear-spin-free constituent. One of the candidates for this defect is <sup>16</sup>O (oxygen was involved in the etching [2] and in the implantation processes [3] which led to the discovery of the ST1 centre); however, there is no evidence regarding it. In addition, <sup>24</sup>Mg or <sup>40</sup>Ca might also be involved. Interestingly, the L1 defect centre (with very sharp and bright polarised emission with ZPL at 580 nm) was produced together with the ST1 centre by ion implantation [3]. The nature of these two centres is still unknown; however, they may involve the same impurity atom in different configurations. Native centres emitting in the near-infrared were also reported from commercially available diamond samples treated thermally [29] without knowing what they were made of. Note that fluorescent centres related to europium [30] and helium [31, 32] were recently reported.

Therefore, many optically active defects have been observed in diamond, establishing this material as a promising platform for exploring properties at the quantum scale. Nevertheless, the search for new defect centres [33, 34] and the identification of centres of an unknown nature is an ongoing topic. It is of particular importance to develop procedures allowing a reliable control of the formation of those defects which usually have reproducibility issues. The aim of this study is to ‘screen’ the periodic table of elements by implantation and annealing and help retrieve or discover optical centres in diamond in a systematic manner. Wide-field optical characterisation methods were first employed, and then confocal microscopy and spectroscopy, as well as sub-diffraction methods in some special cases.

One of the main challenges regarding quantum applications based on optical centres in diamond concerns the

reproducibility of the diamond substrates and of the optical centre environment. Quality control at the quantum level should be considered and developed; that is, for example, fluorescence stability but also charge state control and close-by defect control, as well as the spin coherence time for ODMR-active centres. All these properties and parameters can be investigated by taking advantage of the extensive experience gained from the NV centres that can be exploited to locally probe the material quality and local environment of the optical centres that we aim to screen.

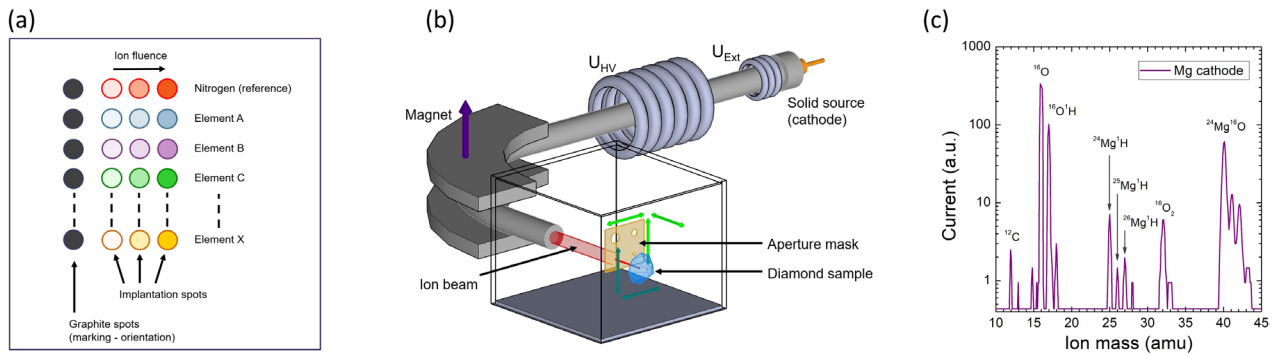
In this paper, we will first present the fabrication method used to search and create optical centres with high throughput. We will briefly recall the ion–matter interactions and discuss the main implantation defects, illustrated by the experimental results, and the effects of thermal annealing. We will then estimate the diffusion coefficient of nitrogen (N), the vacancies, carbon (C) interstitials and hydrogen (H), which are the main species found in an implanted CVD diamond. A short section will be dedicated to diamond homogeneity and quality control of the samples and the created centres. In the last part, we will present the first results of our screening method and discuss the properties of some of the newly found fluorescent centres.

## 1. Method for the ion implantation screening of different chemical elements

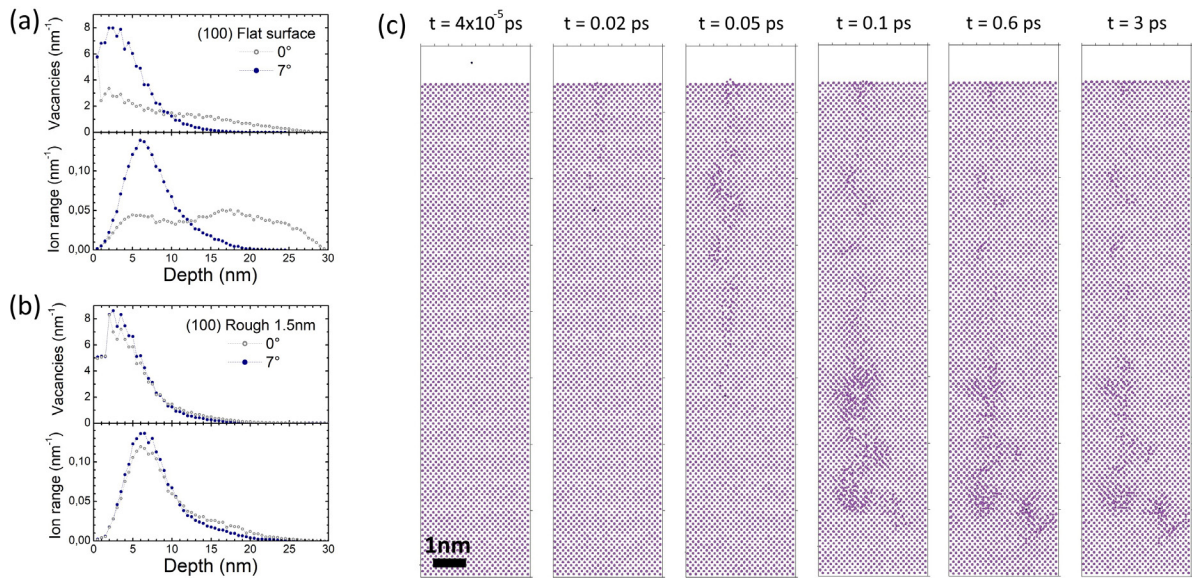
In this first section, the screening of optical centres in diamond by ion implantation will be presented. Ion implantation is the method of choice for a high throughput screening of different chemical elements. The advantages are: the possibility of selecting an atom (also an isotope) or molecule and to implant it with high spatial resolution and in a countable way [35–37], even deterministically [38, 39]. However, it induces defects which require an optimised thermal annealing to heal them out. Chemical vapour deposition (CVD) also enables the creation of some optical centres during the growth (NV, SiV, GeV), with generally better overall properties but without the possibility of screening many elements or placing them on demand [40, 41]. Due to the compact C lattice, large atoms cannot be easily accommodated by direct growth in the film. Phosphorous (P) has, for instance, a very low doping efficiency, especially on a (1 0 0) orientation [42, 43]. This explains why only relatively light elements have been routinely *in situ* doped so far. Moreover, the spatial localisation of the dopants during CVD growth is further complicated by memory effects or long gas residence times that do not easily allow abrupt doping profiles to be obtained. For these reasons, the screening of colour centres through an implantation procedure appears to be a more reliable way to produce specific defect centres.

The systematic study we are following here relies on ion implantation only. An ion accelerator can provide different ion species (atomic or molecular) and ensure that mass selection of the different isotopes is easily achieved. The choice of ion kinetic energy ensures control of the penetration depth. With the use of a focused beam and optical system, it is possible,





**Figure 1.** Colour centre screening in diamond. (a) Scheme of a diamond sample implanted in a systematic manner with a series of chemical elements. Graphite spots are pre-implanted (by ion-beam induced amorphisation followed by thermal annealing) for marking and orientation. N spots are implanted to use NV centres (or H3 centres) as a reference and quality control. The sample will be further annealed at different temperature steps to study the formation and stability of the different defect centres. (b) Scheme of the 100kV ion accelerator showing the easily changeable source cathode, the extraction and acceleration high voltage units, the electromagnet for mass and isotope selection, the aperture system (mounted on an  $xyz$  stage) and the sample stage. (c) Typical mass spectrum of a home-made cathode (here magnesium (Mg)) used in the following and measured at the sample position. The main peaks are labeled with the corresponding elements.



**Figure 2.** (a) CTRIM simulations of 4 keV N implantation into (1 0 0) diamond with a perfectly flat surface at different incidence angles of  $0^\circ$  and  $7^\circ$ . The upper graph shows the vacancy depth profile and the lower graph the ion distribution (simulation done with 50 000 ions). (b) The same simulations in the case of a (1 0 0) surface having a roughness of 1.5 nm. This is done by adding a top layer of amorphous C with a thickness of 1.5 nm. (c) Snapshots of atom positions from an MD simulation of a 4 keV N impact (dark circle) on C (light circles). All atoms in a region of 3.6 nm lateral size in both the  $x$  and  $y$  coordinates and 15 nm deep in  $z$  are shown: since the sample is crystalline, it is possible to ‘see’ through the crystal, so that the defects that are on off-lattice positions are clearly visible. The diamond lattice, with a (1 0 0) surface normal, was first equilibrated at 300 K for 1–3 ps to give the atoms realistic thermal displacements and allow for surface relaxation. The well-tested Brenner potential [54, 55] was used to simulate the C atom interactions, while the N–C interactions were described with a dimer pair potential [56].

without lithography, to ‘pattern’ a periodic system of elements into a diamond sample, as illustrated in figure 1(a). In the following, the 100kV accelerator of Leipzig University is used to provide a large range of ion species, suitable for the high-throughput screening of optical centres in diamond. The ion accelerator (figure 1(b)) consists of a cesium sputter source in which home-made cathodes of different chemical compositions can be mounted. With this setup, only negative ion species are available. More details can be found in [44]. A  $90^\circ$  bending electro-magnet is used for the mass selection of the desired ion species. A typical mass spectrum is shown

in figure 1(c) for a Mg cathode. The different peaks are well separated which ensures a pure isotopic content for each ion species implantation. The ion beam is then focused on the target using an *in situ* masking system consisting of apertures of different sizes. The selected ion species can therefore be precisely implanted at different positions on the diamond sample, as shown in figure 1(a). For alignment and orientation, the sample is pre-patterned with graphite spots. This is also easily done with the ion beam, implanting a spot with an ion fluence above the graphitisation threshold of about  $10^{22}$  vacancies  $\text{cm}^{-3}$  [45]. After annealing, the damaged regions

with defect densities exceeding this value will be transformed into graphite and become visible under an optical microscope.

## 2. Interaction of ions with matter

### 2.1. Defect production and ion channeling

The main interaction of kinetic ions with matter is an interaction with the electrons of the crystal atoms. The Coulomb interaction can be calculated by the Bethe–Bloch formula and is theoretically and experimentally well understood. The energy transfer to the electrons depends on the kinetic energy and the mass of the ions. For the ion energies used in the following (up to a hundred keV), the typical energy gained by the electrons is too low to displace a crystal atom. The energy transfer is also too low to significantly heat up the ion path and no displacement takes place at all by the interaction with electrons. The heating of the sample needs to be taken into account only for high ion currents, but it is negligible in the following. However, the interaction of the ions with the electrons leads to a slowing down of the ions, referred to as electronic stopping.

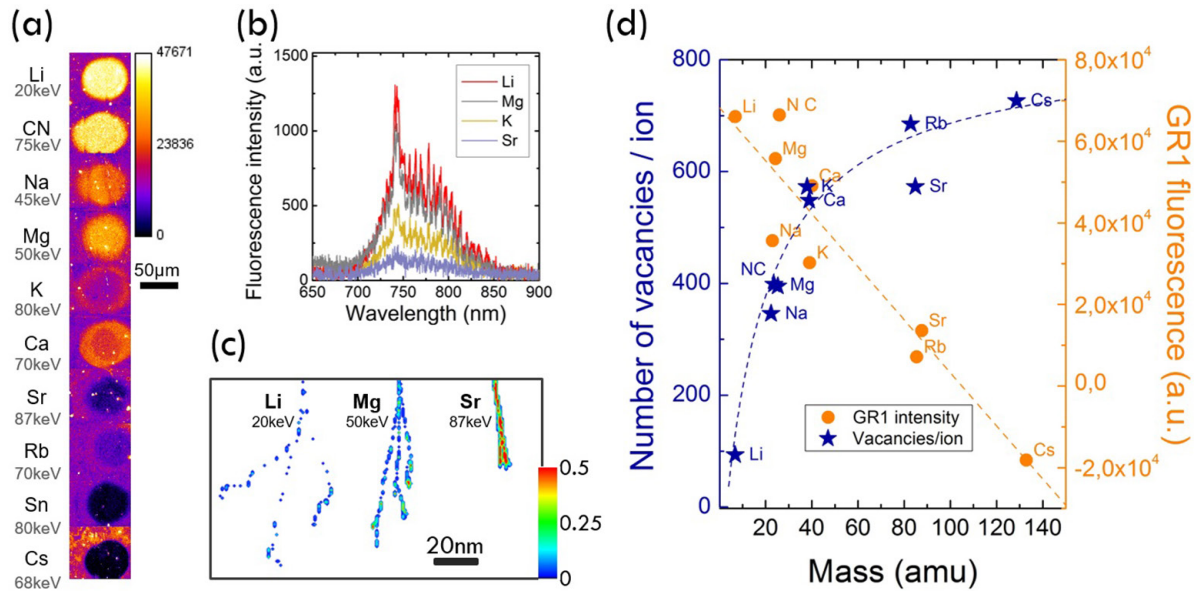
Defects only occur in a direct interaction of the kinetic ions with the nuclei of the crystal atoms (so-called nuclear stopping). This process takes place most efficiently at a low ion energy (below a few tens of keV) and leads to the displacement of an atom if the kinetic energy transfer exceeds the displacement energy of the bound atom. The typical displacement energy for diamond is 40 eV. Additionally, the displaced atom can itself interact with other crystal atoms and further displace them. This effect results in a cascade of displaced atoms (see figure 2(c)). SRIM simulations (SRIM) allow us to calculate the number of vacancies produced by the implantation of an ion into a solid and take secondary displacements into account. The program assumes a random distribution of the crystal atoms and achieves very good results if the ion beam direction is tilted a few degrees out of one of the main crystal axes. The program only calculates the interaction of the ion and no annealing of the crystal. An additional source of error will be induced if the direction of the incident ion is small with respect to the crystal lattice; ion channeling can then take place. In this case, the ion can travel through atom rows or planes as guided by the electric potential, generally penetrating deeper and producing a different defect distribution along the depth [46]. This is important to consider when a high precision placement of the optical centres is required. This effect is well described in silicon [47] and it was also observed in diamond implantations [37, 48–50]. It can be modeled using the CTRIM code [51], as illustrated in the following with the example of 4 keV N, which is often used to produce shallow NV centres for magnetometry. Figure 2(a) shows the CTRIM simulations of the vacancy depth distribution (upper graph), calculated for two incidence angles of 0° and 7° with respect to a perfectly flat (0 0 1) surface. The lower graph is a plot of the depth distribution of the implanted N atom. It can be seen that channeling leads to different depth profiles, both for N and the vacancies. Indeed, ion channeling (and the number of

ions effectively channeled) depends at first on the incidence angle with respect to a given channeling direction, but also on many parameters such as the ion energy, ion species, target material, crystal orientation or beam divergence. But it also strongly depends on the surface roughness, which is a parameter difficult to evaluate and is poorly reproducible. We found that the experimental implantation impurity profiles found in [37, 49] (measured by secondary ion mass spectrometry, SIMS) cannot be fitted without introducing a surface ‘roughness’ in the simulation. This has been done in the results presented in figure 2(b). Here, a 1.5 nm layer of amorphous C was introduced to account for the surface roughness. It can be seen that the channeling effect is strongly reduced. This is supported by the atomic probe tomography results conducted on diamond implanted with 5 keV N at vertical incidence onto a (1 1 1) surface [52]. However, it is important to consider the surrounding defect configuration at the end of the range where the ion finally stops within the crystal lattice, in both cases of channeled and not channeled ions. In order to study this more precisely, we have conducted molecular dynamics [53] simulations of the implantation of 4 keV N at 0° and 7° incidence onto (1 0 0) diamond. The development of the ensuing collision cascade was followed for 3 ps, which was found to be a sufficiently long time for the collision cascade to cool down and the athermal defect recombination process to stop. Naturally, within this time scale, practically no defect migration driven by equilibrium thermal activation can take place.

After defect analysis, we also calculated the distance from the N atom to the nearest vacancy and computed the statistics regarding how many vacancies and interstitials were within 1 nm of the final N atom position (the interstitial formed by the N atom itself was not counted in this statistic). The snapshots of a typical event are illustrated in figure 2(c). Most of the primary damage is in small disordered atom regions rather than isolated point defects. In the clear majority of cases, the final position of the N atom was within such a disordered cluster. In only one case out of ten off-normal impact cases simulated, and none out of the ten normal impact cases, was the final N atom separated by more than 1 nm from all intrinsic defects. The MD simulation results on the damage production show that in the primary damage state after a cascade has cooled (at 3 ps, before any thermal defect migration), the implanted N is in most cases surrounded by closeby vacancies and interstitials, or, in other words, part of a damage pocket. What is important to note is that the difference between the implantations into channeled and non-channeled directions is minor. Note that all the implantations conducted in the following sections were done on (1 0 0) diamond at 0° incidence where channeling is likely to occur.

### 2.2. Characterisation of implantation defects

It is not the purpose of this work to review all the radiation defects; however, it will focus on some of them and on specific aspects which are of relevance for the creation and application of single optical centres in diamond for quantum-based applications. Indeed, the use of single centres in diamond for



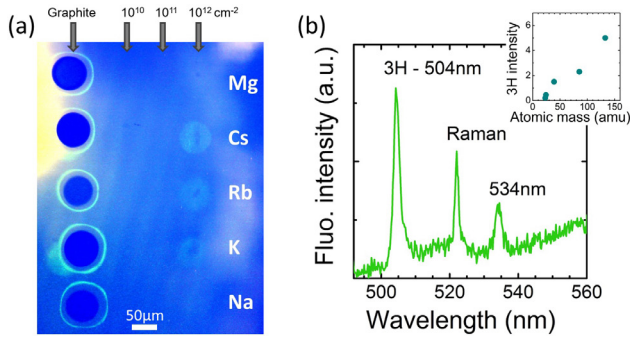
**Figure 3.** Ion implantation-related defects: GR1 centres. (a) Confocal fluorescence scans of an ‘electronic grade’ diamond implanted with different ion species of increasing mass (but at the same ion fluence of  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  and comparable penetration depth of 50–70 nm). The laser excitation is 532 nm and the fluorescence is filtered with a longpass filter (650 nm) to image the neutral single vacancies (GR1). (b) Fluorescence spectra of the Li, Mg, K and Sr implantations. The spectra were recorded by scanning a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  area at the centre of the implantation spots and subtracting it with the reference spectrum from a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  unimplanted area taken apart. (c) SRIM simulation for three elements Li, Mg and Sr, showing the vacancy density distribution produced by the implantation of three ions of each ion species. The unit is given in vacancies  $\text{nm}^{-2}$ . (d) Plot of the number of vacancies produced per implanted ion, simulated with SRIM (blue stars) and of the measured GR1 fluorescence intensity (orange dots) as a function of the ion mass.

quantum purposes imposes some requirements on the local environment of the defects. Most of the experimental demonstrations were achieved using the NV centre, which was historically seen as the most promising qubit in the solid state. Its unique optical and spin properties proved to be extremely suitable for sensing, especially using the coherence properties of single  $\text{NV}^-$  centres. That can, therefore, be used in our screening purposes as a witness for other defect centres.

It is inherent in any implantation that radiation defects are produced, at first C interstitials and C vacancies, but also more complex intrinsic defects. The major problem of the ion implantation technique for quantum applications or electrical doping remains in the fact that all the radiation defects due to the ion implantation process cannot be totally annealed out. Many studies deal with this problem; however, mostly on ensembles with large numbers of defect centres. It was only recently that this topic could be brought to defects at the single level. In particular, the comparison between NV centres obtained by N implantation and annealing or by N doping during a CVD growth process showed that the coherence times of the native grown NV centres were generally better than for the implanted ones [41, 57], revealing a better environment. It is therefore of great importance to determine, control and engineer the local environment of the defect centres that we aim to produce. For example, considering the defect family of column IV elements associated with a split vacancy (SiV, GeV, SnV and PbV centres), the vacancy configuration after implantation is expected to vary strongly due to the different masses of these atoms. This is what we will consider in the next section. Attempts to create PbV centres are still ongoing. One of the possible reasons that it has not been observed yet

lies in the very different atomic mass between Si and Pb, not only from a crystalline point of view, but also in terms of the efficiency of the defect production.

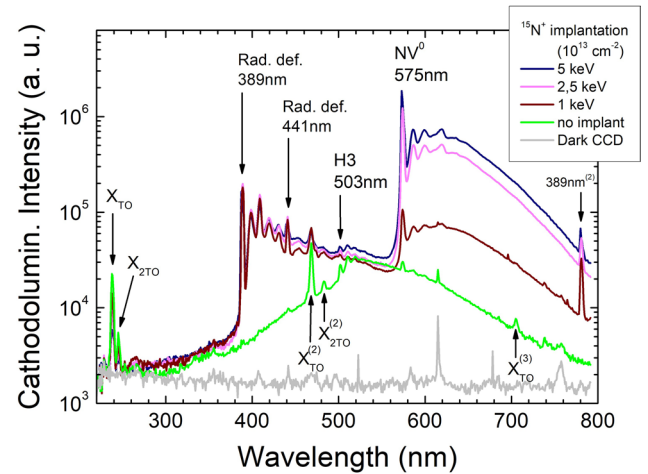
**2.2.1. GR1 centres (single neutral vacancies).** The most prominent NV and SiV centres involve vacancies, and we first discuss here the production and measurement of single vacancies. In particular, we focus on the GR1 ( $\text{V}^0$ , neutral vacancy) centre, with a characteristic ZPL at 741 nm [1] which can be easily observed with a confocal microscope. A simple experiment can be conducted which consists of measuring the vacancy production depending on the mass of the implanted ion (for similar penetration depth and fluence). Figure 3(a) is a collection of confocal fluorescence scans recorded directly after the ion implantation (without annealing) of ten different elements at the same ion fluence of  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . A long pass filter (650 nm) is used to suppress the diamond Raman line and select the fluorescence of the GR1 defect. The corresponding fluorescence spectra of four elements (Li, Mg, K and Sr) are plotted in figure 3(b). Interestingly, we see that the fluorescence intensity of GR1 decreases when the atomic mass is increased (figure 3(d), orange dots). This is a rather counter-intuitive observation because a heavier ion produces more vacancies than a lighter one, as illustrated in figure 3(d) (blue stars) from a SRIM simulation [58]. A 2D simulation plot of the vacancy distribution for Li, Mg and Sr is, however, shown in figure 3(c). It illustrates that lighter ions tend to produce more isolated vacancies, whereas, for heavier ones, much higher vacancy densities are reached along the ion path. Therefore, it is believed that vacancies form complex [59] or disordered clusters (as seen in the MD simulation of



**Figure 4.** Ion implantation related defects: 3H centres. (a) Widefield fluorescence image of a  $550 \times 700 \mu\text{m}^2$  area of a screened diamond with Na, Mg, K, Rb and Cs ion implantation, recorded after annealing at  $600^\circ\text{C}$  for 4h. The fluences are  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ,  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  and  $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . The excitation wavelength is 488nm. The five reference graphite spots can be recognised. A weak and green fluorescence can be seen from the heaviest ions at the highest fluence and corresponds to 3H emission as well as the halos around the graphite spots. (b) Fluorescence spectrum of 3H centres taken from the Cs spot. The inset shows the 3H intensity as a function of ion mass for the  $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  fluence. The corresponding implantation energies are indicated in figure 2(a).

figure 2(c)) in the case of heavier ions, which explains the observed fluorescence quenching (as already reported on NV centres [60, 61]). This highlights the fact that very different defect distributions surround implanted atoms of different masses such as N, Si, Ge, Sn or Pb, possibly leading to multiple complex configurations. For example, the creation efficiency of NV centres is highly dependent on the energy of the N atoms [60], as will be recalled in figure 6(b). Furthermore, by looking in detail at the K and Ca implantation spots, even though the fluence of  $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  is moderate, we observe a ‘dose’ nonlinear effect on the GR1 emission: the centre of the spot is darker than the edge (illustrating the non-uniform implantation fluence which is maximal at the centre). The GR1 fluorescence decreases while the fluence increases. Not only the mass of the ion but also this dose effect indicates that there is a possible overlap between the vacancy ‘clouds’ produced by each ion and that, again, the fluorescence begins to be quenched or that more complex defects build. The corresponding vacancy concentration for these K and Ca implantations is locally about  $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , still at least two orders of magnitude below the graphitisation threshold, but with an average V–V distance of about 2.4 nm. For the Mg spot, which does not show such an effect, the average V–V distance is about 3.06 nm. It is therefore an effect with a sharp threshold transition, which may provide insights into the vacancy formation and mobility during the ion implantation process. This threshold density of vacancies (V–V slightly below 3 nm) when the quenching of the GR1 fluorescence begins has also been found using C implantations of different fluences (not shown).

**2.2.2. 3H centres (double C interstitial).** Another well-known and optically active radiation defect is the 3H centre with a ZPL at 504 nm. It is attributed to  $\langle 100 \rangle$  split self-interstitial [1, 62, 63]. The 3H centre generally efficiently forms above temperatures of  $300^\circ\text{C}$ – $400^\circ\text{C}$  and anneals out at different

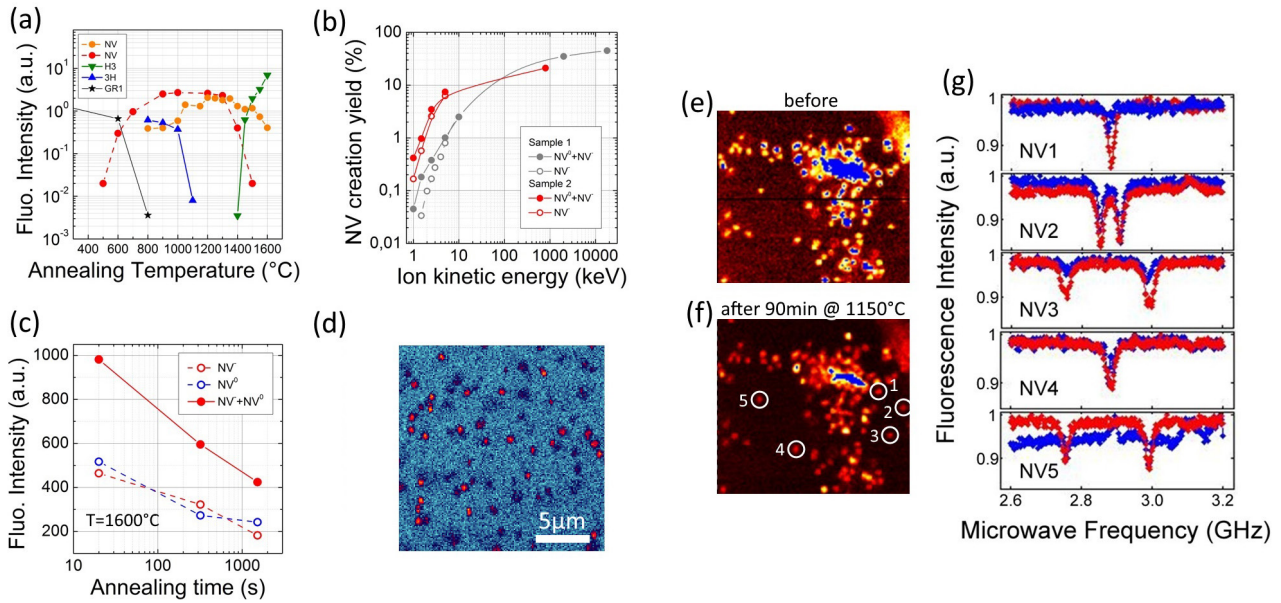


**Figure 5.** Cathodoluminescence (CL) spectra at 85 K of the N implantations carried out at three different depths using the implantation energies of 5.0, 2.5 and 1.0 keV (with a fluence of  $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ). The CL measurement is conducted with an electron beam of 5 keV energy. The spectra are dominated by the NV centres. The radiation defects at 389 nm and 441 nm are also present. The spectra of the unimplanted diamond and of the CCD dark counts are also plotted for comparison.

temperatures depending on factors such as the N concentration or the doping level.

Figure 4(a) is an optical widefield fluorescence image of an area of the screened diamond implanted with Na, Mg, K, Rb and Cs and annealed for 4 h at  $600^\circ\text{C}$  in vacuum. The green fluorescence of the 3H centres is visible for the highest fluence spots of the three heaviest atoms. A fluorescence spectrum from the Cs spot is plotted in figure 4(b). In contrast to the GR1 centres, it can be seen here that the intensity of the 3H centre increases with ion mass (inset in figure 4(b)). In addition, a green corona of 3H centres is also present around each graphite spot. During the implantation process, the ion beam is slightly scattered at the masking aperture, leading to a tail around each spot, having a decreasing fluence with the increasing distance from the centre of the spot. There is, however, a nonlinear fluence dependence again: the 3H fluorescence intensity is maximum within a narrow fluence range, as indicated by the relatively sharp edges of the fluorescence and decreases in the centre of the spot. The evolution of the 3H signal on the temperature range is shown in figure 6(a).

**2.2.3. The 2.807 eV and 3.188 eV centres.** These two defect centres are often observed together after ion implantation processes in diamond. They are believed to be related to N and interstitial C atoms [1, 64]. They present a ZPL at 441 nm (2.807 eV) and 389 nm (3.188 eV) respectively, accompanied by a significant phonon sideband. We have prepared a sample (ultrapure CVD growth of  $\approx 100 \mu\text{m}$  on top of a (1 0 0) HPHT substrate) with a set of N implantations at different ion energies (0.8 keV–5 keV) and ion fluences ( $10^9 \text{cm}^{-2}$  to  $10^{13} \text{cm}^{-2}$ ). The sample was annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 2 h in vacuum to form NV centres and to check the appearance of the 2.807 eV and 3.188 eV defect lines. It was characterised by standard confocal scanning fluorescence microscopy for imaging and spectroscopy of the NV centres (laser excitation



**Figure 6.** Thermal stability and creation yield of NV centres. (a) Fluorescence intensity versus annealing temperature of different defects: NV, H3, GR1 and 3H. The NV centres correspond to implantations of N at 45 keV and  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (orange dots) and to 300 keV and  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (red dots). (b) NV centre creation yield versus ion implantation energy for two different samples annealed at 800 °C in vacuum for 2 h. The hollow circles account for the  $\text{NV}^-$  fluorescence (using a longpass 650 nm filter) and the filled circles for the  $\text{NV}^0 + \text{NV}^-$  fluorescence. (c) NV fluorescence versus annealing time at a temperature of 1600 °C in vacuum, measured from an implanted area with 45 keV N ions at a fluence of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . (d) Fluorescence confocal scan of an ‘electronic grade’ sample annealed for 4 h at 1600 °C in vacuum. Although no single NV is found before annealing, the thermal treatment induces the formation of single NV centres at a density of about 0.1–1  $\text{NV } \mu\text{m}^{-2}$ . (e) Confocal fluorescence scan of a low-fluence implanted diamond with 5 keV N after a 2 h annealing at 900 °C. (f) Scan of the same region after a 90 min annealing at 1150 °C. Almost none of the approximately 200 NV centres have disappeared. (g) ODMR spectra of five single NV centres recorded before (red) and after (blue) the 1150 °C treatment. A weak magnetic field is applied in order to distinguish between the four different possible orientations of NV centres due to different Zeeman splittings. At least four of the five studied NV centres did not change the orientation of the NV bond during the thermal treatment.

532 nm, detection with a bandpass filter 660 nm–735 nm) and by cathodoluminescence (CL).

The CL fluorescence spectra recorded at  $T = 85 \text{ K}$  from three different implantation spots (energies of 5, 2.5 and 1 keV and the same fluence of  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) and from the unimplanted diamond are plotted in figure 5. As expected, the spectra are dominated by the emission of the NV centres. Note that only the contribution from the neutral charge state  $\text{NV}^0$  with a ZPL at 575 nm (and not from the  $\text{NV}^-$ , ZPL at 638 nm) is present, as already observed in CL [1] and EL with pin diodes [65, 66]. Note also that the ion energy dependence of the NV centre creation yield is here again observed as in [60] (see also figure 6(b)). The 3.188 eV defect (389 nm) together with its characteristic phonon sideband can be seen and is therefore not annealed out at 800 °C. It has the same intensity for the three implantations and therefore does not appear to have any ion-energy dependence. The emission is only one order of magnitude weaker than the NV centre at 5 keV (about  $5 \times 10^{11} \text{ NV cm}^{-2}$ ); however, it is of comparable intensity with the NV centres implanted at 1 keV. In addition, the 2.807 eV defect (441 nm) together with its phonon sideband is visible but with a weaker intensity than the 3.188 eV defect. It can be seen that its intensity increases with the ion energy, as the NV centre emission does, but not as strongly. The observation of the 3.188 eV and 2.807 eV defects under N implantation and 800 °C annealing is in agreement with the proposed nature found in [1, 64] of a N atom and C interstitial. It will

be of interest to follow their temperature behavior at different implantation fluences in further studies. Furthermore, there is a peak at 470 nm which points out at the emission wavelength of the TR12 centre, another often observed radiation defect [1, 67]. However, it is believed that it is the replica of the free exciton emission (noted  $X_{2\text{nd}}$ ), because it is also present in the unimplanted region. Interestingly, no signal from the GR1 or the 3H centres can be found, although the implantation fluence was relatively high. This indicates that they have likely annealed out or are present as vacancy complexes (the sample was annealed only to 800 °C). Note the very weak contribution from H3 centres (involving two N atoms, ZPL at 503 nm) which is expected to arise from the HPHT substrate.

### 3. Thermal treatment

As discussed above, different kinds of defects can form depending on the implantation energy and fluence or doping level in the diamond. It is also relevant to estimate the influence of the annealing treatment on the colour centre formation. The best example of this is N. The classification of diamond was historically determined from whether N is present (type I) or not (type II) and in which form: type Ib (isolated single N impurities) and type Ia (aggregated N impurities) subdivided into type IaA (aggregated N pairs) and type IaB (aggregated  $4\text{N} + \text{V}$ ). Thermal (and pressure) treatments are widely used in jewelry in order to change the colour or look of gemstones

and increase their commercial value [68]. The first goal of a thermal treatment after any ion implantation process is, however, to heal the radiation defects as much as possible. Our aim for the screening study is furthermore to perform different annealing steps and to characterise the implanted areas after each of these steps in order to follow the defect production evolution related to each implanted element. Several optically active radiation defects, such as the ones presented above (GR1, 3H, 3.188 eV and 2.807 eV), can be followed to control the healing process. In addition, we will use, for example, the dissociation of NV centres into H3 (N–V–N) centres to estimate the diffusion coefficient of N at a given temperature.

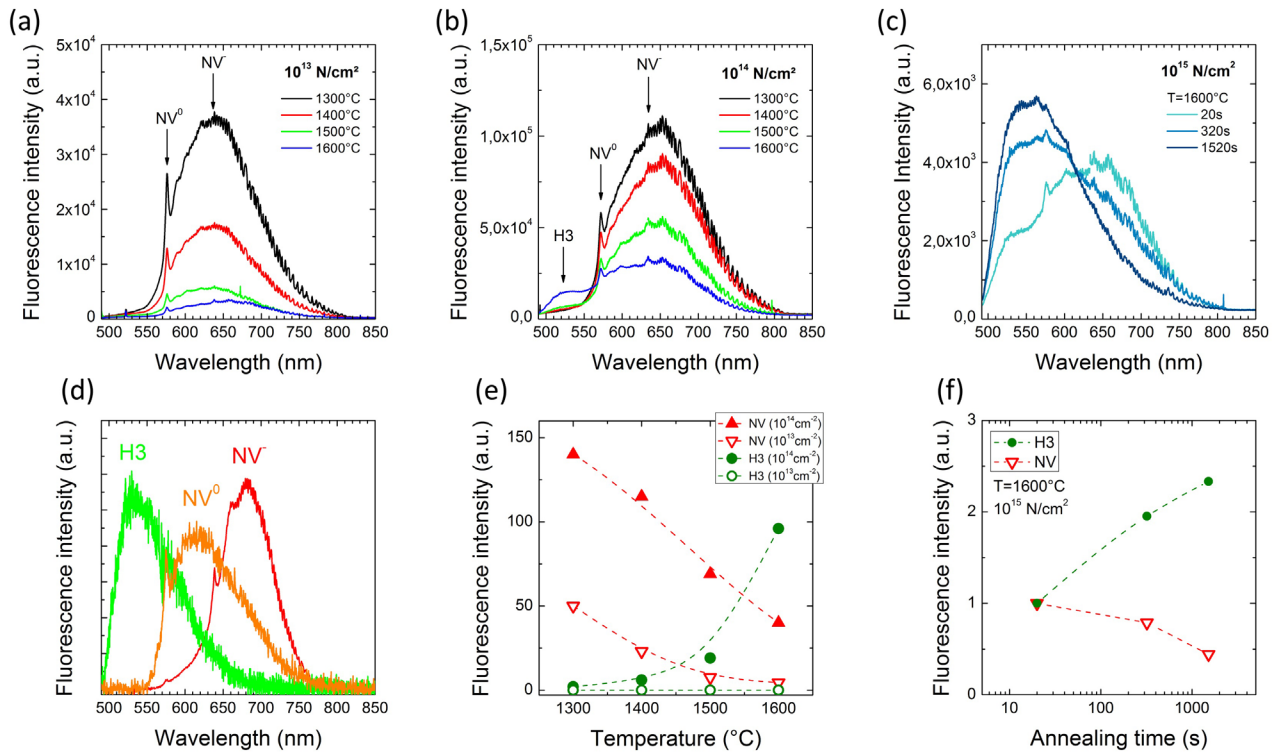
### 3.1. Diffusion of vacancies

The creation of NV centres by N ion implantation requires an annealing step to ensure the positioning of the N atom in a substitutional place and the diffusion of vacancies (produced by the kinetic N ion along its path) until one of them is captured to form the NV centre. The efficiency of this statistical process is often given as the NV creation yield (the number of observed NV centres with respect to the number of implanted N atoms). It depends mainly on the annealing temperature [1, 60] and on the implantation energy [60]. The typical ‘yield versus energy’ dependence is plotted in figure 6(b) for two different samples of high purity. It shows that the yield is only in the percent range at energies of a few keV to produce shallow NV centres (a few nm depth). The use of such low energies is necessary for applications such as magnetometry [12] (sensitivity proportional to  $(1/d^3)$  where  $d$  is the NV-object distance) or high spatial resolution implantation (to avoid ion straggling into the material) [69]. Therefore, over the last few years, efforts have been made to improve the NV creation yield [70–73] and to better understand the mechanisms at play. The annealing temperature (or time) necessary to form the NV centres needs to be sufficient so that the vacancies become mobile. A double exponential behaviour is generally observed in the annealing out of vacancies, due typically to the recombination of vacancies and C interstitial starting at 600 °C, and to the diffusion of vacancies becoming significant at about 800 °C [74]. In figure 6(a), the temperature dependence of the NV fluorescence is plotted as a function of the annealing temperature for two different ion fluences ( $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> orange dots,  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> red dots) of N implantation into two type-IIa diamond samples. At temperatures around 1000 °C, a plateau is reached and when the temperature is further increased, the NV centres tend to dissociate and possibly form other defects. This is supported by figure 6(c), showing the fluorescence decrease as a function of time from an ensemble of implanted NV centres heated at 1600 °C. Interestingly, we found that the same thermal treatment at 1600 °C applied to electronic grade diamonds with  $[N] < 1$  ppb also causes NV centres to form, but from the native N. This was measured several times and is shown in figure 6(d) for a sample from which no single NV could be found before the 1600 °C treatment. The dispersed bright spots in the scan are single NV centres which can be found within the whole diamond (with an average distance of

1–5 μm, corresponding to an NV density of  $10^{10}$ – $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>). This effect cannot be observed in optical grade material due to the too large amount of native N and NV centres already present. We attribute it to the thermal generation of vacancies. These are unstable in a perfect lattice and recombine with their adjacent interstitials during cooling down, but able to form a stable NV defect when generated close to a native N atom.

Not only is the creation yield important, but also the removal of all the surrounding implantation defects which is a key issue for quantum applications based on the spin of the NV<sup>-</sup> centre. It was shown in [59] that the most suitable annealing temperature to remove paramagnetic defects is about 1100 °C. At such a temperature, most of the  $(V_n)^0$  defects anneal out, which can be followed by measuring the coherence time of single NV centres [59]. In this context, we have checked the stability of single NV centres at a slightly higher temperature of 1150 °C. This experiment is based on the confocal imaging of single NV centres and on ODMR spectra to check whether the vacancy moves around the N atom, possibly leading to a new orientation of the NV centre within the diamond crystal. This can be followed by applying a low magnetic field and measuring the Zeeman splitting between the two resonances between the  $m_s = 0$  and  $m_s = \pm 1$ . For a misaligned B field, each of the four possible  $\langle 111 \rangle$  orientations of NV centres will provide a different Zeeman splitting. The first test consisted of imaging an area of a diamond randomly implanted with 5 keV N (figure 6(e)). The same zone was then imaged again (figure 6(f)) after a 90 min annealing at 1150 °C in vacuum. It can be seen that none of the approximately 200 single NV centres have disappeared and no additional NV has appeared. At the scale of the optical setup, it seems that no diffusion of the NV as a whole occurred. To further examine whether the vacancy may have changed place about the N atom, five single NV centres were selected and their ODMR spectra were taken before and after 90 min thermal treatment. The results are plotted in figure 6(g). The orientation of four NV centres is the same, whereas this cannot be concluded for NV5. What is important to note here is that the NV centres are extremely stable at 1100 °C which is the most suitable temperature to remove as many vacancy complexes as possible and to obtain the best coherence times.

The increase of the NV yield with increasing implantation energy shown in figure 6(b) is always observed. It can be explained by the number of vacancies per ion which increases with the ion energy (and therefore the probability to build an N–V complex during annealing) together with the increased probability to lose vacancies at the diamond surface. Moreover, due to surface proximity and band bending, a significant amount of the very shallow NV centres may be present in the NV<sup>+</sup> charge state which is optically inactive, reducing the apparent NV yield. This is supported by the increasing NV<sup>0</sup>/NV<sup>-</sup> ratio observed for both samples in figure 6(b) and in [73] when the implantation energy is reduced below 5 keV. Note that it was shown in [71] that a p-type doped layer leads to charging single vacancies positively as V<sup>+</sup>, which, in turn, precludes the formation of di-vacancies by Coulomb repulsion. Neutral single vacancies can more easily



**Figure 7.** N diffusion revealed by the evolution of the NV/H3 ratio. (a) Fluorescence spectra of a N implantation at a fluence of  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , recorded after different thermal treatments between 1300 °C and 1600 °C. (b) Fluorescence spectra of a N implanted region with a ten times higher fluence ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) recorded after different thermal treatments between 1300 °C and 1600 °C. (c) Fluorescence spectra of a highly N implanted region ( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) recorded after different annealing times of 20, 320 and 1520 s at a temperature of 1600 °C under vacuum. (d) Reference spectra of H3,  $\text{NV}^0$  and  $\text{NV}^-$  used for fitting the data. (e) Fluorescence intensity versus annealing temperature for the NV and H3 centres. (f) Fluorescence intensity versus annealing time at 1600 °C for the NV and H3 centres.

form di-vacancies, which are more difficult to anneal out and which do not contribute to the formation of NV centres.

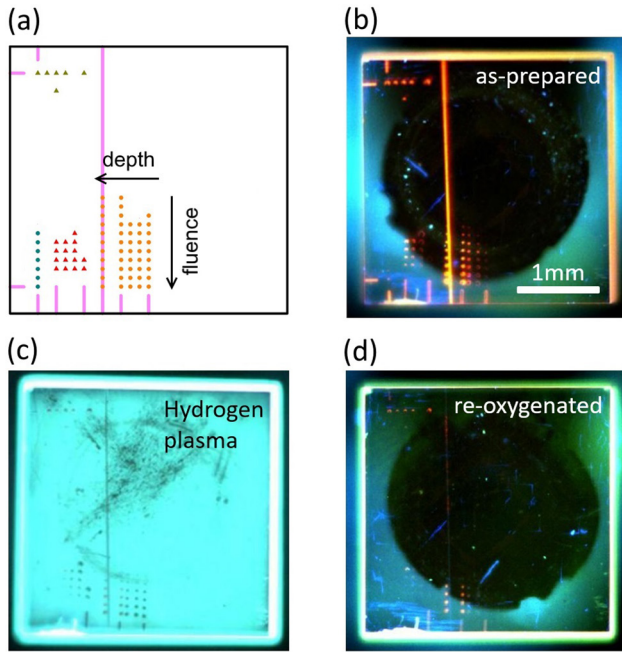
In addition, H diffusion is known to induce the passivation of NV centres by the formation of stable NVH complexes (only visible in electron paramagnetic resonance (EPR) or Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) depending on its charge state) and we will discuss it in the following.

### 3.2. Diffusion of N atoms

The very low diffusion of impurities in diamond makes it difficult to precisely estimate it experimentally. In the case of diamonds in which N is the dominant impurity (in the range 100 ppb to several ppm), the relative amount of NV and H3 centres can, however, be used to estimate N diffusion at the nanometer scale. Indeed, with increasing temperature, N atoms tend to aggregate and build more complex defects [75]. We can use this effect to determine the diffusion coefficient of N following the fluorescence of both these defects in a simple experiment. To this end, we implanted different areas of an ‘optical grade’ quality diamond from element 6 with N ions, at fluences between  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  and  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , and set the kinetic energy to 45 keV (average depth of 60 nm). The corresponding local N densities are in the range  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  to  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , which in turn corresponds to the average closest N–N distances in the range 17 nm–1.7 nm. Subsequently, the diamond was annealed in vacuum at increasing temperatures from

500 °C–1600 °C (see figure 6(a)), staying about 20 s at each target temperature. Afterwards, the sample was heated further at 1600 °C for a total annealing time of 320 s and 1520 s respectively. The fluorescence intensities of the NV and H3 centres were then studied as a function of annealing temperature and annealing time using a confocal microscope. For the  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  fluence (figure 7(a)), only the NV centres are observed, whatever the annealing temperature during this time. In such conditions, the 7.9 nm N–N distance is too large to enable the building of H3 centres. For the  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  fluence (figure 7(b)), the spectral signature of the H3 centres appears for the highest treatment temperature of 1600 °C, indicating that some N diffused as far as the closest N atom, expected here to be 3.7 nm apart. To analyse these spectra, the reference emission spectra of single H3,  $\text{NV}^0$  and  $\text{NV}^-$  centres (figure 7(d)) were used. The temperature dependence of the fluorescence of the NV and H3 centres is presented in figure 7(e). The time dependence of the NV/H3 ratio was studied for the highest temperature of 1600 °C. The fluorescence spectra presented in figure 7(c) (fluence of  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) reveal that most of the implanted NV centres have disappeared and that the H3 centres became the dominant species after 1520 s at this temperature.

In addition, this is shown in figure 7(f), where the NV and H3 fluorescence were normalised to their respective fluorescence after 20 s annealing at 1600 °C. Assuming that the diffusion length is now roughly equal to the average distance



**Figure 8.** H diffusion and passivation of NV centres. (a) Scheme of a  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  (1 0 0) electronic grade CVD diamond implanted with N ions of different energies (1–10 keV) and fluences ( $10^{10}$ – $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). (b) Wide-field fluorescence image recorded with a ‘diamond view’ setup (the UV source enables above-bandgap excitation). After implantation, the sample was annealed at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (2h in vacuum) and cleaned in a boiling acid bath (4h in a mixture of nitric, sulphuric and perchloric acids). (c) Image taken after hydrogenation of the surface in a CVD reactor under H plasma for 30 min at low temperature and low power ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1000 W). (d) Image taken after re-oxygenation of the diamond surface by ozonation using a UV excimer lamp (172 nm).

between the implanted N atoms at this fluence of  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , which is about 1.7 nm, we can estimate the diffusion coefficient of N. Using Fick’s second law of diffusion

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t)$$

where  $C(\vec{r}, t)$  is the N concentration, in one dimension the diffusion coefficient  $D$  can be estimated to be

$$D = \frac{x^2}{t} = 1.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

This is supported by the results in figures 7(a) and (b), which show that at a ten times lower fluence of  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , some H3 centres appear, while none are formed at  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

### 3.3. Diffusion of H—passivation of NV centres

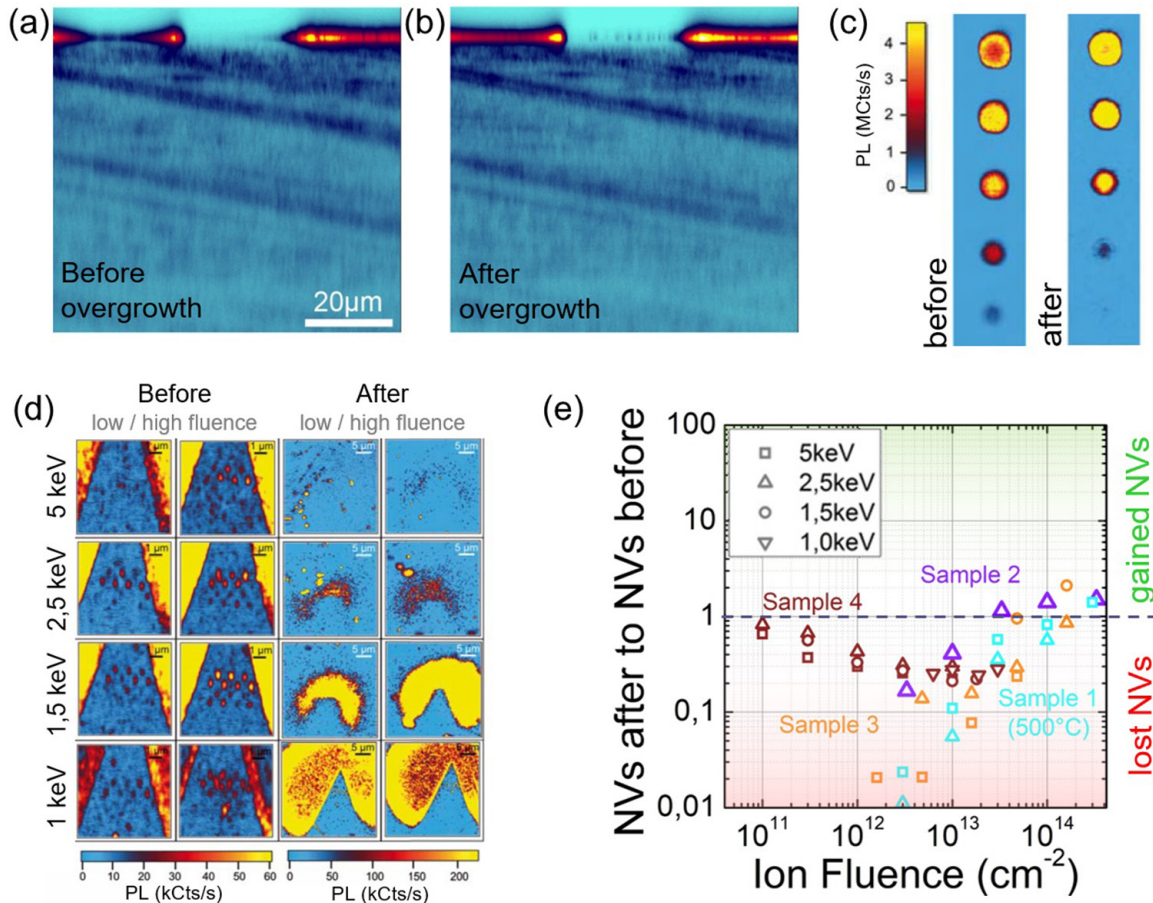
H is likely the most common impurity in high purity CVD diamonds (with boron and N concentrations of a few  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  or less) due to the use of H plasma for growth. It is, however, difficult to estimate the total H concentration. Methods such as SIMS or nuclear reaction analysis have both typical ppm sensitivity for H, limiting the lowest measurable concentration to  $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [76]. The [H] concentration may depend on

the growth conditions such as temperature, pressure, growth rate or crystal orientation. Nevertheless, it can be estimated indirectly through its involvement in many known defects (and possible important role in their formation). For example, the NVH concentration can be estimated by EPR ( $\text{NVH}^-$ ) or FTIR experiments ( $\text{NVH}^0$ ) [77] and compared to the concentration of substitutional N and NV centres. Besides, it is known that the V–H and impurity–V–H complexes are very stable [78]. As a consequence, it is important to take H diffusion into account when aiming to create and use optical centres in CVD diamond. Conversely, the study of optical centres and their temperature behavior may be a way to gain better insight into the H concentration and homogeneity.

More specifically, it was reported by Stacey *et al* [79] that H can diffuse over several tens of micrometers at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  with a diffusion coefficient as high as  $0.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . This was obtained by applying H plasma (at different temperatures and times) to an electronic grade diamond sample and measuring the fluorescence of NV centres as a function of the depth to deduce the diffusion length. The disappearance of the NV signal was accounted for by their passivation and the formation of NVH complexes which are not optically active. Deuterium diffusion was also previously reported [80, 81] and estimated in boron doped diamonds to study the passivation of boron acceptors. Much lower diffusion coefficients of about  $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  were reported at  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , which could be increased up to  $1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  under bias-assisted deuteration applying 80 V [82].

We have also studied the passivation of NV centres using implanted N into a (1 0 0) electronic grade single crystal sample at different ion energies and fluences, as seen in figure 8(a). After an  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  annealing to form NV centres, the sample was cleaned in a boiling acid mixture to prepare an O-termination of the surface. PL images of the whole sample were acquired with a DiamondView™ setup that uses UV light (200 nm–230 nm) to excite the luminescence. The  $25 \text{ }\mu\text{m}$  diameter NV ensemble spots are clearly visible. The detection limit of the setup is estimated to be  $1.5 \times 10^{10} \text{ NV cm}^{-2}$  from the least visible NV spot. Figure 8(b) shows the image of the sample as prepared, where the NV patterning can be easily recognised. The sample has then been hydrogenated in a CVD reactor for 30 min under a H plasma at a low temperature of  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  and low power (1000 W) to avoid any surface etching. The PL image after the H plasma can be seen in figure 8(c) using the same measurement conditions. Surprisingly, an intense blue fluorescence is observed, but not at the position where the NV centres are present, which appear as dark spots quenching this blue fluorescence. The origin of this fluorescence is not yet understood but near surface strain induced by polishing might be involved. The diamond surface was then re-oxygenated, placing the sample twice for 3 min in a plasma cleaner under oxygen and then using an ozonation treatment (30 min under  $\text{O}_2$  using a UV excimer lamp at 172 nm) which is routinely used to ensure a good O-termination. The result is shown in figure 8(d). Compared to figure 8(b), the NV fluorescence is reduced for most of the implantation spots, although the surface termination and measurement parameters are the same. This is attributed to H diffusion which leads to the formation of stable NVH defects. The loss of NV centres depends





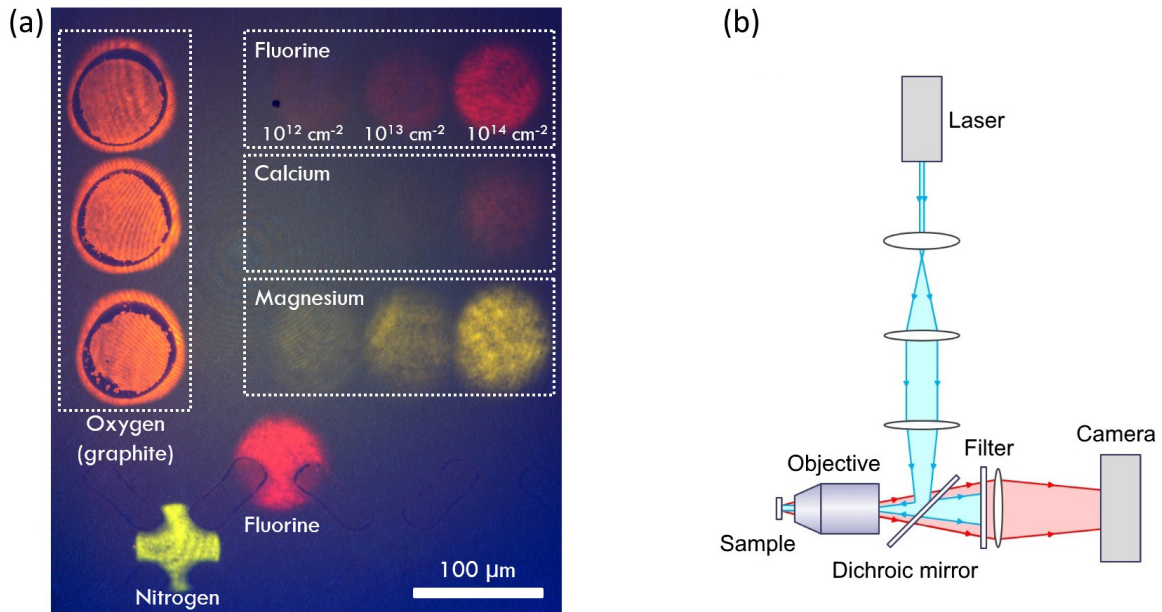
**Figure 9.** H diffusion and NV passivation during CVD growth. (a) Depth confocal fluorescence scan (XZ) of an ‘optical grade’ CVD diamond. The inclined horizontal lines (typical for CVD growth richer in N and NV centres) are used as a reference for depth passivation. The laser excitation is 532 nm and the detection window is 660–735 nm. (b) The same sample after overgrowth. No passivation can be observed at the  $\mu\text{m}$  scale although shallow NV centres have been passivated. (c) The sample was implanted on the surface with shallow NV centres ( $\text{N}^+$  at 2.5 keV, fluences between  $3 \times 10^{12}$  and  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). The left line shows surface scans of the NV centre spots ( $25 \mu\text{m}$  diameter) before overgrowth. The right line shows the implantation spots after a  $3.5 \mu\text{m}$  thick CVD overgrowth at  $850^\circ\text{C}$  (3 kW, 200 mbar, 1 h). (d) Confocal fluorescence scans showing the passivation of shallow single NV centres and ensembles as a function of their depth during a CVD overgrowth process. (e) Gain/loss of NV centres (ratio between NVs after and NVs before) as a function of the fluence and the implantation energy for three overgrowth processes (samples 2–4) and for hydrogenation at  $500^\circ\text{C}$  (sample 1).

on the ion energy and ion fluence used during the implantation process. This is shown in figure 9(e) (sample 1, blue squares and triangles). It is found that the lower the ion fluence, the more the NVs are passivated. Therefore, in a ‘cleaner’ diamond lattice, the NVs are preferential traps for diffusing H, whereas in a more defected lattice, H can be trapped at other impurities or defects. Besides, at a given ion fluence, the 5 keV implanted NVs are less passivated than the 2.5 keV ones which are shallower. Note that the depth of the NV centres here is up to 25 nm only, which is orders of magnitude less than the NV passivation due to H diffusion reported for distances of several tens of  $\mu\text{m}$  in [79]. The question of H diffusion in diamond is still open and we discuss it further in the next section in which overgrowth experiments were conducted. This is an important issue to consider for the engineering of defects in diamond, especially with the presence of impurity dopants or other point defects.

### 3.4. Diffusion of H—CVD overgrowth

For diamond-based quantum information processing, the optical centres used as quantum bits need to be placed precisely

and close to each other within the diamond lattice. This is a challenging task when the requirement for inter-distance is about 30–50 nm. It was, however, shown that the high-resolution ion implantation of NV centres below 20 nm is possible [35], as revealed by sub-diffraction STED microscopy (see section 5.4). Nevertheless, it implies the use of low ion energy of a few keV (to minimise ion straggling [69]) which leads to the creation of very shallow centres that are sensitive to surface defects. One possible method consists of overgrowing the implanted centres by CVD in order to bury them and improve their properties, as already demonstrated for the enhancement of the spin coherence time [83] and the charge state stabilisation [73]. However, due to the use of CVD overgrowth, H diffusion may take place and passivate the shallow implanted optical centres. We have conducted several overgrowth experiments using three types of diamond samples (one ‘optical grade’ and one ‘electronic grade’ from element 6, and one as-grown CVD layer) which were previously implanted with NV centres at different shallow depths (between 1 keV and 5 keV). Typically, a few  $\mu\text{m}$  of diamond was overgrown in the standard growth conditions for high-purity material ( $850^\circ\text{C}$ , 3000 W,



**Figure 10.** (a) Wide-field fluorescence image of a ‘screened’ diamond sample implanted with N, O, F, Mg and Ca and annealed up to 1600 °C. The objective used is an Olympus  $\times 20$  with  $NA = 0.5$ . An  $f = 30$  cm lens was used to form the image on the camera sensor, corresponding to a magnification of 38. The excitation wavelength here is 488 nm (35 mW at the entrance of the objective) and the fluorescence is filtered with a dichroic mirror (cutoff wavelength of 550 nm) and a Notch filter (488 nm). An area of about  $0.2 \text{ mm}^2$  of the diamond is illuminated. The image is taken with a commercial camera, Sony  $\alpha 77$  II, with an ISO value of 200 and an integration time of 20 s. (b) Scheme of the home-built wide-field microscope dedicated to the characterisation of the screened sample. The setup is versatile and enables us to change the light source, the objective and the magnification quickly and easily.

200 mbar, 4%  $\text{CH}_4$ ). Figures 9(a) and (b) present the result of the overgrowth on the optical grade sample which contains NV centres within the whole diamond volume. No passivation of NV centres was observed after the overgrowth at the  $\mu\text{m}$  depth scale: the characteristic inclined layers richer in N and NV centres are still present after the overgrowth. This is different from the results of [79] for which NV passivation is observed several tens of  $\mu\text{m}$  below the surface. However, at the nm depth scale (figure 9(c)), the implanted NV centres have been passivated in different amounts, depending on the NV density, as shown in figure 9(e) (violet triangles, sample 2). This figure plots the ratio of NV centres measured after overgrowth with respect to the initial density. For the fluence of  $3 \times 10^{12}$  and  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , 83% and 59% respectively of the NV centres have ‘disappeared’. For the higher fluences, we observe an apparent increase in the NV density which we attribute to an improvement of the diamond quality during the overgrowth. Figure 9(d) shows confocal scans of patterns of NV centres implanted at different depths. The surprising effect here is that the shallower NV centres survived the overgrowth whereas most of the deeper ones have disappeared. This is due to the strong ion-energy dependence of the NV creation yield (see figure 6(b)) which imposes the use of much higher N fluences for 1 keV implantation than for 5 keV in order to obtain the same number of NV centres.

For the same NV density, the passivation generally increases with depth for the three overgrowths. This is to be understood by taking into account the N density. Taking the creation yield  $\text{NV}/\text{N}$  into account, a 5 keV NV-centre is surrounded by about 25–100 N, whereas the creation of one 1 keV NV-centre required the implantation of at least ten

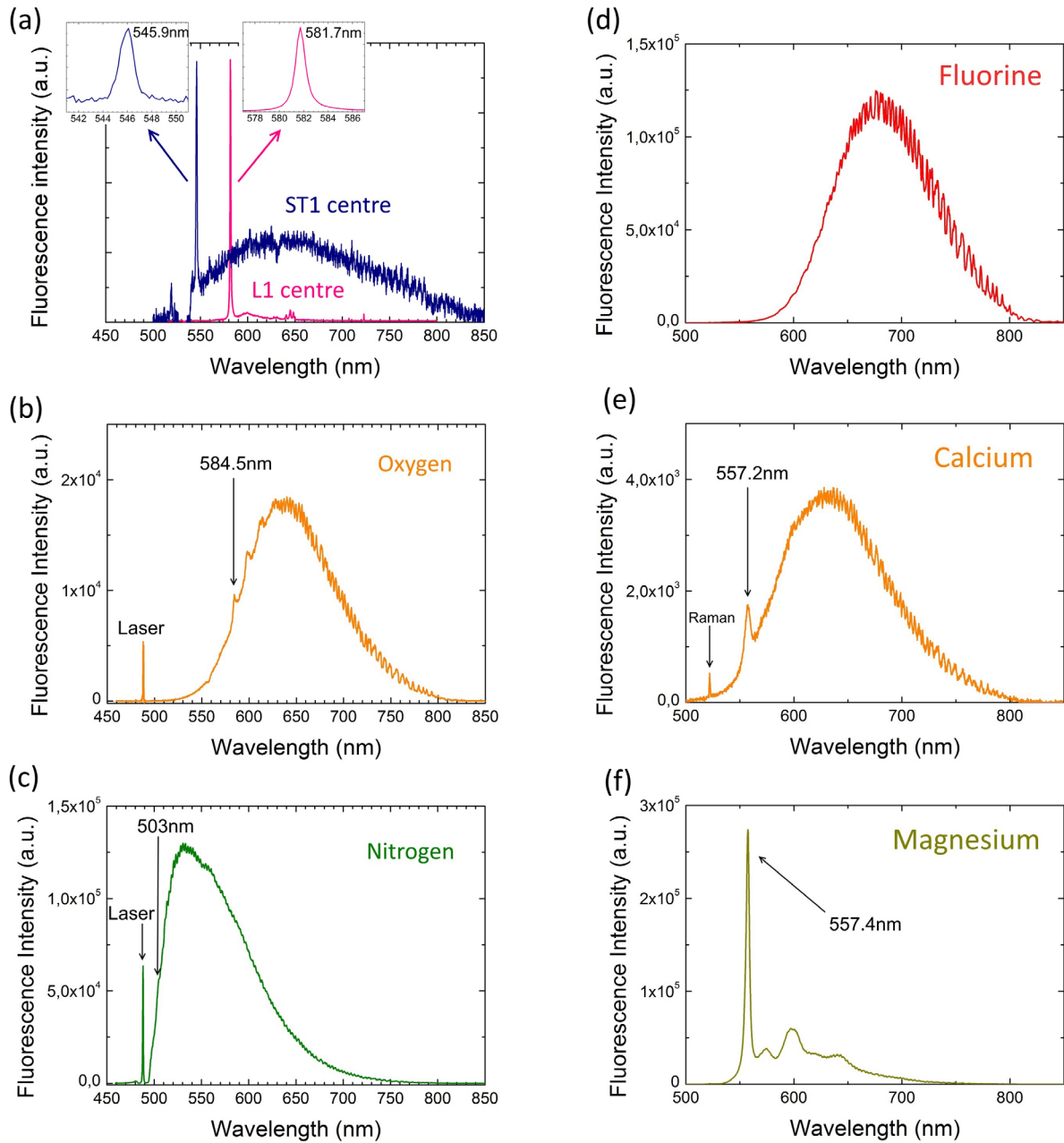
times more N. We believe that this excess in N (and unhealed implantation defects) provides more traps for the diffusing H, therefore effectively reducing the passivation of the NV centres when the implantation energy is decreased. Furthermore, a fluence dependence is also observed in figure 9(e) for the two other samples too. A slight etching of the initial diamond surface during the overgrowth cannot be excluded and might be the reason for the highest loss of NV centres in the fluence range  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Nevertheless, these results suggest that H diffusion takes place, at least on several tens of nm in our conditions, and that it needs to be taken into account, especially for CVD layers.

An annealing at 1100 °C for 2 h was conducted and no NV centre could be found after they had been passivated. This confirms that NVH centres are very stable and cannot be easily dissociated. It would be of interest to check what happens for other kinds of optical centres such as SiV, SnV, ST1 or L1 centres.

#### 4. Screening of alternative colour centres in diamond

This section is dedicated to the preliminary results of the screening study, concerning more particularly the elements O, F, Mg, Ca and P, which were all found to produce optically active defects. The nuclear-spin-free elements  $^{16}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  and  $^{40}\text{Ca}$  were particularly of interest in the context of the search for the ST1 centre [2, 3].

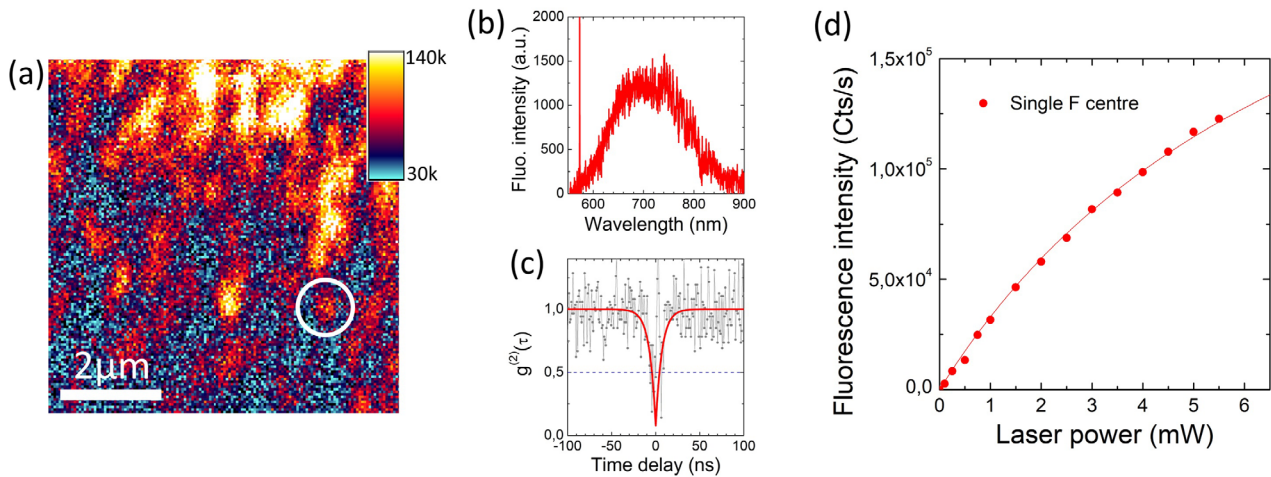
As described in section 1, our method consists of implanting different chemical elements within the same sample and using, at first, wide-field techniques for high throughput, and then confocal fluorescence microscopy (or



**Figure 11.** (a) Fluorescence spectra at room temperature of single ST1 and L1 centres of a still unknown nature (laser excitation 532 nm). The dip around 532 nm in the ST1 spectrum is due to the Notch filter (532 nm) used to suppress the reflection of the laser. (b)–(f) Fluorescence spectra of the different ensemble implantations found in figure 10(a) (after annealing at 1600 °C for 4 h in vacuum), all recorded using the same acquisition conditions and 488 nm laser excitation (488 nm Notch filter and 50/50 beamsplitter instead of a dichroic mirror). The spectra are measured during the scan of a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  area at the centre of each spot. The spectra are background corrected using a reference spectrum taken away from the implantation. (b) Oxygen (depth 50 nm, fluence  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) after the removal of graphite. The remaining effective oxygen fluence is expected to be in the range  $10^{13}$ – $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , comparable to the fluence in the corona (the same effect is also seen for 3H centres in figure 4, where the graphite has not been removed). (c) N, depth 50 nm, fluence  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . By analogy to the oxygen implantation, the N spot shows H3 fluorescence, confirming the high temperature treatment at 1600 °C. (d) Fluorine, depth 50 nm, fluence  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . (e) Calcium, depth 50 nm, fluence  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . (f) Mg, depth 50 nm, fluence  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

even sub-diffraction microscopy) for a deeper targeted study. To this end, we have built a home-made and versatile wide-field fluorescence microscope, as shown in figure 10(b). The laser source, the objective and the imaging lens can be easily changed and adapted to the sample and fluorescent centres in order to obtain fluorescence images in one shot. The sample used here is a single crystal (1 0 0) CVD ‘electronic grade’ from element 6 presented in section 1. Due to the lower

sensitivity of the wide-field setup (compared to scanning confocal fluorescence microscopy) high implantation fluences are used to ensure strong fluorescence signals ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  and  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). N was also implanted as a reference (30 keV,  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). Three graphite spots were produced for orientation using  $^{16}\text{O}$  ions at a very high fluence of  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . The implantation through an aperture placed a few mm away from the diamond surface (figure 1(b)) induces a



**Figure 12.** Single F-related centres. (a) Confocal fluorescence scan recorded at the border of an F implantation spot (energy of 45 keV, fluence  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) with an excitation wavelength of 532 nm and an air objective of  $\text{NA} = 0.95$ . (b) Fluorescence spectrum of a single F-related centre (excitation power 1 mW, 125 s integration time). (c) Photon autocorrelation function  $g^{(2)}(\tau)$  measured at a laser power of 4 mW. The curve is background corrected and normalised. The dip below 0.5 at zero-time delay proves the single quantum emitter behavior of the defect. The narrow peak at  $t = 2.5 \text{ ns}$  is an artefact within the setup. The exponential fit gives a lifetime of about 7 ns for the excited state. (d) Saturation curve of a single F centre.

fluence gradient around the spots, allowing us to study the fluorescent centres at the single centre level in case they are bright enough. The sample was annealed for 4 h at 1600 °C in vacuum. The surface was cleaned in an oxygen plasma chamber, which removed most of the graphite from the oxygen spots. A typical wide-field image of this screened diamond with the elements N, O, F, Mg and Ca is shown in figure 10(a) in real colours. It was recorded in one shot (20 s acquisition time) with a commercial photo camera. The wide-field image shows that each implanted element produces fluorescence and provides rough but rapid insight into their brightness and spectral emission before more precise measurement methods are employed.

#### 4.1. Oxygen

One of the aims of the screening method is to try to reproduce the defects of a still unknown nature. It was recently shown that the so-called ST1 and L1 centres (figure 11(a)) were created together within the same sample and ion implantation run [3].

The ST1 centre is promising since it shows ODMR at room temperature. No hyperfine coupling was found in the ODMR spectra, indicating that the constituent atom likely possesses no nuclear spin. One of the candidates is  $^{16}\text{O}$ , supported by the fact that the two creation methods of ST1 involved oxygen: (i) RIE etching [2] and ion implantation using a cathode with B, C, N, and O in it [3]. We have recently implanted oxygen at low fluence and annealed the sample at 800 °C in order to find single centres. No L1 or ST1 could be found. Here we have used a much higher ion fluence with a gradient up to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and an annealing temperature of 1600 °C. Indeed, we observe the creation of O-related colour centres with an intense orange fluorescence (figure 10(a)) with a ZPL likely at 584.5 nm and a broad phonon sideband of about 120 nm (figure 11(b)). The same spectra are found both in the corona and in the centre (after removal of the graphite of the O-spots).

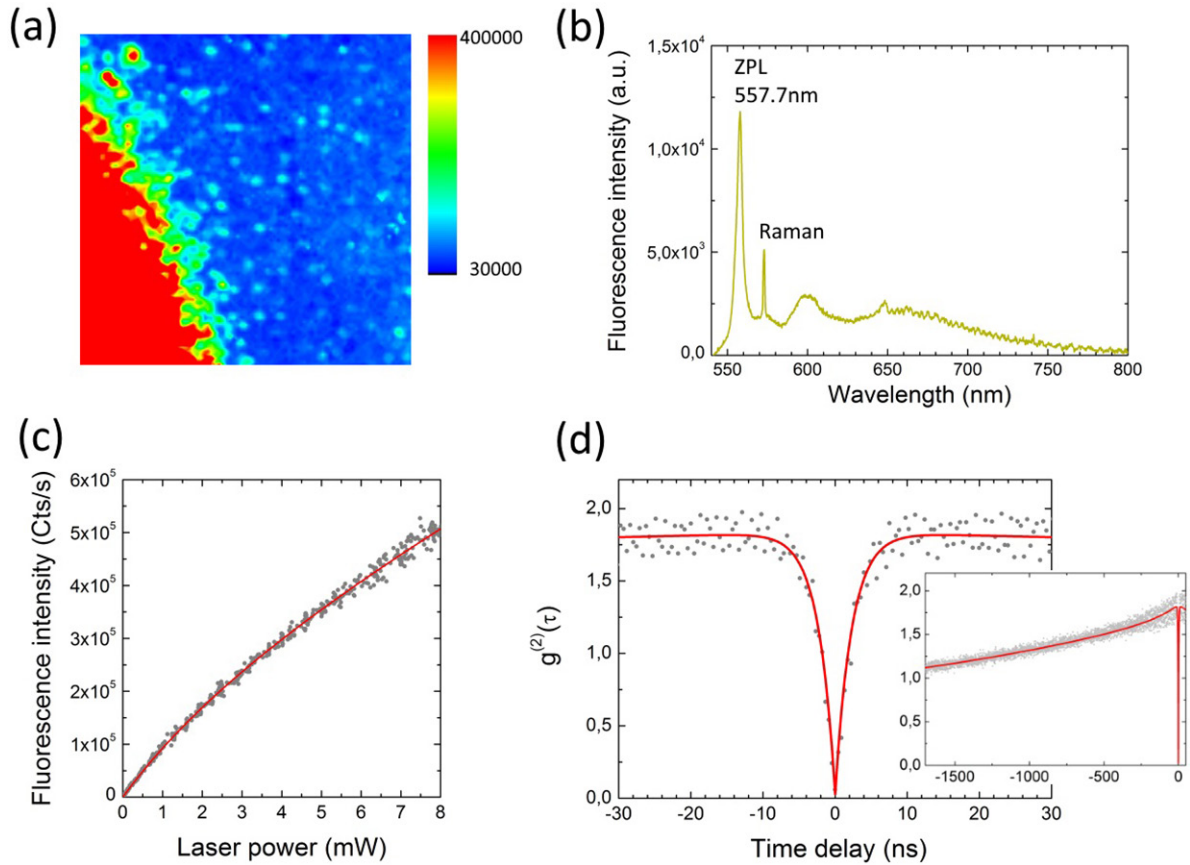
This centre has already been reported in [84] in the case of  $\text{O}^+$  implantation and after annealing above 1600 °C only. Another line at 598.4 nm was also attributed to the O implantation but we do not observe it here. This high-density high-temperature treatment of oxygen can be put in parallel with N. At low fluence and low temperature annealing (800 °C), NV centres are mostly produced. However, at higher fluences and higher temperatures, it becomes more likely to form H3 centres (ZPL at 503 nm) due to the diffusion of N (see section 3.2). As a reference, we have also implanted N at high fluence to check whether H3 centres also form. The green–yellow fluorescence seen in figure 10(a) reveals the presence of H3 centres in majority, which is confirmed by the spectrum shown in figure 11(c). These O-related centres may be due to O complexes. However, neither the optical spectra of the ST1 (ZPL at 546 nm and broad phonon sideband) nor of the L1 (sharp and strong ZPL around 580 nm) resemble the O-centre shown here.

#### 4.2. Calcium

The most naturally occurring isotope of calcium,  $^{40}\text{Ca}$  with 97% abundance, is free of nuclear spin. The orange fluorescence observed in figure 10(a) from the Ca spot might be a candidate to correspond with the ST1 fluorescence. However, the brightness of the Ca-related fluorescence is weak and no single centres could be found. The fluorescence spectrum taken from the spot of the highest fluence is shown in figure 11(e). It possesses a ZPL at 557.2 nm and a broad phonon sideband which do not correspond to the ST1 centre.

#### 4.3. Fluorine

The red fluorescence observed in figure 10(a) from the fluorine spot is about 30 times brighter than the Ca-related emission. The fluorescence spectrum taken from the spot of highest fluence is shown in figure 11(d). A broad emission peak centered



**Figure 13.** Single Mg-related centres. (a) Confocal fluorescence scan ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) recorded at the border of a Mg implantation spot (energy of 50 keV, fluence  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) with an excitation wavelength of 532 nm and an oil immersion objective of  $\text{NA} = 1.35$ . (b) Fluorescence spectrum of a single Mg-related centre (excitation power 4 mW, 125 s integration time). (c) Saturation curve of a single Mg centre. (d) Photon autocorrelation function  $g^{(2)}(\tau)$  measured at a laser power of 1.44 mW. The curve is background corrected and normalised. The dip going to zero at zero-time delay proves the single quantum emitter behavior of the defect. The exponential fit gives a lifetime of 2.4 ns for the excited state. The inset shows the  $g^{(2)}(\tau)$  function for longer times.

at 680 nm is observed without any visible ZPL. At the edge of the implanted areas (figure 12(a)), single emission spots can be found with the same fluorescence spectra as the ensemble fluorescence of figure 11(d), indicating that they are fluorine-related. This is shown in figure 12(b) for the centre circled in figure 12(a). The single-quantum-emitter behavior of these spots has been checked by measuring the  $g^{(2)}(\tau)$  autocorrelation function using a Hanbury-Brown and Twiss setup. The photon antibunching ( $g^{(2)}(\tau = 0) < 0.5$  at zero time delay) observed in figure 12(c) is proof that these are indeed single fluorine centres. The lifetime of the excited state is estimated to be  $(7 \pm 2)$  ns, deduced from the single-exponential fit. Note that the 28% uncertainty is due to a measurement artefact (peak at  $t = 2.5$  ns). The creation yield of the optically active F centres is estimated to be about  $8 \times 10^{-4}$ , which is about two orders of magnitude weaker than for the NV centres at the same implantation energy. The (background-corrected) saturation curve of one of these centres is plotted in figure 12(d). The raw data (without background correction) has been fitted as follows

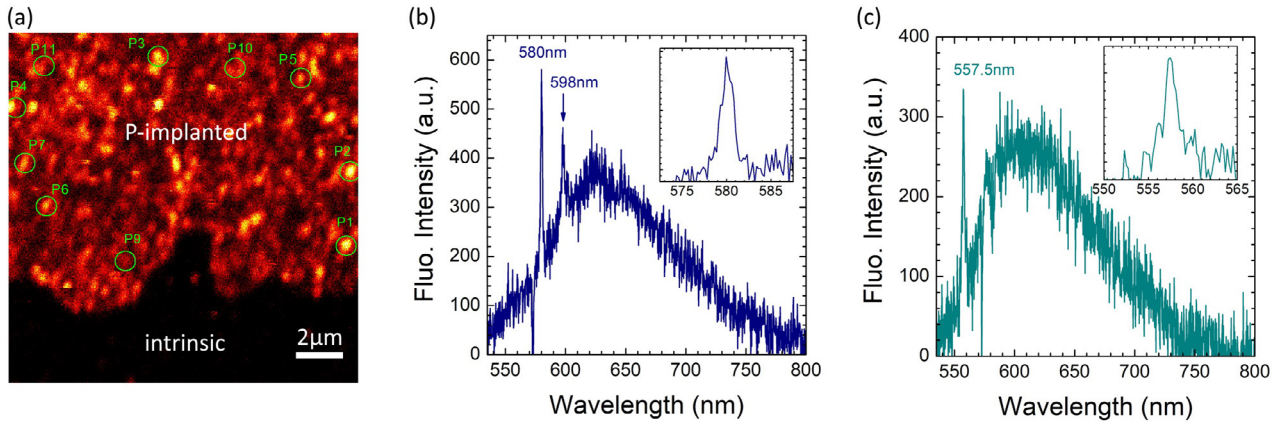
$$I = I_{\infty} \frac{1}{1 + P_s/P} + bP$$

where  $I_{\infty}$  is the saturation count rate,  $P_s$  is the saturation power and  $b$  is the linear contribution of the background

fluorescence. We obtain  $I_{\infty} = 3.0 \times 10^5 \text{ counts s}^{-1}$ , a saturation power of 8.1 mW and  $b \approx 8 \times 10^2 \text{ counts s}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ .

#### 4.4. Magnesium

The isotope  $^{24}\text{Mg}$  (abundance of 79%), free of nuclear spin, is also a potential candidate involved in the ST1 defect. The fluorescence spectrum of an ensemble of Mg-related centres is shown in figure 11(f). It possesses a sharp and intense ZPL at 557.4 nm and the vibronic sideband presents features at 66 meV and 154 meV. Although some single ST1 centres were reported with ZPL emission above 550 nm, the sideband is rather different. The Mg fluorescence is strong and a weak peak was already observed directly after implantation without annealing. Figure 13(a) is a confocal fluorescence close view ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) taken at the edge of the Mg-implanted area with a fluence of  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Single emission spots appear, forming a halo around the main implantation area. We then further check whether they are single Mg-related centres. A fluorescence spectrum of one of these spots is plotted in figure 13(b) which confirms that they possess the same fluorescence as the ensemble measurement of figure 11(f), thus confirming the involvement of Mg. The single quantum emitter behavior of one of these spots is proved by the



**Figure 14.** (a) Confocal scan at the border of a P-implanted region of the diamond sample with 532 nm excitation and 200  $\mu\text{W}$ . (b) Fluorescence spectra (background-corrected) of single fluorescent spots of first type in the P-implanted area. (c) Fluorescence spectrum of the centres of second type.

antibunching observed in the photon autocorrelation function  $g^{(2)}(\tau)$  plotted in figure 13(d). The curve is fitted with a three-exponential function. The lifetime of the excited state can be deduced from the fit and we obtain about 2.3 ns, shorter than the 9 ns of the ST1 centre. The bunching behaviour indicates the presence of two shelving states with time constants of about 150 ns and 2.4  $\mu\text{s}$ . A typical saturation curve for a single Mg centre is shown in figure 13(c). We obtain  $I_{\infty} = 3.3 \times 10^5$  counts  $\text{s}^{-1}$ , a saturation power of 5.1 mW and  $b \approx 3.82 \times 10^4$  counts  $\text{s}^{-1} \text{mW}^{-1}$ .

With the measurement of single Mg centres, it becomes possible to estimate the creation yield of the Mg centres with respect to the number of implanted Mg atoms. Taking an average fluorescence intensity in the implantation spot of fluence  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , we obtain a creation yield of about 12%. Note that this corresponds to an annealing done at 1600  $^{\circ}\text{C}$  for 4h. Further study is required to follow the temperature evolution of the Mg-related fluorescence.

The optical properties of these Mg-related centres measured in an intrinsic region of the diamond sample indicate that it is a different defect than the ST1 centre. Finally, we have searched for ODMR within the microwave frequency range 0.5–4 GHz with 1 MHz resolution and did not find any resonance.

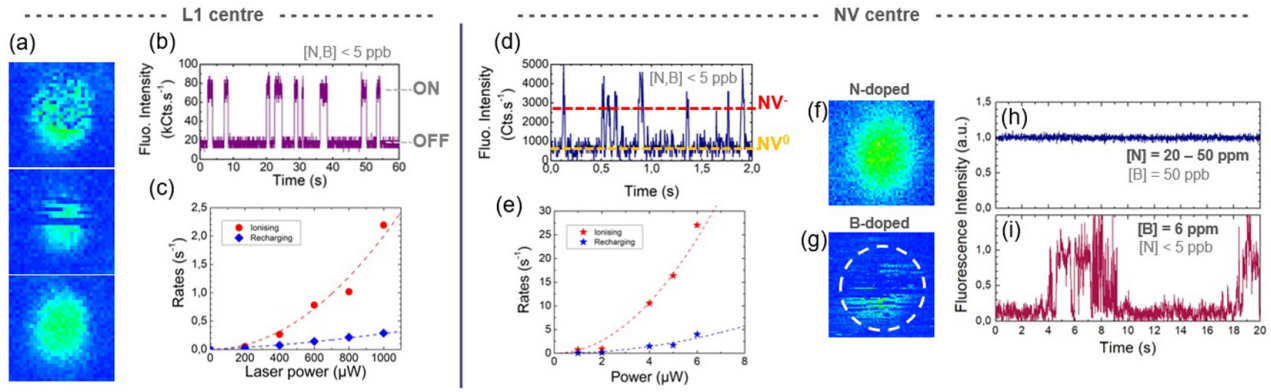
#### 4.5. Phosphorous

Phosphorous is one of the possible donors in diamond, but with a deep level placed 0.57 eV below the conduction band. This means that at room-temperature, no free carriers can be found in the conduction band. However, the charge state of optical centres can be influenced by way of compensation by the presence of donors in their vicinity [85, 86]. Ion implantation and annealing are generally less efficient in producing active substitutional P donors compared to CVD growth due to the presence of radiation defects acting as compensation centres [49], as can be measured with bound exciton spectroscopy in CL [87]. Note that up to 70% of substitutional P was reported by implantation and annealing, as measured by the emission channeling technique [88].

Here, we found that the implantation of P followed by high temperature annealing (4 h at 1600  $^{\circ}\text{C}$ ) in vacuum leads to the formation of luminescent centres with a very low creation yield. This can be seen in figure 14(a), where the border between the P-implanted area and the unimplanted area (covered with aluminum foil) is imaged with confocal microscopy. Single spots with an average density of about  $1.5 \mu\text{m}^{-2}$  are visible. The P implantation conditions were determined to obtain P atoms at an average depth of 50 nm with a total fluence of  $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . This indicates a creation yield of about  $10^{-5}$  with respect to the number of implanted P atoms. Moreover, two kinds of centres are observed as plotted in figures 14(b) and (c), with ZPL at 557 nm or with a doublet of lines at 579.4 nm and 597.2 nm. These centres were visible only after the annealing and might involve vacancies. It is not yet clear what these likely P-related centres can be. It was, however, theoretically predicted that  $\text{PV}^{-}$  centres do not possess an optical transition and act as compensation centres of n-type doping [89]. The high temperature and long annealing time used, together with the relatively high P density of about  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  might imply more complex defects than PV, by analogy with the H3/NV ratio studied in section 3.2. Note that most of the P-related centres are turned off when the excitation power is increased, typically above 200  $\mu\text{W}$ .

## 5. Quality control of implanted colour centres and diamond substrates

The applications of optical centres in diamond for quantum information processing or quantum sensing push the requirements of the material quality and the reproducible and nanometer placement of these centres to their limits. The multi-purpose sensing capabilities of the NV centre (magnetic and electric fields, chemical potential, temperature, stress) can be used to sense the material quality and homogeneity. Therefore, in our screening study, we always implant N as a reference or witness of the diamond matrix hosting the other defects that we create by implantation.



**Figure 15.** Time trace analysis for charge state and fluorescence stability. (a) Confocal fluorescence scans ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) of three different L1 centres implanted into an electronic grade CVD diamond (laser excitation at 532 nm and detection within 575–630 nm). The centres are separated by only a few  $\mu\text{m}$  but show different stability/blinking under the same excitation conditions. (b) Time trace of one of the moderately blinking L1 centres at a laser power of  $800 \mu\text{W}$ . (c) Power dependence of the ionising and recharging rates of the moderately blinking L1 centre at 594 nm excitation. Reproduced from [3]. © IOP Publishing Ltd. CC BY 3.0. (d) Time trace of a single NV centre in an electronic grade CVD diamond enabling a charge-state single-shot readout (excitation 594 nm,  $5 \mu\text{W}$ , detection 660–735 nm). With the 594 nm laser used here ( $5 \mu\text{W}$ ), fluorescence is observed only when the NV centres are negatively charged. The charge state jumps are photo-induced by the laser [101]. (e) Power dependence of the ionising and recharging rates of the single NV centre. (f) Fluorescence image of a single native NV centre within a HPHT sample with [N] of 10–50 ppm. (g) Fluorescence image of a single NV centre implanted into a boron-doped CVD layer with [B] about  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (6 ppm). For both scans, the laser excitation is 594 nm and the detection window is 660 nm–735 nm. (h) and (i) Time trace analysis of the two centres with  $P = 800 \mu\text{W}$  for the centre in (f) and  $P = 230 \mu\text{W}$  for the centre in (g). The charge state changes between  $\text{NV}^-$  and  $\text{NV}^0$  are due to the boron (acceptor) doping.

In this section, we discuss four methods that we propose to apply complementarily in order to improve reproducibility in the creation of the different optical centres:

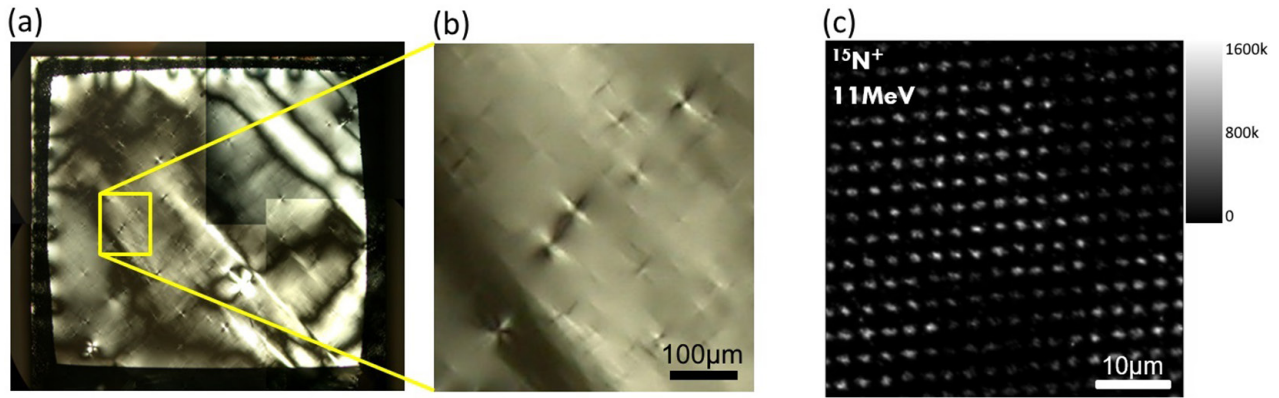
- Time trace analysis of the fluorescence (or single-shot charge-state readout) of single NV (or other) centres in order to sense the electrical environment through the stability or blinking dynamics.
- NV-based ODMR to sense the magnetic and electric environment as well through the measurement of the coherence time  $T_2$  or  $T_2^*$  of the electron spin of single  $\text{NV}^-$  centres.
- Cross-polarisation analysis in transmission in order to visualise the residual stress within the diamond sample, as well as extended defects such as dislocations.
- Stimulated emission depletion (STED) microscopy: in the context of building scalable arrays of qubits based on NV, ST1 or other centres, their relative distances can be confirmed optically by sub-diffraction imaging techniques such as STED [90]. In this section, we show that STED can also be successfully applied to the recently discovered and promising ST1 centres [2, 3]. Additionally, we discuss its potential application to GR1 centres (neutral vacancies) which would be of high interest for defect engineering in diamond.

### 5.1. Charge state and fluorescence stability—time trace analysis

The fluorescence and charge state stability of defect centres is an important issue for their reliable use as sensors, qubits or single-photon sources. Although they can be seen as artificial atoms in the solid-state, the close environment of implanted centres may vary from one to the other due to many process

steps, to diamond quality, homogeneity and impurity level, or due to the surface state and/or preparation. In diamond, no general chemical potential can be defined as in standard semi-conductors [91], thus the optical centres can be found in different charge states at different locations within a diamond sample. This is illustrated in figure 15(a) which shows three implanted L1 centres (separated by only a few  $\mu\text{m}$ ) in an electronic grade CVD (1 0 0) diamond sample. The confocal fluorescence scans are all taken under the same excitation conditions (excitation laser 532 nm,  $500 \mu\text{W}$ , scan speed  $5 \mu\text{m s}^{-1}$ ) and it can be seen that the three L1 centres show drastically different stability and blinking properties. The charge states of the L1 are not yet known, however the blinking is likely due to surface states or neighbouring donor or acceptor states. The fluorescence stability and/or blinking dynamics can be followed by recording the time-trace of the fluorescence as in figure 15(b). A stable L1 centre would be useful as a single photon source whereas a fast-blinking L1 would be suitable for stochastic sub-diffraction imaging such as stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) [92] or photoactivated localisation microscopy (PALM) [93]. The ionising and charging rates can be deduced and plotted as a function of the laser power (figure 15(c)) or excitation wavelength. They can therefore be used as a footprint for the centre's environment and we propose to use this technique for the quality control of optical centres.

Much effort was made to stabilise [85, 86] and/or tune and control the charge state of colour centres, especially with the NV centre: chemically [94–97], optically [98], and electrically [17, 18, 99, 100]. It was shown by a single-shot charge-state readout that the NV centre charge state is constantly ‘jumping’ between  $\text{NV}^-$  and  $\text{NV}^0$  under light excitation due to photo-induced ionisation and recharging [101]. These rates depend on the laser excitation power and wavelength. This is



**Figure 16.** Diamond inhomogeneities. (a) Transmission optical image with crossed polarisers of a thin CVD diamond layer grown on a HPHT substrate ( $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ). The observed birefringence reveals the inhomogeneity of stress and the presence of defects within the diamond layer. (b) The inset shows typical ‘cross-shape’ patterns due to dislocations or bunches of dislocations induced at the CVD overgrowth. (c) Confocal fluorescence scan of an array of NV centres implanted in diamond with a beam of 11 MeV  $\text{N}^+$  ions focused down to  $1 \mu\text{m}$ , corresponding to an implantation depth of  $5 \mu\text{m}$ . This array was produced by scanning the same pattern 100 times in order to ensure a homogeneous fluence per point and to average out the short-time scale fluctuations of the ion beam flux. Similar behaviours are observed for an implantation energy of 2 MeV corresponding to a  $1 \mu\text{m}$  depth (not shown).

illustrated in figures 15(d) and (e) for a single NV centre into an electronic grade CVD diamond. In addition, the presence of donors or acceptors is expected to strongly modify the charge state dynamics. This is shown for single NV centres in the case of an N-rich HPHT diamond (figures 15(f) and (h)) and of a B-rich CVD-grown diamond (figures 15(g) and (i)). The  $\text{NV}^-$  state is stabilised by the presence of the N-rich surrounding, which acts as a deep donor (1.7 eV) that can be ionised by the laser excitation and provide free electrons. In addition, the presence of boron (0.37 deep acceptor niveau) induces the blinking of the NV centre. A model was proposed in [101] in good agreement with the two-photon processes observed in the quadratic variation of the ionisation and recharging rates as a function of the excitation power.

### 5.2. Spin coherence time—NV-based ODMR

The spin properties of the NV centres at room temperature allow us to use the NV centre as a nanoscale and sensitive ‘multi-task’ quantum sensor. Within the screening method presented here, we always implant NV centres as well to provide insight into the diamond material into which we produce other kinds of optical centres. The NVs are well suited to measure electronic and magnetic impurities, which reveal their presence on the coherence time of the  $\text{NV}^-$  centre. For example, it was shown in [102] that the broadening of the ESR lines of single implanted NVs is dependent on the depth due to the presence of surface paramagnetic impurities. The spin coherence properties and the charge state stability of such shallow centres can be improved by diamond overgrowth [73, 83]. Isotopically  $^{12}\text{C}$  enriched samples with [ $^{13}\text{C}$ ] of about 0.3% (instead of 1.1% natural abundance) led to long  $T_2$  times of up to 1.8 ms at room temperature [103]. Furthermore, the radiation defects can be probed by NV-ODMR. The etching of a thin superficial diamond layer above the implanted NV centres revealed an improvement of the coherence time due to the removal of the vacancies induced by the ion implantation process present in this layer [71]. In addition, the correlation

between the annealing temperature and the healing of vacancy complexes along  $\langle 111 \rangle$  (measured by EPR) has been shown in [59]. Also, the study of the hyperfine couplings to the electron spin of the  $\text{NV}^-$  centre can be used to retrieve atom species which are close by, such as that described in [104].

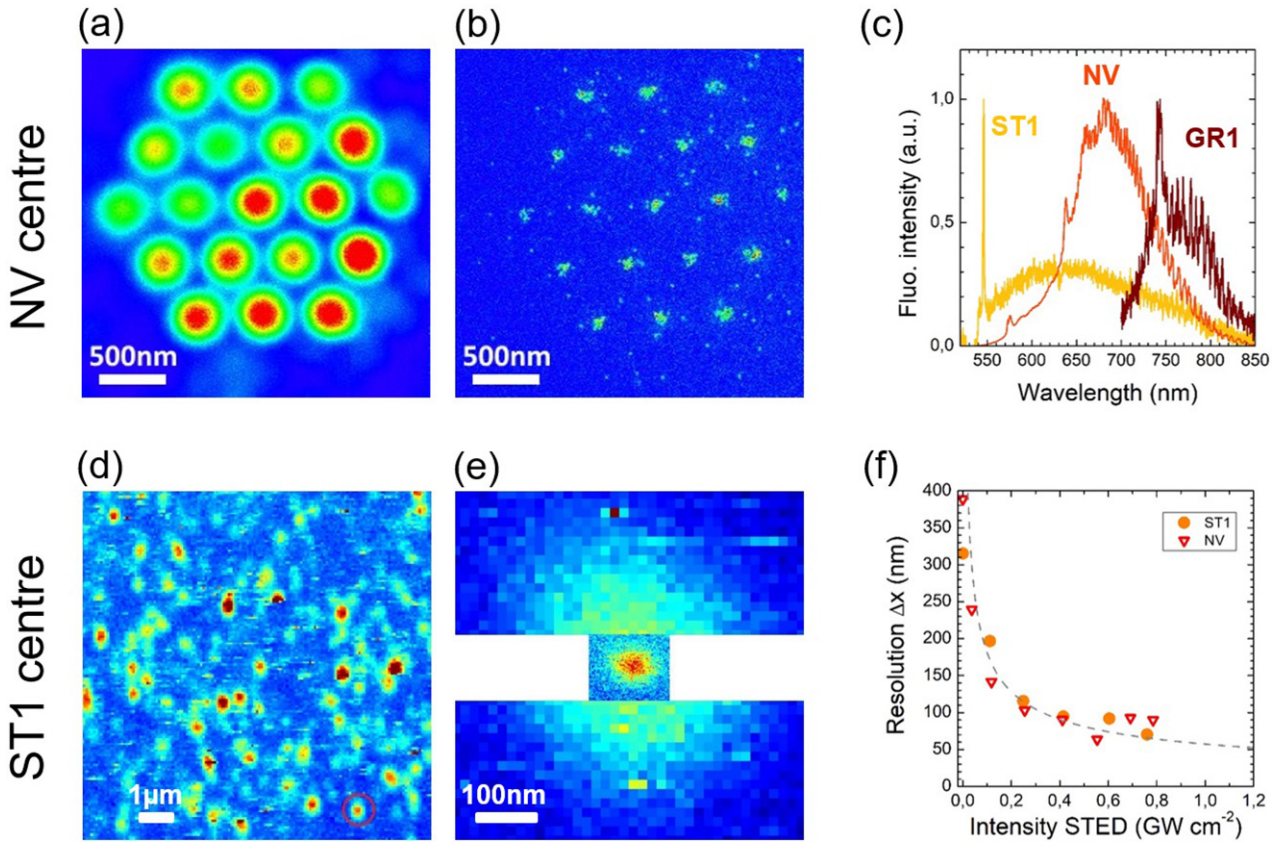
### 5.3. Diamond homogeneity—cross-polarisation analysis

The observation of a transparent material in transmission, placed between two polarisers with their axis perpendicular to each other, enables the visualisation of birefringence. Applied to an isotrope material such as diamond, this method enables a direct view of the stress within the diamond substrate, as shown in figure 16(a). The strain induces a change in the refractive index of diamond and the appearance of birefringence. Even though a quantitative analysis is hardly achievable [105], this method reveals dislocations (figure 16(b)) and therefore dislocation-free regions can be easily pre-selected.

The homogeneity of the diamond sample (in terms of these defects) is easily made visible with this non-invasive and fast method. Stress is, for example, responsible for shifting the ZPL emission of most of the optical centres. It is therefore important to determine the stress and sample homogeneity.

As an example, we present in figure 16(c) the results of strong variations in the creation of NV centres by N implantation. These variations cannot be explained by ion beam current fluctuations during the implantation process because the implantation pattern was scanned 100 times (with the ion beam focused down to  $1 \mu\text{m}$ ) to reach the total fluence per point (and not one point after the other with the full fluence implanted in one shot). Interestingly, we found these spatial variations in the creation efficiency of the NV centre within a CVD diamond layer presenting the birefringence patterns observed in figure 16(b) and having the same orientation and size. We believe that stress likely plays a role during the annealing step and influences the diffusion of vacancies. This may enable the fabrication of single centers with improved creation yields; further experiments are needed to clarify this. Cross-polarisation





**Figure 17.** STED microscopy of NV and ST1 centres. (a) Confocal scan of an array of NV centres created by N implantation through a pierced AFM tip. The optical resolution of the image is limited by diffraction. (b) STED image of the same area, with an optical STED resolution of 10 nm. (a) and (b) are reprinted from [110], Copyright (2014), with permission from Elsevier. (c) Fluorescence spectra of the ST1, NV and GR1 centres. (d) Confocal scan of a diamond sample containing L1 and ST1 centres. (e) Combination of a confocal and a STED image of a single ST1 centre (shown by the red circle in figure 12(d)). (f) Lateral resolution as a function of the STED beam intensity in the focal plane for the NV and ST1 centres. The saturation intensity of the NVs is given in [106] to be 6.6 MW cm<sup>-2</sup> and it was found to be in the same order of magnitude for the ST1 centre.

analysis is a very fast and non-invasive method which can be used to preselect the suitable areas of a diamond sample for quantum application using optical centres.

#### 5.4. High-resolution implantation—STED microscopy

The fabrication of scalable structures (as a prerequisite for large scale quantum architectures) based on optical centres in diamond is highly challenging, especially because the deterministic fabrication of NV, ST1 or other centres has not yet been achieved. However, the deterministic implantation of single ions has already been demonstrated using a modified Paul trap [38], and bunches of ions can be detected on-the-fly using image charge detection [39] which could soon become a versatile deterministic ion implantation method. On the other hand, a spatial placement within less than 20 nm has already been demonstrated with NV centres [35]. To date, only two optical centres in diamond—the NV and the ST1—were found to show ODMR at room temperature [2, 3], making them the most promising candidates for QIP.

In standard confocal fluorescence imaging, the separation power  $\Delta r$  of the setup is given by Abbe’s criteria

$$\Delta r \approx \frac{\lambda}{2 NA}$$

where NA is the numerical aperture of the objective lens and  $\lambda$  is the wavelength of the light. The point-spread function is an ellipsoid of dimensions of about 300 nm in transverse and 1 µm in longitudinal directions (for standard experiments with NV centres). Two point-like emitters located within this ellipsoid cannot, therefore, be optically resolved. Consequently, the single quantum bits of a quantum device with a size smaller than  $\Delta r$  cannot be individually addressed and read-out optically by classical means. With the introduction of new nanoscopy methods such as STED [90] or STORM [92]/PALM [93], it became possible to beat the diffraction limit. An improvement of more than one order of magnitude was demonstrated in the case of STED imaging of NV centres in diamond [35, 106]. This was possible thanks to the extreme robustness and optical stability of this system which is able to sustain high laser intensities without bleaching or photo-damaging the sample. Indeed, the STED resolution is theoretically unlimited and is given by

$$\Delta r_{STED} = \frac{\Delta r}{\sqrt{1 + I_{STED}/I_{sat}}}$$

where  $I_{STED}$  is the intensity of the STED depletion beam and  $I_{sat}$  is the saturation intensity of the optical centre. Figure 17(a) shows an implanted array of shallow NV centres imaged by confocal microscopy with  $\Delta r_{confocal} \approx 250$  nm, and figure 17(b) shows the same array imaged by STED microscopy with  $\Delta r_{STED} \approx 10$  nm. Additionally, STED proved the targeted readout of single electron spins within a small ensemble positioned in a diffraction limited volume [107].

Here, we show that STED can also be applied efficiently to the ST1 centres. Moreover, the optical properties of the ST1 enable us to use the same wavelengths for excitation and depletion as for the NV centre. The fluorescence spectra of the NV and ST1 centres are compared in figure 17(c), together with that of the GR1 centre (neutral vacancy). Figure 17(d) is a confocal scan of randomly distributed L1 and ST1 centres. STED was driven on one of the ST1 centres as shown in figure 17(e), which plot together a confocal and a STED scan. The dependence of the lateral resolution as a function of the STED intensity is plotted in figure 17(f) together for the NV and the ST1 centres. This shows that STED imaging of the most promising centres for QIP is possible, moreover using the same experimental configuration.

In the context of defect engineering, it would be of interest to image single vacancies by STED in order to improve and refine the understanding of the discussion found in the first part of this work. This would imply, first, to image single vacancies by confocal microscopy, which has not been demonstrated yet due to the typically high vacancy density. However, a fluorescence lifetime of 1.4 ns [108] and an emission sideband expanding over roughly 100 nm (figure 17(c)) fulfill the technical requirements for efficient STED imaging. Only the brightness of a single GR1 centre, which has strong non-radiative decay channels [109], might challenge current photon counting devices without representing a fundamental limitation.

## Summary

In this paper, we have presented a high throughput screening method in the search, reproducible creation and identification of single defects in diamond. We used a versatile ion accelerator to implant several chemical elements and we applied optical imaging and spectroscopy to study the defects created and their temperature evolution. Firstly, we discussed both theoretically and experimentally the distribution of C vacancies produced at the end of the range of an implanted ion, as well as the consequences for the creation of colour centres, depending on the atom mass and nature of the defect produced. We conducted molecular dynamics simulations which showed that the primary damage is in small disordered atom regions rather than isolated point defects; this is confirmed experimentally. We further observed that the relative amount of single vacancies (GR1) which are produced decreases with

the ion mass, preferentially leading to more complex groups of vacancies.

We then discussed the formation and dissociation of different defects such as GR1, 3H, NV and H3 under thermal annealing. More particularly, we showed, using ODMR, that at 1150 °C, the NV centre bonds do not change orientation. At higher temperatures, we observed N diffusion through the increase of H3 fluorescence with respect to NV fluorescence and estimated the N diffusion coefficient to be  $1.7 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 1600 °C. We further confirmed the effect of H diffusion on the ‘irreversible’ passivation of NV centres and quantified the NV loss in different experimental conditions. Further, the first results of the long-term screening study were presented. It was found that Ca, Mg, F, O and P induce optically active defects in the visible range. A fine study was conducted on single Mg-related centres, which were still found up to 1600 °C, and which present a strong and narrow ZPL at 557 nm with a relatively weak phonon sideband at room temperature. Interestingly, single fluorescent centres were found related to the P implantation. The low creation yield and a better understanding of these centres may provide insight into the compensation of P donors. Finally, we proposed to establish the quality control of diamond material and optical centres to improve their reproducibility. In this context, we showed that STED microscopy can be applied to the ST1 centres as efficiently as for NV centres, which is promising for the scalable creation of QIP devices based on these ODMR active centres.

In future studies, the screening will be extended to other elements, combinations of elements but also to different doping and doping levels of diamond which are likely to strongly influence the diffusion and stability of the different defects. Furthermore, this screening method will be tested with nanodiamonds as well.

## Acknowledgments

The authors acknowledge the support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Forschergruppe 1493) as well as the European Union (DIADEMS) and the Volkswagen Stiftung.

## ORCID iDs

Kai Nordlund  <https://orcid.org/0000-0001-6244-1942>

Sébastien Pezzagna  <https://orcid.org/0000-0001-5862-3604>

## References

- [1] Zaitsev A M 2001 *Optical Properties of Diamond* (Berlin: Springer)
- [2] Lee S Y *et al* 2013 Readout and control of a single nuclear spin with a metastable electron spin ancilla *Nat. Nanotechnol.* **8** 487
- [3] John R, Lehnert J, Mensing M, Spemann D, Pezzagna S and Meijer J 2017 Bright optical centre in diamond with narrow, highly polarised and nearly phonon-free fluorescence at room temperature *New J. Phys.* **19** 053008

- [4] Jelezko F, Gaebel T, Popa I, Gruber A and Wrachtrup J 2004 Observation of coherent oscillations in a single electron spin *Phys. Rev. Lett.* **92** 076401
- [5] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J and Hollenberg L C L 2013 The nitrogen-vacancy colour centre in diamond *Phys. Rep.* **528** 1
- [6] Ladd T D, Jelezko F, Laflamme R, Nakamura Y, Monroe C and O'Brien J L 2010 Quantum computers *Nature* **464** 45
- [7] Dolde F *et al* 2013 Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond *Nat. Phys.* **9** 139
- [8] Bernien H *et al* 2015 Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres *Nature* **526** 682
- [9] Alleaume R, Treussart F, Messin G, Dumeige Y, Roch J-F, Beveratos A, Brouri-Tualle R, Poizat J-P and Grangier P 2004 Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source *New J. Phys.* **6** 92
- [10] Maze J R *et al* 2008 Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond *Nature* **455** 644
- [11] Balasubramanian G *et al* 2008 Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions *Nature* **455** 648
- [12] Rondin L, Tetienne J-P, Hingant T, Roch J-F, Maletinsky P and Jacques V 2014 Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond *Rep. Prog. Phys.* **77** 056503
- [13] Dolde F *et al* 2014 Nanoscale detection of a single fundamental charge in ambient conditions using the NV-center in diamond *Phys. Rev. Lett.* **112** 097603
- [14] Kucsko G, Maurer P C, Yao N Y, Kubo M, Noh H J, Lo P K and Lukin M D 2013 Nanometre-scale thermometry in a living cell *Nature* **500** 54
- [15] Neumann P *et al* 2013 High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond *Nano Lett.* **13** 2738
- [16] Plakhotnik T, Doherty M W, Cole J H, Chapman R and Manson N B 2014 All-optical thermometry and thermal properties of the optically detected spin resonances of the NV<sup>-</sup> center in nanodiamond *Nano Lett.* **14** 4989
- [17] Schreyvogel C, Wolfer M, Kato H, Schreck M and Nebel C E 2014 Tuned NV emission by in-plane Al-Schottky junctions on hydrogen terminated diamond *Sci. Rep.* **4** 3634
- [18] Pfender M *et al* 2017 Protecting a diamond quantum memory by charge state control *Nano Lett.* **17** 5931
- [19] Bourgeois E, Jarmola A, Siyushev P, Gulka M, Hruby J, Jelezko F, Budker D and Nesladek M 2015 Photoelectric detection of electron spin resonance of nitrogen-vacancy centres in diamond *Nat. Commun.* **6** 8577
- [20] Sipahigil A, Jahnke K D, Rogers L J, Teraji T, Isoya J, Zibrov A S, Jelezko F and Lukin M D 2014 Indistinguishable photons from separated silicon-vacancy centers in diamond *Phys. Rev. Lett.* **113** 113602
- [21] Pingault B, Jarausch D D, Hepp C, Klintberg L, Becker J N, Markham M, Becher C and Atatüre M 2017 Coherent control of the silicon-vacancy spin in diamond *Nat. Commun.* **8** 15579
- [22] Sukachev D D, Sipahigil A, Nguyen C T, Bhaskar M K, Evans R E, Jelezko F and Lukin M D 2017 Silicon-vacancy spin qubit in diamond: a quantum memory exceeding 10 ms with single-shot state readout *Phys. Rev. Lett.* **119** 223602
- [23] Sipahigil A *et al* 2016 All integrated diamond nanophotonics platform for quantum-optical networks *Science* **354** 847
- [24] Iwasaki T *et al* 2015 Germanium-vacancy single color centers in diamond *Sci. Rep.* **5** 12882
- [25] Häußler S *et al* 2017 Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV- and GeV- color center in diamond *New J. Phys.* **19** 063036
- [26] Ekimov E A, Lyapin S G, Boldyrev K N, Kondrin M V, Khmel'nitskiy R, Gavva V A, Kotereva T V and Popova M N 2015 Germanium-vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures *JETP Lett.* **102** 701
- [27] Ditalia Tchernij S *et al* 2017 Single-photon-emitting optical centers in diamond fabricated upon Sn implantation *ACS Photonics* **4** 2580
- [28] Iwasaki T, Miyamoto Y, Taniguchi T, Siyushev P, Metsch M H, Jelezko F and Hatano M 2017 Tin-vacancy quantum emitters in diamond *Phys. Rev. Lett.* **119** 253601
- [29] Gatto Monticone D *et al* 2014 Native NIR-emitting single colour centres in CVD diamond *New J. Phys.* **16** 053005
- [30] Magyar A, Hu W, Shanley T, Flatté M E, Hu E and Aharonovich I 2014 Synthesis of luminescent europium defects in diamond *Nat. Commun.* **5** 3523
- [31] Forneris J *et al* 2016 Creation and characterization of He-related color centers in diamond *J. Lumin.* **179** 59
- [32] Prestopino G *et al* 2017 Photo-physical properties of He-related color centers in diamond *Appl. Phys. Lett.* **111** 111105
- [33] Pezzagna S, Rogalla D, Wildanger D, Meijer J and Zaitsev A 2011 Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks *New J. Phys.* **13** 035024
- [34] Aharonovich I, Casteletto S, Simpson D A, Su C-H, Greentree A D and Praver S 2011 Diamond-based single-photon emitters *Rep. Prog. Phys.* **74** 076501
- [35] Pezzagna S *et al* 2010 Nanoscale engineering and optical addressing of single spins in diamond *Small* **6** 2117
- [36] Spinicelli P *et al* 2011 Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN-molecules through nanoapertures *New J. Phys.* **13** 025014
- [37] Toyli D M, Weiss C D, Fuchs G D, Schenkel T and Awschalom D 2011 Chip-scale nanofabrication of single spins and spin arrays in diamond *Nano Lett.* **10** 3168
- [38] Schnitzler W, Linke N M, Fickler R, Meijer J, Schmidt-Kaler F and Singer K 2009 Deterministic ultracold ion source targeting the Heisenberg limit *Phys. Rev. Lett.* **102** 070501
- [39] Räcke P, Spemann D, Gerlach J W, Rauschenbach B and Meijer J 2018 Detection of small bunches of ions using image charges *Sci. Rep.* **8** 9781
- [40] Ohno K, Heremans F J, Bassett L C, Myers B A, Toyli D M, Jayich A C B, Palmstrom C J and Awschalom D D 2012 Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping *Appl. Phys. Lett.* **101** 082413
- [41] Tallaire A *et al* 2015 Temperature dependent creation of nitrogen-vacancy centres in single crystal CVD diamond layers *Diam. Relat. Mater.* **51** 55
- [42] Kato H, Makino T, Yamasaki S and Okushi H 2007 n-type diamond growth by phosphorous doping on (001)-oriented surface *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 6189
- [43] Pinault-Thaury M -A, Berini B, Stenger I, Chikoidze E, Lussou A, Jomard F, Chevallier J and Barjon J 2012 High fraction of substitutional phosphorous in a (100) diamond epilayer with low surface roughness *Appl. Phys. Lett.* **100** 192109
- [44] Middleton R 1990 *A Negative Ion Cookbook* (Philadelphia, PA: University of Pennsylvania)
- [45] Uzan-Saguy C, Cytermann C, Brener R, Richter V, Shaanan M and Kalish R 1995 Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond *Appl. Phys. Lett.* **67** 1194
- [46] Williams J S and Elliman R G 1989 *Ion Beams for Material Analysis* (Australia: Academic)
- [47] Hobler G 1996 Critical angles and low-energy limits to ion channeling in silicon *Radiat. Eff. Defects Solids* **139** 21
- [48] Derry T E, Fearick R W and Sellschop J P F 1982 Ion channeling in natural diamond. II. Critical angles *Phys. Rev. B* **26** 17
- [49] Barjon J, Jomard F and Morata S 2014 Arsenic-bound excitons in diamond, *Phys. Rev. B* **89** 045201

- [50] Lehtinen O, Maydenov B, Börner P, Malentjevic K, Müller C, McGuinness L P, Pezzagna S, Meijer J, Kaiser U and Jelezko F 2016 Molecular dynamics simulations of shallow nitrogen and silicon implantation into diamond *Phys. Rev. B* **93** 035202
- [51] Posselt M 1994 Crystal-trim and its application to investigations on channeling effects during ion implantation *Radiat. Eff. Defects Solids* **130** 87
- [52] Schirhagl R, Raatz N, Meijer J, Markham M, Gerstl S S A and Degen C L 2015 Nanometer-scale isotope analysis of bulk diamond by atom probe tomography *Diam. Relat. Mater.* **60** 60
- [53] Allen M P and Tildesley D J 1989 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Oxford University Press)
- [54] Brenner D W 1990 Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapour deposition of diamond films *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [55] Albe K, Nordlund K and Averback R S 2002 Modeling metal-semiconductor interaction: analytical bond-order potential for platinum-carbon *Phys. Rev. B* **65** 195124
- [56] Nordlund K, Runeberg N and Sundholm D 1997 Repulsive interatomic potentials calculated using Hartree-Fock and density functional theory *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **132** 45
- [57] McLellan C A, Myers B A, Kraemer S, Ohno K, Awschalom D D and Bleszynski Jayich A C 2016 Patterned formation of highly coherent nitrogen-vacancy centers using a focused electron irradiation technique *Nano Lett.* **16** 2450
- [58] Ziegler J 2008 *The Stopping Range of Ions in Matter SRIM-2008* <http://srim.org> (Accessed: 16 September 2018)
- [59] Yamamoto T *et al* 2013 Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing *Phys. Rev. B* **88** 075206
- [60] Pezzagna S, Naydenov B, Jelezko F, Wrachtrup J and Meijer J 2010 Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond *New J. Phys.* **12** 065017
- [61] Gatto Monticone D, Quercioli F, Mercatelli R, Soria S, Borini S, Poli T, Vannoni M, Vittone E and Olivero P 2013 Systematic study of defect-related quenching of NV luminescence in diamond with time-correlated single-photon counting spectroscopy *Phys. Rev. B* **88** 155201
- [62] Field J E 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London: Academic)
- [63] Steeds J W, Davies T J, Charles S J, Hayes J M and Butler J E 1999 3H luminescence in electron-irradiated diamond samples and its relationship to self-interstitials *Diam. Relat. Mater.* **8** 1847
- [64] Collins A T, Woad P J, Woods G S and Kanda H 1993 Localised vibrational modes in diamonds grown from mixed carbon isotopes *Diam. Relat. Mater.* **2** 136
- [65] Lohrmann A, Pezzagna S, Dobrinets I, Spinicelli P, Jacques V, Roch J -F, Meijer J and Zaitsev A M 2011 Diamond based light-emitting diode for visible single-photon emission at room temperature *Appl. Phys. Lett.* **99** 251106
- [66] Mizuochi N 2012 Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond *Nat. Photonics* **6** 299
- [67] Naydenov B, Kolesov R, Batalov A, Meijer J, Pezzagna S, Rogalla D, Jelezko F and Wrachtrup J 2009 Engineering single photon emitters by ion implantation in diamond *Appl. Phys. Lett.* **95** 181109
- [68] Dobrinets I A, Vins V G and Zaitsev A M 2013 *HPHT-Treated Diamonds* (Berlin: Springer)
- [69] Pezzagna S and Meijer J 2012 High-resolution implantation from keV to MeV *Ion Implantation* ed M Goorsky (Rijeka: InTech)
- [70] Naydenov B *et al* 2010 Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation *Appl. Phys. Lett.* **96** 163108
- [71] Fávoro de Oliveira F, Antonov D, Wang Y, Neumann P, Momenzadeh S A, Häußermann T, Pasquarelli A, Denisenko A and Wrachtrup J 2016 Tailoring spin defects in diamond by lattice charging *Nat. Commun.* **8** 15409
- [72] Antonov D *et al* 2014 Statistical investigations on nitrogen-vacancy center creation *Appl. Phys. Lett.* **104** 012105
- [73] Lesik M *et al* 2016 Production of bulk NV centre arrays by shallow implantation and diamond CVD overgrowth *Phys. Status Solidi a* **213** 2594
- [74] Allers L, Collins A T and Hiscock J 1998 The annealing of interstitial-related optical centres in type II natural and CVD diamond *Diam. Relat. Mater.* **7** 228
- [75] Jones R, Goss J P, Pinto H and Palmer D W 2015 Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of A-centres *Diam. Relat. Mater.* **53** 35
- [76] Kato H, Watanabe H, Yamakasi S and Okushi H 2006 N-type doping on (0 0 1)-oriented diamond *Diam. Relat. Mater.* **15** 548
- [77] Khan R U A, Cann B L, Martineau P M, Samartseva J, Freeth J J P, Sibley S J, Hartland C B, Newton M E, Dhillon H K and Twitchen D J 2013 Colour-causing defects and their related optoelectronic transitions in single crystal CVD diamond *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 275801
- [78] Fritsch E, Hainschwang T, Massi L and Rondeau B 2007 Hydrogen-related optical centers in natural diamond: an update *New Diam. Front. Carbon Technol.* **17** 63
- [79] Stacey A, Karle T J, McGuinness L P, Gibson B C, Ganesan K, Tomljenovic-Hanic S, Greentree A D, Hoffman A, Beausoleil R G and Prawer S 2012 Depletion of nitrogen-vacancy color centers in diamond via hydrogen passivation *Appl. Phys. Lett.* **100** 071902
- [80] Machi I Z, Butler J E, Connell S H, Doyle B P, Maclear R D, Sellschop J P F, Sideras-Haddad E and Rebuli D B 1999 Diffusion characteristics of hydrogen in diamond *Diam. Relat. Mater.* **8** 1611
- [81] Barjon J *et al* 2011 Hydrogen-induced passivation of boron acceptors in monocrystalline and polycrystalline diamond *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 11511
- [82] Arnault J C, Saada S, Mer-Calfati C, Jomard F, Habka N, Barjon J and Chevallier J 2010 Enhanced deuterium diffusion in boron doped monocrystalline diamond films using bias-assisted MPCVD *Phys. Lett. A* **374** 3254
- [83] Staudacher T, Ziem F, Haussler L, Stohr R, Steinert S, Reinhard F, Scharpf J, Denisenko A and Wrachtrup J 2012 Enhancing the spin properties of shallow implanted nitrogen vacancy centers in diamond by epitaxial overgrowth *Appl. Phys. Lett.* **101** 212401
- [84] Gippius A A 1992 Impurity-defect reactions in ion-implanted diamond *Mater. Sci. Forum* **83** 1219
- [85] Groot-Berning K 2014 Passive charge state control of nitrogen-vacancy centres in diamond using phosphorous and boron doping *Phys. Status Solidi a* **211** 2268
- [86] Doi Y *et al* 2016 Pure negatively charge state of the NV center in n-type diamond *Phys. Rev. B* **93** 081203
- [87] Barjon J 2017 Luminescence spectroscopy of bound excitons in diamond *Phys. Status Solidi a* **214** 1700402
- [88] Hofsäss H, Dalmer M, Restle M and Ronning C 1997 Substitutional phosphorous doping of diamond by ion implantation *J. Appl. Phys.* **81** 2566
- [89] Goss J P, Briddon P R, Rayson M J, Sque S J and Jones R 2005 Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond *Phys. Rev. B* **72** 035214
- [90] Hell S W and Wichmann J 1994 Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy *Opt. Lett.* **19** 780
- [91] Collins A 2002 The Fermi level in diamond *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 3743

- [92] Rust M J, Bates M and Zhuang X 2006 Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) *Nat. Methods* **3** 793
- [93] Betzig E, Patterson G H, Sougrat R, Wolf Lindwasser O, Olenych S, Bonifacino J S, Davidson M W, Lippincott-Schwartz J and Hess H F 2006 Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution *Science* **313** 1642
- [94] Rondin L *et al* 2010 Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds *Phys. Rev. B* **82** 115449
- [95] Hauf M V *et al* 2011 Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond *Phys. Rev. B* **83** 081304
- [96] Cui S Y and Hu E H 2013 Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond *Appl. Phys. Lett.* **103** 051603
- [97] Osterkamp C, Scharpf J, Pezzagna S, Meijer J, Diement T, Behm R J, Naydenov B and Jelezko F 2013 Increasing the creation yield of shallow single defects in diamond by surface plasma treatment *Appl. Phys. Lett.* **103** 193118
- [98] Chen X-D, Zou C-L, Sun F-W and Guo G-C 2013 Optical manipulation of the charge state of nitrogen-vacancy center in diamond *Appl. Phys. Lett.* **103** 013112
- [99] Hauf M V *et al* 2014 Addressing single nitrogen-vacancy centers in diamond with transparent in-plane gate structures *Nano Lett.* **14** 2359
- [100] Shimizu M, Makino T, Iwasaki T, Tahara K, Kato H, Mizuochi N, Yamasaki S and Hatano M 2018 Charge-state control of ensemble of nitrogen vacancy centers by n-i-n diamond junctions *Appl. Phys. Exp.* **11** 033004
- [101] Aslam N, Waldherr G, Neumann P, Jelezko F and Wrachtrup J 2013 Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection *New J. Phys.* **15** 013064
- [102] Ofori-Okai B, Pezzagna S, Chang K, Loretz M, Schirhagl R, Tao Y, Moores B A, Groot-Berning K, Meijer J and Degen C 2012 Spin properties of very shallow nitrogen vacancy defects in diamond *Phys. Rev. B* **86** 081406
- [103] Balasubramanian G *et al* 2009 Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond *Nat. Mater.* **8** 383
- [104] Dréau A, Maze J -R, Lesik M, Roch J -F and Jacques V 2012 High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby  $^{13}\text{C}$  nuclear spins in diamond *Phys. Rev. B* **85** 134107
- [105] Thi Mai Hoa L, Ouisse T, Chaussende D, Naamoun M, Tallaire A and Achard J 2014 Birefringence microscopy of unit dislocations in diamond *Cryst. Growth Des.* **14** 5761
- [106] Rittweger E, Han K Y, Irvine S E, Eggeling C and Hell S W 2009 STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution *Nat. Photonics* **3** 144
- [107] Wildanger D, Maze J R and Hell S W 2011 Diffraction unlimited all-optical recording of electron spin resonances *Phys. Rev. Lett.* **107** 017601
- [108] Davies G, Thomaz M F, Nazare M H, Martin M M and Shaw D 1987 The radiative decay time of luminescence from the vacancy in diamond *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** L13
- [109] Bilodeau T G, Doverspike K, Strom U, Freitas J A and Rameshan R 1993 Calorimetric absorption spectroscopy and photoluminescence study of defects in diamond *Diam. Relat. Mater.* **2** 699
- [110] Pezzagna S and Meijer J 2014 Single-ion implantation in diamond with a lateral resolution: a key technology for the fabrication of quantum devices *Comprehensive Hard Mater.* **3** 321

#### 3.2.1. Zusammenfassung und Diskussion Veröffentlichung Nr. 2

Dieser umfangreiche Review-Artikel beinhaltet neben den Ergebnissen der zugehörigen Literaturrecherche auch eigene neue Ergebnisse. Er gibt einen Überblick über die ionenstrahlinduzierte Bildung von Farbzentren und Defekten in Diamant.

Im Speziellen wird eine Methode zur gezielten Implantation verschiedenster Elemente und umfangreicher Ergründung der optischen Eigenschaften vorgestellt. Im Fokus steht dabei die Zerstörung und die nötige thermische Reorganisation des Diamantgitters und der Defekte. Dieser Nachteil der Ionenbestrahlung wird jedoch in Hinblick auf die Möglichkeit, jegliches Element in den Diamant einzubringen, eingehend untersucht und diskutiert. Da die Anzahl der erzeugten Vakanzen deutlich über der Zahl der implantierten Elementatome liegt, steht ihre Ausheilung und Aggregation in einem besonderen Fokus dieser Untersuchung. Ihre räumliche Verteilung ist dabei durch den hier diskutierten Gitterführungseffekt und im Besonderen durch die Ionenmasse bestimmte. Erstmals wird gezeigt, dass die Fluoreszenz, bedingt durch die Anzahl von vereinzelt GR1-Zentren, mit steigender Ionen Masse entgegen der simulierten Vakanzenzunahme abnimmt, was durch eine entsprechende Aggregation während der Bestrahlung begründet werden kann.

Neben der charakteristischen GR1-Fluoreszenz von neutralen vereinzelt Vakanzen geben noch weitere fluoreszente Defekte wie das 3H-Zentrum, das 2,807 eV- und 3,188 eV-Zentrum, das H3 und das NV-Zentrum mit seiner ladungszustandspezifischen Fluoreszenz einen Einblick in die lokale, strahlungsbedingte Zerstörung. Die Qualität wie auch Quantität dieser Zentren ist neben den Bestrahlungsbedingungen durch den intrinsischen Stickstoff- oder Borgehalt, die Ausheiztemperatur und die Ausheizzeiten bestimmt. Das Verhältnis von H3- zu NV-Zentren in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur ergibt für Stickstoff eine Diffusionskonstante von  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 1600 °C. Mittels ODMR an verschiedenen NV<sup>-</sup>-Zentren wird die relative Lage von Vakanzen und Stickstoff vor und nach einer thermischen Behandlung von 1150 °C als stabil nachgewiesen. Neben verschiedenen Defekten und Substituenten ist Wasserstoff die größte Verunreinigung in CVD-Diamanten. Einzelne oder mehrere Wasserstoffatome können durch Defekte oder Dotanten bei verschiedenen Temperaturen eingefangen werden, was somit zu einer Passivierung führt. Dies wird unter verschiedenen experimentellen Bedingungen in dieser Veröffentlichung aufgezeigt und begründet das Verschwinden von NV-Zentren nach entsprechender Behandlung. Die Kompensation von Phosphor-Donatoren wird durch die Bildung eines Phosphor-korrelierten Farbzentrums, welche hier erstmalig spektral in phosphorbestrahlten Diamanten nachgewiesen werden konnte, angedeutet.

Ein Hauptergebnis dieser Veröffentlichung ist das Erzeugen und Charakterisieren neu-

### *3.3. Veröffentlichung Nr. 3 Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond*

---

er bislang unbekannter Farbzentren in Diamant und auch die Herkunft, Bestandteile und Strukturaufklärung von Leuchtzentren unbekannter Herkunft wie z.B. dem ST1 und L1 Zentrum durch gezielte Ionenimplantation zu klären. In dieser Veröffentlichung konnte erstmalig ein Magnesium korreliertes Farbzentrum vom Ensemble bis hin zum isoliertem Einzelzentrum nachgewiesen werden. Ebenso gelang es Fluor, Calcium, Sauerstoff und Phosphor einer spezifischen Fluoreszenz zuzuordnen.

Um neue Farbzentren in Diamant zu untersuchen ist es wichtig die verwendeten Diamantsubstrate zu vergleichen. Da das NV-Zentrum das am häufigsten untersuchte Farbzentrum in Diamanten ist kann es auch als Sensor für die Diamantqualität dienen. Daher wurden neben den implantierten Elementen auch Stickstoffatome implantiert und die sich bildenden NV-Zentren untersucht. So erlaubt das Verhältnis von  $NV^-$  zu  $NV^0$  und auch die Stabilität des Ladungszustandes eine Aussage zum Grad der Dotierung. Mittels ODMR-Messungen gibt die bestimmte Kohärenzzeit eine Aussage über die Anwesenheit von paramagnetischen Verunreinigungen wie z.B. Fremdatome und paramagnetische Vakanzaggregaten. Durch Kreuzpolarisations-Messungen lassen sich auf Grund von Doppelbrechung Kristallfehler und Versetzungen nachweisen. Diese entstehen im CVD-Wachstumsprozess und können sich über den gesamten Diamanten, ursächlich vom Substrat ausgehend, in Wachstumsrichtung erstrecken. Diese Diamantgitterverspannungen stören ebenfalls die Bildung von Farbzentren, den Ladungszustand und die Kohärenz von NV-Zentren.

Diese Veröffentlichung zeigt im Kontext der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit die Bildung neuer vakanzkorrelierter Farbzentren. Dabei liefert besonders die Abhängigkeit der Ionenmassen zur Bildung einzelner neutraler Vakanzen einen Einblick in die Aggregation von Vakanzen. Dies führt, wie in der Veröffentlichung Nr.1 gezeigt, bei extremer Dichte zur Graphitbildung.

### **3.3. Veröffentlichung Nr. 3 *Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond***

ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12556-0>

OPEN

# Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond

Tobias Lühmann<sup>1</sup>, Roger John<sup>1</sup>, Ralf Wunderlich<sup>1</sup>, Jan Meijer<sup>1</sup> & Sébastien Pezzagna<sup>1\*</sup>

Qubits based on colour centres in diamond became a prominent system for solid-state quantum information processing and sensing. But the deterministic creation of qubits and the control of their environment are still critical issues, preventing the development of a room-temperature quantum computer. We report on the high creation yield of NV centres of 75% (a tenfold enhancement) by charge-assisted defect engineering, together with an improvement of their spin coherence. The method strongly favours the formation and negative charge state of the NV centres with respect to intrinsic diamond, while it hinders the formation of competing and perturbing defects such as di-vacancies or NVH complexes. We evidence spectrally the charge state tuning of the implantation-induced vacancies from  $V^0$  to  $V^-$ , key element of this Coulomb-driven engineering. The generality of the method is demonstrated using several donors (phosphorous, oxygen and sulphur) and applying it to other centres (SnV and MgV) in diamond.

<sup>1</sup>Applied Quantum Systems, Felix-Bloch Institute for Solid-State Physics, University Leipzig, Linnéstraße 5, 04103 Leipzig, Germany.  
\*email: [sebastien.pezzagna@uni-leipzig.de](mailto:sebastien.pezzagna@uni-leipzig.de)



Qubits in diamond based on the nitrogen-vacancy (NV) centre are widely implemented for a large range of applications like quantum information processing<sup>1</sup>, quantum sensing of magnetic fields<sup>2</sup>, electric fields<sup>3</sup>, or temperature<sup>4</sup> but also for nuclear magnetic resonance<sup>5</sup> or even to answer fundamental questions in physics<sup>6,7</sup>. The fabrication and reproducibility of scalable devices requires (and still lacks) sample homogeneity and creation yields of the qubits close to 100%<sup>8</sup>, but as well, the control and engineering of their environment<sup>9</sup>. The addressing using ion implantation provides high spatial resolution<sup>10</sup>, placement accuracy<sup>11</sup>, and even deterministic countable single ions<sup>12–15</sup>. However, the formation of impurity-vacancy centres (NV, SiV, SnV,...) using a thermal treatment<sup>16,17</sup> enabling the mobility of the implantation-induced vacancies<sup>18,19</sup> is a statistical process of generally low efficiency (a few % or less<sup>20</sup>). It is known that a large part of these vacancies are lost by recombination with carbon interstitials, by formation of di-vacancies or other complexes (vacancy chains, VH) or by diffusion to dislocations or to the diamond surface for the shallow ones. It was moreover shown that the proportion of vacancy complexes (with respect to isolated vacancies) increases with the atomic mass of the implanted ions<sup>9</sup> and that suitable thermal treatments enable the dissociation of vacancy chains<sup>21</sup>. Efforts were also made to increase the NV yield (for example by co-implantation of carbon<sup>22</sup>, post-irradiation with electrons or protons to produce additional vacancies<sup>23,24</sup> or more recently very efficiently by laser writing<sup>25</sup>) and to understand the NV formation process<sup>26,27</sup>. Not only for scalability purposes, high creation yields would ensure a clean environment free of unconverted and perturbing atoms, for example, nitrogen in the case of NV centres<sup>28</sup>, whereas a close-by donor (such as nitrogen or phosphorous) is necessary to keep the charge state stability<sup>29–32</sup> necessary for most applications.

Furthermore, hydrogen is by orders of magnitude the most abundant impurity in ultrapure IIa CVD diamonds (owing to the hydrogen plasma assisted growth) but its exact concentration and role in colour centre formation are difficult to evaluate. Though, it was shown that the NVH concentration in CVD grown layers is typically at least one order of magnitude larger than the NV centres concentration, whatever the nitrogen content<sup>33</sup>, and that the formation energy of the NVH defect is  $\sim 1$  eV lower than that of the NV centre<sup>28</sup>. The low yields of implanted NV centres may also be owing to hydrogen diffusion and NV passivation<sup>9,34,35</sup> during the thermal treatments. Note that besides temperature<sup>34</sup>, hydrogen (deuterium) diffusion is known to also strongly depend on defect concentration, doping<sup>36,37</sup>, or electric bias<sup>38</sup>.

Recently, using a sacrificial B-doped diamond layer led to a better formation yield of shallow NV centres (from 1 to 2%)<sup>39</sup>. This was attributed to the charging of single vacancies (otherwise mostly neutral in intrinsic diamond), which was expected to hinder the formation of di-vacancies. Also, the assumption that the chemical potential is pinned down enough to charge vacancies positively would then imply that substitutional nitrogen atoms are also positively charged, which may eventually hinder the formation of the NV centres (if one agrees with the previous electric repulsion argument leading to less di-vacancies). Ab initio calculations of the adiabatic charge transition levels of V and N can be found in<sup>27</sup>.

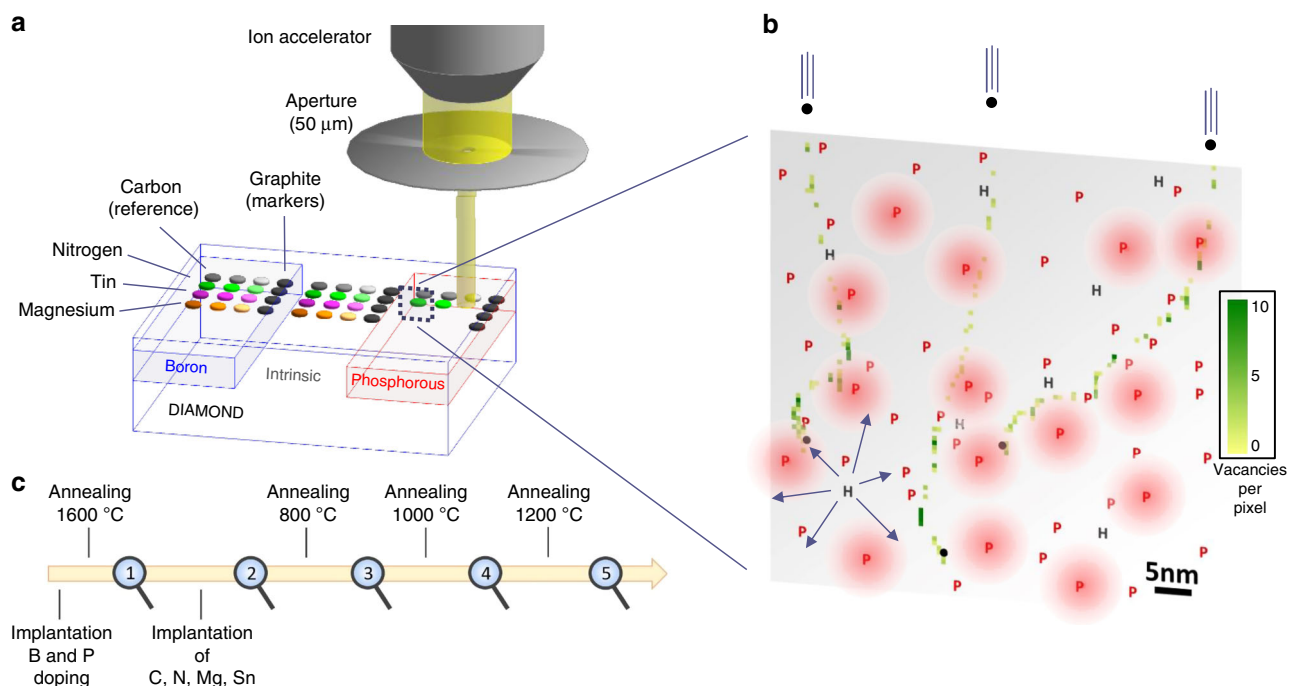
On the other hand, we intend to charge the vacancies negatively  $V^-$ , whereas having positively charged nitrogen  $N^+$ , which may enhance the NV centre formation even more (still preventing V-V formation) using Coulomb forces. This is one of the main questions addressed in this work. Such a situation is likely accessible using a suitable n-type doping and other questions we address are whether using phosphorous implantation can provide enough electrically active donors

(phosphorous-doped CVD grown (100) diamond is generally significantly compensated<sup>40,41</sup> owing to the presence of acceptor defects), how alternative donors compare with phosphorous<sup>42,43</sup>, and how the qubits coherence time compares with intrinsic diamond.

## Results

### Evidence of vacancy charging by efficient phosphorous doping.

We study the creation efficiency, thermal stability, and charge states of implanted NV, SnV, and Mg-related centres as a function of the doping level of diamond, using the most commonly employed acceptor (boron,  $E_a = 0.37$  eV) and donor (phosphorous,  $E_d = 0.57$  eV) and in a second step alternative donors (oxygen,  $E_d = 0.32$  eV<sup>42</sup> and Sulphur,  $E_d = 0.77$  eV<sup>43</sup>). We firstly give evidence of the control of the charge state of single vacancies after implantation (and before thermal annealing), which we then systematically correlate to the formation efficiency of the different colour centres. The methodology consists in a sequence of ion implantations (doping and colour centres), thermal annealings and optical and spin characterisations using fluorescence confocal microscopy, as resumed in Fig. 1. The preliminary experiment consists in the implantation of carbon ions, repeated into the different doped areas in order to produce vacancies, measure their charge state (before thermal annealing) and evaluate the efficiency of the phosphorous and boron doping. For this, we follow (as in Fig. 2b) the characteristic optical fluorescence of isolated neutral vacancies  $V^0$  with zero-phonon-line (ZPL) at 741 nm<sup>17</sup>. The main result here is that Phosphorous doping induces a negative charging of the vacancies into  $V^-$  (the absorption band of negatively charged vacancies  $V^-$  with ZPL at 394 nm (ND1)<sup>17</sup> cannot be observed here and does not contribute any fluorescence). Note that, as shown by Collins<sup>44</sup>, the charge state of a defect centre in diamond is depending on the presence of a close-by donor<sup>31</sup> or acceptor rather than the position of the chemical potential, which is moreover difficult to calculate in an insulating material under light illumination. Here, the absence of  $V^0$  fluorescence means therefore that there are enough electrically active phosphorous atoms to provide electrons to the single vacancies, or in a semiconductor view, to pin up the chemical potential above the  $V(0/-)$  charge transition of the single vacancies. As seen in Fig. 2, the  $V^0$  fluorescence from the C implantation is strengthened in the B-doped area whereas it is suppressed in the P-area (fully tuned to  $V^-$ ) with respect to intrinsic diamond. For the highest fluence of  $2 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> (close to the amorphisation threshold), the implantation damage results in a lower fluorescence than the background of the unimplanted diamond. In the B-doped region however, this higher damage already occurs for the  $2 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> fluence. These damaged areas reveal the formation of vacancy complexes or even voids, also predicted by molecular dynamics simulations<sup>9</sup>. Their occurrence at lower fluences in the B-doped region is owing to the fact that in this region, where the  $V^0$  charge state is strengthened, the isolated vacancies can group together more easily. By opposition, in the P-doped area where the vacancies are negatively charged, the high damage is only visible at a  $2 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> fluence, revealing that vacancy clustering is reduced. The intrinsic region presents an intermediate situation for which both  $V^0$  and  $V^-$  are present, indicating that the chemical potential lies close to the  $V(0/-)$  transition level during the measurement (under laser excitation). Note that no fluorescence is known from the positively charged vacancy  $V^+$ . These results confirm that isolated vacancies are preserved when they are charged, whereas vacancy complexes can form more easily when they are neutral. The consequences of this on the impurity-vacancy defects formation will be discussed in the next sections.

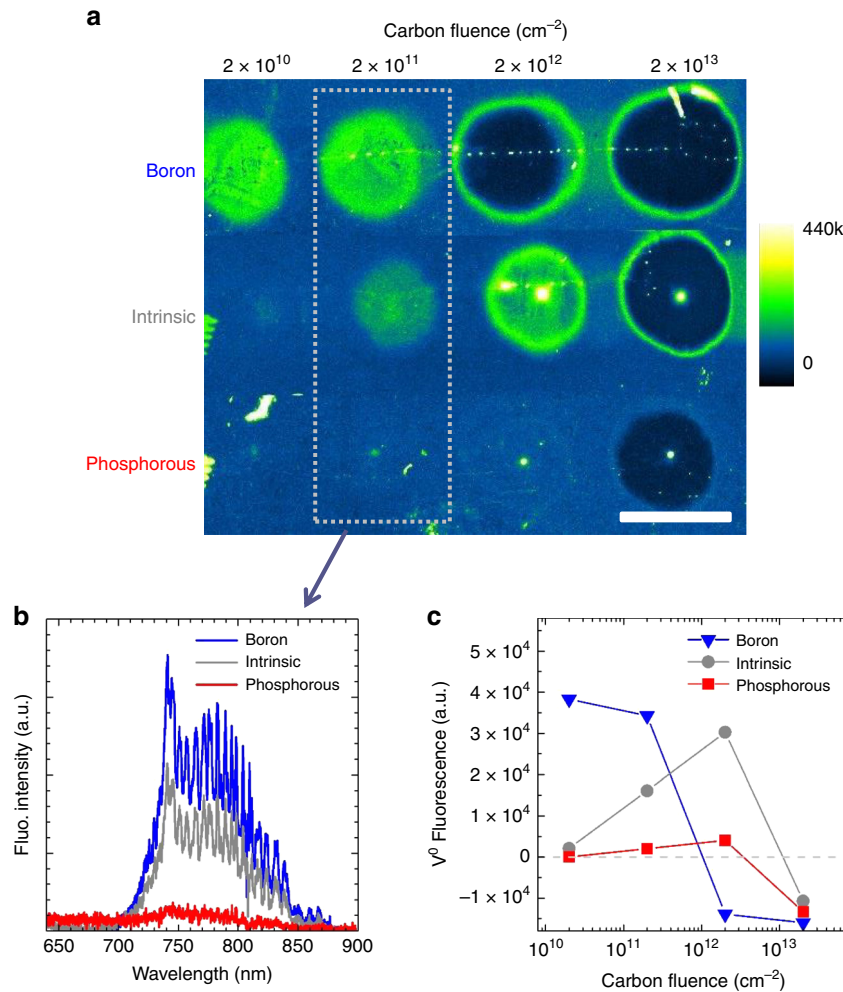


**Fig. 1** Colour centre implantation within three doped regions. **a** Scheme of the diamond sample (quantum grade from Element 6) prepared with intrinsic, p-type and n-type areas (using boron and phosphorous implantation with  $[P]$  and  $[B] \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , see supplementary information) and implanted with a series of different chemical elements: carbon (as reference) and nitrogen, tin, and magnesium to produce, NV, SnV and MgV centres. The depth of the centres ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) is controlled by the implantation energy and fits with the dopant depth profiles (see supplementary information). **b** Illustration of the sample status after implantation in the Phosphorous-doped region, as represented by a  $60 \times 60 \text{ nm}^2$  cross-section. The implantation-induced vacancies are simulated by SRIM. The density is given in number of vacancies per pixel of size  $0.6 \times 0.6 \text{ nm}^2$ . The phosphorous atoms are represented by the red P letters, with inter-distance corresponding to  $[P] \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The red halos represent substitutional P active donors which are non-passivated and non-self-compensated. Hydrogen atoms are also represented at a density of  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , with arrows accounting for their large diffusion ( $\sim 6 \times 10^7 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  in IIa diamond<sup>34</sup>). Less than 2.5 nitrogen and 0.5 boron atoms are expected within this section for native concentration  $[N] < 5 \text{ ppb}$  and  $[B] < 1 \text{ ppb}$ . NVH,  $V_2$ ,  $V_v$ , VH, and PV are the main competing defects to NV formation, whereas PH may passivate the donors. NVN forms at much higher temperatures and/or  $[N]$  densities owing to the low diffusion of nitrogen ( $\sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  in ref. 9). **c** Time sequence of the different steps of the study. The magnifiers symbolise imaging and spectroscopy

Note that an estimation of the efficiency of implanted phosphorous as an active donor (in substitutional site, non-passivated, and non-compensated) by comparing the number of created vacancies using SRIM simulations<sup>45</sup> and the number of phosphorous atoms previously implanted indicates that the phosphorous atoms are efficiently placed in substitutional sites and that the formation of complexes such as PH or PV (passivating or compensating the donor, respectively)<sup>46,47</sup> is likely low. An occupation of substitutional sites of 70% by implanted phosphorous after thermal annealing was measured using internal channelling measurements<sup>48</sup>. Recently, single optically active defects likely related to phosphorous were reported in diamond with a creation yield of  $10^{-4}$  to  $10^{-59}$  but of still unknown structure.

**NV centres: doping-dependent creation efficiency.** Before annealing, the fluorescence of vacancies induced by nitrogen implantation (Fig. 3b) reveals, as for carbon atoms, that the vacancies are fully tuned to  $V^-$  when the phosphorous doping is increased, whereas  $V^0$  fluorescence is clearly visible in the intrinsic and the boron-doped areas. The pre-annealing situation is illustrated in Fig. 1b, with average distances between impurities given at scale (and extrapolated for a 2D cross-section) for a nitrogen fluence of  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  and concentrations  $[P] \approx 12 \text{ ppm}$ ,  $[H] \approx 600 \text{ ppb}$ ,  $[N] < 5 \text{ ppb}$  and  $[B] < 1 \text{ ppb}$ . Note that the donor effect of nitrogen itself can be neglected here because  $\sim 160$  vacancies are created for each implanted nitrogen.

Before the  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  annealing step is conducted, the vacancies thus have different charge states depending on the doped area. The nitrogen atoms, when placed in substitutional sites, are expected to be in  $N^+$  state (vacancies are compensating acceptors for nitrogen and in large majority before annealing, Fig. 2c (see supplementary Figure 10)). The consequence of this can now be evaluated from the NV centres fluorescence in Fig. 3a after  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  annealing. The NV creation yield is calculated for each implantation spot and plotted in Fig. 3f. For intrinsic diamond, it is in the range 6–8%, which is typical for this implantation energy<sup>9,20,22</sup> (and the same for either as-grown or polished diamond). Interestingly, the B- and P-doping give rise to very different behaviours: the creation yield is reduced for B-doping (about twice lower), whereas it is enhanced for P-doping. The highest effect of phosphorous is observed in the low nitrogen fluence regime, for which the ratio “dopants over other defects” is maximum. The NV yield has a threefold increase up to 22.4% under the effect of phosphorous, as also highlighted by Fig. 3d, e. This corresponds to the ideal situation during thermal annealing for which the involved impurities are mostly in the following charge states:  $V^-$ ,  $N^+$ ,  $P^+$ , and  $H^-$  (hydrogen in the bond-centred site has acceptor behaviour with  $H(0^-) \sim 2 \text{ eV}$  below the conduction band<sup>49</sup>), thus likely hindering the formation of competing NVH,  $V_2$ , and VH defects, in favour of NV. Note that the slightly enhanced NV yield observed in reference<sup>39</sup> using boron doping is owing to the high doping level ( $[N_A] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), which likely induces a  $V^+$  charge state precluding the formation of di-vacancies, whereas the implanted boron concentration used here

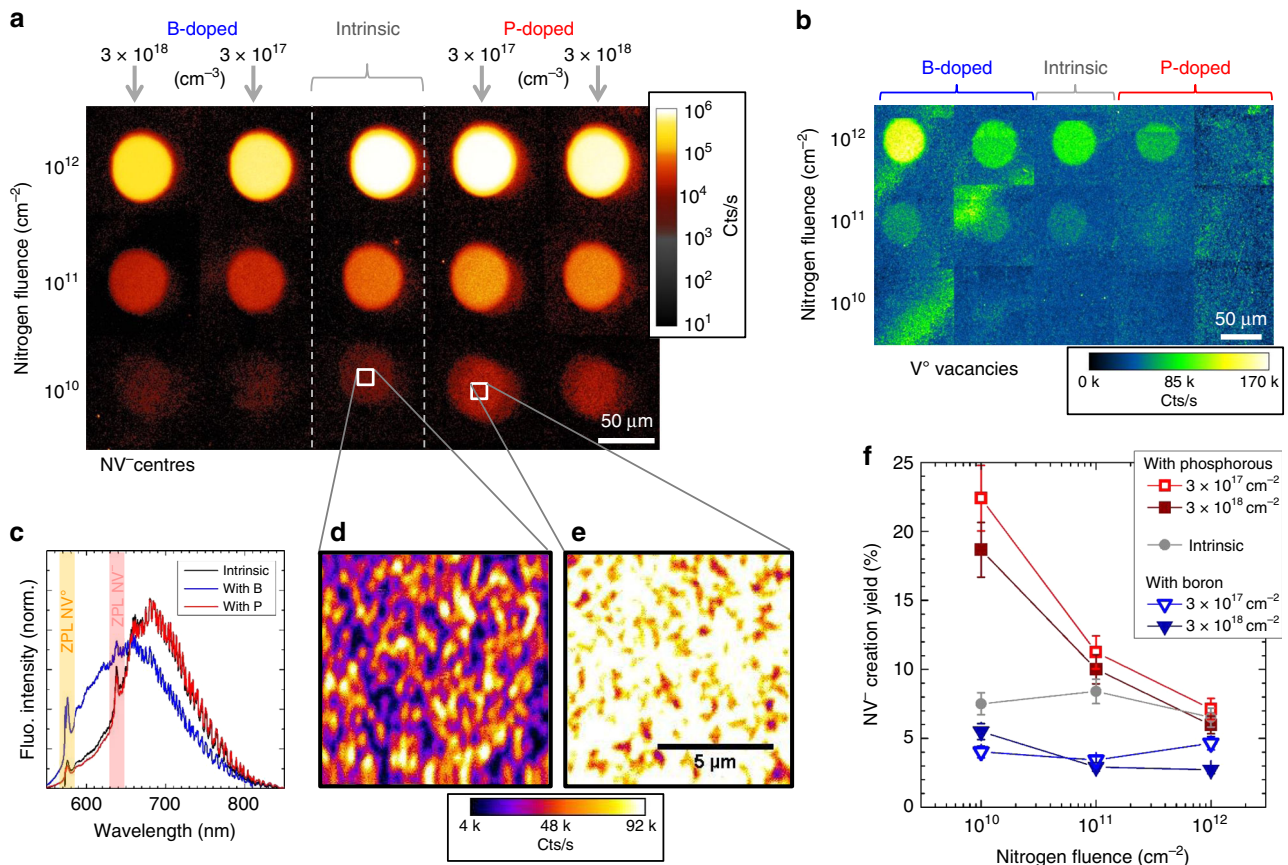


**Fig. 2** Charge state tuning of single vacancies by diamond doping. **a** Confocal fluorescence scans of the carbon implantations with fluences in the range  $2 \times 10^{10} - 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , repeated within the three different doped regions: p-type, intrinsic and n-type with [B] and [P]  $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The excitation wavelength is 532 nm and the detection is above 650 nm to record the signal from neutral vacancies  $V^0$  (GR1 centre, ZPL at 741 nm). The scale bar is 50  $\mu\text{m}$ . The bright dots visible in some implanted spots are owing to a focused electron beam during cathodoluminescence measurements (see supplementary Figure 11). **b** Fluorescence spectra recorded in the three doped areas for the  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  carbon fluence (acquisition by scanning a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  area at the centre of each spot). The characteristic emission from the GR1 is recognised. The absence of GR1 fluorescence in the P-doped area is owing to charging up of the vacancies in their negative state  $V^-$ . The charge state transition levels of vacancies can be found in<sup>27</sup> **c** Average  $V^0$  fluorescence intensity (with respect to the background fluorescence level given as the zero level) as a function of the carbon fluence and diamond doping

( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) stabilises  $V^0$ , thus leading to more di-vacancies and a lower NV yield.

**Tin-vacancy and Mg-related centres.** This Coulomb-driven defect engineering has also been applied to SnV and Mg-related<sup>9</sup> centres to establish whether the previous results are specific to NV centres or possibly a more general trend for impurity-vacancy centres. Recently, it was shown that high yields of  $\text{SiV}^0$  centres were obtained in boron-doped diamond<sup>50</sup>. Our method (Fig. 1a) allows the direct comparison of different impurity-vacancy defects in exactly the same conditions: same diamond sample, same doping levels, same thermal annealing and same measurement parameters, at the exception of possible spatial inhomogeneity within the sample. The properties of column IV—vacancy (SiV, GeV, SnV, and PbV) centres arouse growing interest<sup>51–54</sup> and the creation of single SnV centres was reported recently, based on Sn implantation and thermal annealing<sup>51,52</sup>. Creation yields of implanted SnV centres were reported in the range 1–5% (in undoped diamond), comparable to what is obtained for SiV<sup>55</sup> or GeV<sup>56</sup>. Owing to the high

damage induced by the large Sn atom<sup>9</sup>, higher temperatures (also using high pressure to prevent graphitisation) were preferred, which indeed led to reduced ZPL width<sup>52</sup> (indicative of a less defected environment) and to the removal of the fluorescence peaks at 595 nm and 646 nm observed for temperatures below 1500 °C. Figure 4a is a fluorescence plot of the Sn implantation spots, after the temperature step at 1200 °C. The corresponding spectra in Fig. 4c confirm the formation of SnV, with the characteristic ZPL at 620.3 nm. The main result is that the highest SnV fluorescence is found in the phosphorous region (Fig. 4b), with a creation yield of 8.6%, which is more than three times larger than in the intrinsic (2.5%) and the B-doped (1.6%) areas. These results reveal the same behaviour as what was obtained for the NV centres, which can be explained by a more efficient formation of SnV together with a reduced formation of competing centres. Note that unlike the NV, the structure of the SnV centre has  $D_{3d}$  symmetry (like the SiV and GeV), with the Sn atom sitting between two vacancies in an interstitial position. A discussion about the possible charge states of the SnV centre is found in the supplementary Figure 9.



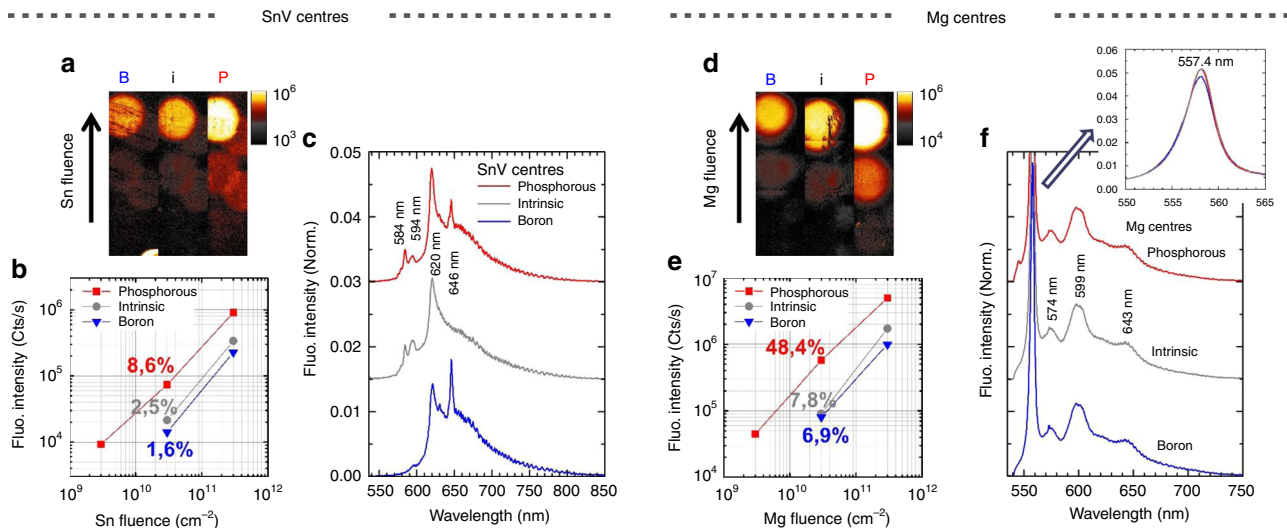
**Fig. 3** Doping-dependent NV centre formation at 800 °C. **a** Confocal fluorescence scans of the nitrogen implantations in the different doping areas recorded after thermal annealing at 800 °C for 4 h. The laser excitation is 532 nm and a longpass filter 600 nm is used to record the NV centres fluorescence. The fluorescence intensity is in logarithmic scale. **b** Confocal fluorescence scans of the same areas measured directly after nitrogen implantation and before annealing. A longpass filter 700 nm is used to record V<sup>0</sup> (GR1) fluorescence. **c** Normalised fluorescence spectra of the NV centres fluorescence (10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> fluence) showing the effect of the boron and the phosphorous doping with respect to the intrinsic region, respectively. The ZPL of NV<sup>0</sup> (575 nm) and of NV<sup>-</sup> (638 nm) are highlighted. Contrarily to boron (giving more NV<sup>0</sup>), the effect of phosphorous on the NV charge state is minimal because for a 7.5% yield there are already ~13 unconverted N donors for each NV centre. **d** and **e** are closer scans (with linear fluorescence scale) of two regions of interest of low nitrogen fluence (10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>) for the intrinsic and phosphorous-doped diamond ([P] ~ 3 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>). **f** NV centres creation yield vs nitrogen fluence and doping type/level, deduced from **a**, **d**, and **e**. The Phosphorous doping induces up to a threefold yield improvement from 7.5% to 22.4%. The error bars represent the measurement uncertainties derived from the yield formula given in supplementary Equation 3

Concerning the Mg-related centres, which are believed to involve vacancies (because single centres exhibit a strong polarisation anisotropy in excitation, see supplementary Figure 8), the fluorescence measured from the implantation spots in Fig. 4d shows the characteristic emission at 557.4 nm<sup>9</sup> (Fig. 4f). The corresponding charge state is still unknown. No doping dependence is observed in the MgV spectra (between 550 nm and 900 nm and at all temperatures) at the exception of the weak feature at 544.5 nm in the P-doped region). Like in the case of the NV and SnV centres, the Mg-centre emission is at strongest in the P-doped region, here with up to a sixfold improved yield (for the 3 × 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> Mg fluence) from 7.8% in the intrinsic area to 48.4% in the P-doped area (as seen in Fig. 4e). This result further supports the assumption of a vacancy involved in the centre. Note that it cannot be excluded here that a less negative state (than the 557.4 nm ZPL) of the MgV centre may be optically inactive (or above 900 nm) and lead to the higher yield of the 557.4 nm MgV. Further studies such as ab initio calculations or active electrical tuning<sup>57</sup> of single centres are necessary.

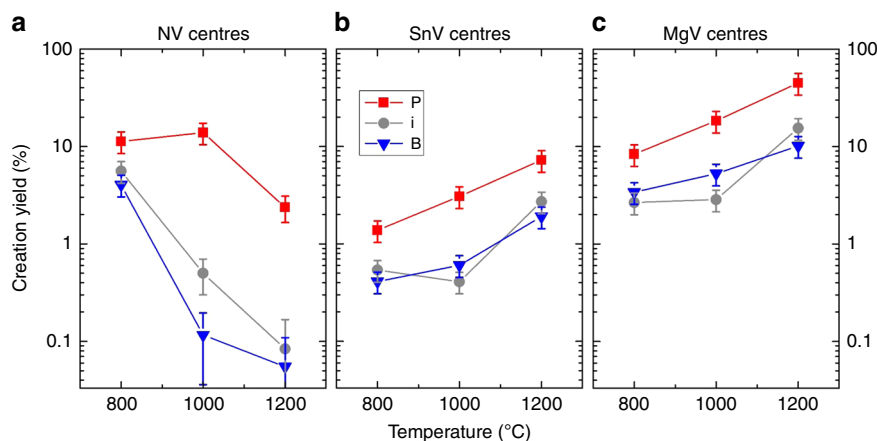
**Temperature evolution.** The temperature dependence of the centres density (Fig. 5) confirms the higher yields in phosphorous-

doped diamond in all cases. However, although the SnV and MgV population keeps increasing with the annealing temperature, the NV centres behave differently. The NV yield drops strongly (more than one order of magnitude) for intrinsic and B-doping between 800 °C and 1000 °C, whereas it still increases (from 11 to 14%) in the P-doped area, before it finally decreases at 1200 °C. This striking difference cannot be explained by N diffusion and formation of NVN (H3 centres with ZPL at 503 nm), which was not measured here and is only significant for much higher nitrogen densities and/or temperatures<sup>9</sup>. NV dissociation is expected to occur at higher temperatures as it was shown that a temperature of 1150 °C (90 min) is not high (long) enough to induce a change of the NV direction (owing to vacancy diffusion)<sup>9</sup>. We attribute this precocious loss of NV centres in the intrinsic and boron-doped areas to their passivation by hydrogen<sup>9,34,35</sup>, knowing that the charge state and diffusion of hydrogen are doping-dependent<sup>36,37</sup> and that the NV centres are preserved by the phosphorous doping.

These results indicate that, contrarily to SnV and MgV centres, a compromise is likely to be found for the optimal formation of NV centres upon thermal annealing, between forming NV centres, recovering a healed crystal structure without vacancy complexes<sup>21</sup> and avoiding hydrogen passivation. The temperature



**Fig. 4** Doping-dependent SnV and MgV centre formation at 1200 °C. **a** Confocal fluorescence scans of the SnV centres implanted in the different doping areas, recorded after the last thermal annealing at 1200 °C for 4 h. The fluorescence intensity is in logarithmic scale. The laser excitation is 532 nm and the detection with a longpass filter 550 nm. **b** Plot of the fluorescence intensity vs fluence, for the different doping conditions. The corresponding creation yields are indicated. **c** Normalised fluorescence spectra measured from the different Sn-implanted areas. The spectra are recorded within the  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  central region of each implanted spot. The spectra are background corrected (with references taken from  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  unimplanted neighbouring areas). **d**, **e**, and **f**, same for Mg-related centres



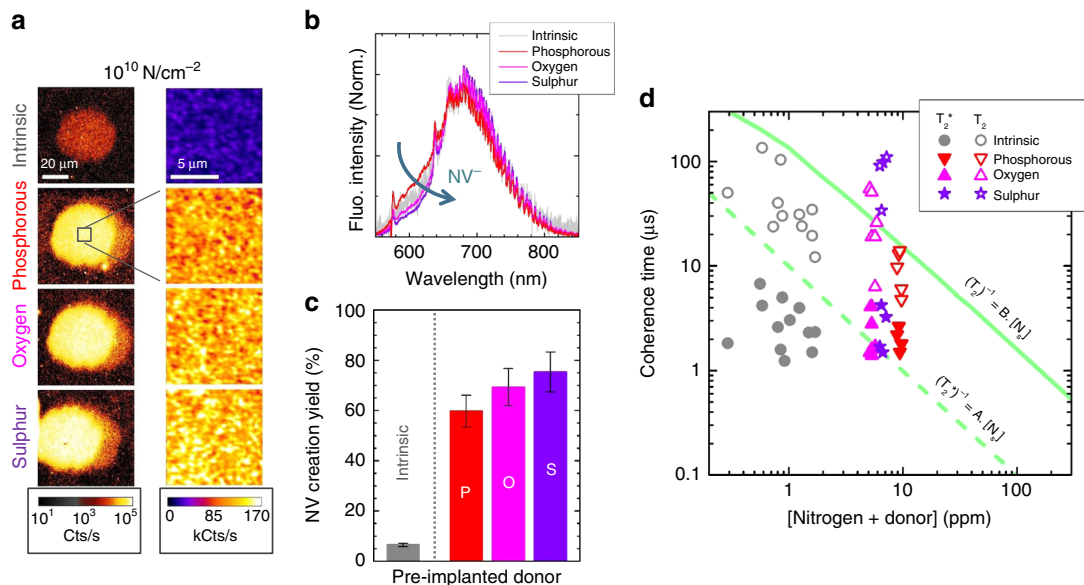
**Fig. 5** Temperature evolution of colour centre population. **a** Creation yield (ratio of NV density and implanted nitrogen fluence, here  $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ) of NV centres measured after the different consecutive annealing steps of 4 h each and for the different doping conditions. The effective yield enhancement between intrinsic and P-doped diamond is of three at 800 °C, whereas it is of  $\sim 27$  at 1000 °C. **b** Same graph for SnV centres (Sn fluence of  $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ). **c** Same graph for MgV centres (Mg fluence of  $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ). The error bars represent the measurement uncertainties derived from the yield formula given in supplementary Equation 3

range 900 °C–1100 °C seems to be adequate for diamond pre-doped with donors, but the hydrogen native concentration and the annealing dynamics and times are also important parameters.

**Oxygen and Sulphur as efficient donors.** Another sample was prepared as in Fig. 1, but with the additional donors oxygen and sulphur, and annealed at 1200 °C instead of 1600 °C. Nitrogen was then implanted and annealed at 800 °C for 4 h. The creation yield of NV centres (Fig. 6) increases of about one order of magnitude in the donor areas with respect to intrinsic diamond and reaches 69.3% for oxygen and 75.3% for Sulphur. The ensemble fluorescence spectra reveal that Sulphur induces also the most negative  $\text{NV}^-$  average charge state. For phosphorous, the reduced annealing temperature of 1200 °C used here gives a three times better yield (59.7%) than for the previous 1600 °C treatment. This can be due to an increased compensation and

passivation of the donors at higher temperature, as observed for phosphorous-doped CVD grown layers when post-annealed at high temperature<sup>40</sup>.

Finally, the spin properties of the NV centres were studied in all areas and  $T_2$  and  $T_2^*$  coherence times of several NV centres are plotted in Fig. 6c, as a function of the concentration of implanted nitrogen and donors. The green lines represent the standard observed dependence of  $T_2$  and  $T_2^*$  on the nitrogen concentration for as-grown N-doped diamond<sup>28</sup>. In the intrinsic area, the coherence times are shorter, due to residual implantation defects, especially di-vacancies<sup>21</sup>. Among all donors,  $T_2$  times are at best in the sulphur area, indicating that the excess of (likely) neutral donors—about one NV centre for ten donors—leads to decoherence in the case of phosphorous but does not, or much less, in the case of sulphur. The coherence times are improved (reaching up to  $\sim 100 \mu\text{s}$ ) with respect to an equivalent nitrogen concentration of about 7 ppm (typically  $20 \mu\text{s}$ ).



**Fig. 6** NV centres with different donors. **a** Confocal fluorescence scans of the NV centres created in the intrinsic and donor-doped areas (nitrogen fluence of  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , energy of 40 keV, annealing at 800 °C for 4 h). The different donors (phosphorous, oxygen, and sulphur) were pre-implanted and annealed at 1200 °C. The laser excitation wavelength is 532 nm and the detection window 600–700 nm. The fluorescence intensity is plotted in logarithmic scale. The insets are  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  scans taken at the centre of each implanted spot, plotted in linear scale. **b** Fluorescence spectra (normalised) from the NV centres in the different areas. The  $\text{NV}^-$  charge state stabilisation increases from P to O and S. **c** NV creation yield vs pre-implanted donor species, together with intrinsic diamond. Donor pre-implantation leads to one order of magnitude increase of NV density and is highest for sulphur. The error bars represent the measurement uncertainties derived from the yield formula given in supplementary Equation 3. **d** Coherence times  $T_2$  and  $T_2^*$  of several single NV centres as a function of the sum of implanted nitrogen and donor concentration. The  $T_2^*$  and  $T_2$  times are obtained, respectively, from the decay of Ramsey (free induction decay) and Hahn echo sequences applied to the single NV centres (with same fit function used as in<sup>39</sup>). The lines account for the usually observed inverse proportionality between  $T_2$ ,  $T_2^*$  and the nitrogen concentration, with  $A = 101 \text{ ms}^{-1}/\text{ppm}$  and  $B = 6.5 \text{ ms}^{-1}/\text{ppm}$ <sup>28</sup>

**Discussion**

The method and results presented here show that the creation yields of NV and other defect centres are strongly dependent on the doping level of diamond, and that 75% are achieved using Sulphur doping. The donors modify the centres dynamics of formation during thermal annealing through the charge state and diffusion of the involved species, with a major role likely played by vacancies and hydrogen. The yield is also strongly dependent on the annealing temperature. The highest creations of NV, SnV, and MgV centres obtained in donor-doped diamond, for which isolated vacancies were shown to be negatively charged  $V^-$ , indicates that these are preserved from forming vacancy complexes in profit of NV, SnV, or MgV. The preliminary carbon implantation also showed that in Boron-doped diamond, where the vacancies are kept neutral, vacancy clustering does take place at lower implantation fluence than in intrinsic or Phosphorous-doped diamond. Charge state tuning of the defects may also be achieved during implantation and/or annealing by applying electrical bias to the sample or using UV illumination.

Highly enhanced creation yields were demonstrated here: 75.3%, 8.6%, and 48.4% for NV, SnV, and MgV, respectively. Even if not yet fully deterministic, the scalability of  $\text{NV}^-$ -based devices is dramatically improved. As an example, to obtain a 5-qubit system with the implantation of five nitrogen atoms would require  $\sim 1$  million attempts with a 6.5% yield, whereas only four attempts are needed with a 75% yield.

Besides, the coherence properties of the NV centres ( $T_2$  times) are improved in Sulphur-doped diamond, which moreover provides the highest  $\text{NV}^-$  stability. The clear correlation between charging of vacancies and improved creation yield of NV, SnV, and MgV centres shows that there is plenty of room on the route (s) towards scalable QIP diamond devices and that the deterministic creation of qubits centres may eventually be achieved. The

developments of ion implantation techniques are approaching their limits, both in terms of spatial resolution (a few nm) and of number of ions, as different methods enable a priori or a posteriori the counting and deterministic implantation of single ions. Furthermore, colour centres can be optically imaged with a resolution below 10 nm with stimulated emission depletion microscopy. Obviously, diamond inhomogeneities and hydrogen impurities are among the main issues to be overcome in the future. Diamond (area) preselection methods will be developed and traps for hydrogen will for example be designed and implanted to capture the diffusing hydrogen atoms before they may reach and passivate the implanted qubits. Finally, this work gives original insights into *n*-type doping by ion implantation. The recent discovery of luminescent P-related centres together with new opportunities in defect engineering may help reduce the compensation of phosphorous at high concentrations and obtain highly efficient *n*-type diamond, still a major issue for electronic applications.

**Methods**

**Ion implantation and annealing.** Three high purity “quantum grade” (100) CVD single crystal diamonds from Element 6 (with [B] < 1 ppb and [N] < 5 ppb) were used for this work. The strong improve of the NV creation yield in donor-doped diamond was found in all samples (see supplementary Figures 1, 2, 3, and 4 for samples details). The ion implantations were performed using a 100 kV accelerator equipped with a sputter source, an isotopic mass selection, a beam collimation system through movable apertures of different sizes, an (x,y,z) sample stage and an optical microscope. The energies of the different ions were chosen to obtain an average implantation depth of 50 nm (28 keV, 40 keV, and 50 keV for C, N, and Mg) and 25 nm (80 keV) for Sn. These depths are low enough to ensure a little ion straggling (below 10 nm, as necessary for high-resolution implantation) and large enough to reduce the influence of the diamond surface. For the NV centres, the results are presented for the annealing temperature of 800 °C (4 h) in order to compare with previous measurements and literature. The temperature of 800 °C is generally considered as high enough to enable optimal diffusion of the vacancies to

reach neighbouring nitrogen atoms and form NV centres efficiently. For the SnV and MgV centres, the results are presented for the last annealing step at 1200 °C (8 h). The full spectral temperature evolution can be found in the supplementary Figure 9.

**Donor and acceptor doping.** The doping of the sample was achieved prior to the colour centre creation. Areas of different doping types and levels were prepared using ion implantation. Phosphorous (deep donor  $E_D = 0.57$  eV) and boron (acceptor with  $E_A = 0.37$  eV) were used in samples 1 and 2. Phosphorous, oxygen and sulphur in sample 3. The unimplanted diamond area is defined as the intrinsic area. For each dopant, a multiple implantation at different energies and fluences was conducted in order to obtain homogeneous depth concentration profiles of  $\sim 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  at the depth of 50 nm, with a thickness of  $\sim 50$  nm (see supplementary Figures 2, 3, and 4). The dopant profiles were simulated with SRIM. The samples were then thermally annealed for four hours in vacuum in order to “activate” the dopant atoms as donors or acceptors, respectively (samples 1 and 2 at 1600 °C, sample 3 at 1200 °C). The thermal treatment also enables to heal most of the implantation defects. After annealing, the diamonds were exposed to a short oxygen plasma to clean the surface from possible graphite residuals. The samples were then implanted with different atoms for the colour centre screening study.

**Optical imaging and spectroscopy and spin measurements.** The optical fluorescence imaging and spectroscopic characterisations were conducted on a home-made scanning confocal fluorescence microscope, with an air ( $\times 100$ , NA = 0.95) or oil immersion ( $\times 60$ , NA = 1.35) objective and two possible laser excitations at 532 nm and 488 nm. The laser reflection was suppressed by a suitable Notch filter and different spectral filters were used to select the wished fluorescence bands of neutral vacancies  $V^0$  (GR1 centre, with ZPL at 741 nm), NV centres (ZPL of  $NV^0$  at 575 nm, ZPL of  $NV^-$  at 638 nm), SnV centres (ZPL at 620 nm) and MgV centres (ZPL at 557 nm). The  $T_2$  and  $T_2^*$  spin coherence time of the single  $NV^-$  centres were measured on the same setup. Ramsey and Hahn echo sequences were conducted, with microwave pulses applied using a thin wire located close to the implanted centres.

**Determination of the creation yield.** The creation yield of the different centres was determined in two different ways, depending on their density. If the centres could be resolved (typically for densities below 3–4 centres per  $\mu\text{m}^2$ ) they were simply counted within a reference area, and compared with the density (fluence) of implanted ions. For higher colour centres densities, single centres were taken as reference and scaled to the dense implanted areas (see supplementary information), taking background fluorescence into account.

## Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Received: 24 April 2019; Accepted: 11 September 2019;

Published online: 31 October 2019

## References

- Ladd, T. D. et al. Quantum computers. *Nature* **464**, 45–53 (2010).
- Rondin, L. et al. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond. *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056503 (2014).
- Dolde, F. et al. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nat. Phys.* **7**, 459–463 (2011).
- Kucsko, G. et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature* **500**, 54–58 (2013).
- Staudacher, T. et al. Nuclear magnetic resonance spectroscopy on a (5-nanometer)<sup>3</sup> sample volume. *Science* **339**, 561–563 (2013).
- Jacques, V. et al. Experimental realization of Wheeler’s delayed-choice gedanken experiment. *Science* **315**, 966–968 (2007).
- Hensen, B. et al. Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature* **526**, 682–686 (2015).
- Dolde, F. et al. Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond. *Nat. Phys.* **9**, 139–143 (2013).
- Lühmann, T. et al. Screening and engineering of colour centres in diamond. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 483002 (2018).
- Pezzagna, S. et al. Nanoscale engineering and optical addressing of single spins in diamond. *Small* **6**, 2117–2121 (2010).
- Riedrich-Möller, J. et al. Nanoimplantation and Purcell enhancement of single nitrogen-vacancy centers in photonic crystal cavities in diamond. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 221103 (2015).
- Schnitzler, W. et al. Deterministic ultracold ion source targeting the Heisenberg limit. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 070501 (2007).
- Räcke, P., Spemann, D., Gerlach, J. W., Rauschenbach, B. & Meijer, J. Detection of small bunches of ions using image charges. *Sci. Rep.* **8**, 9781 (2018).
- Groot-Berning K. et al. Deterministic single ion implantation of rare-earth ions for nanometer-resolution color-center generation. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 106802 (2019).
- Jamieson, D. N. et al. Controlled shallow single-ion implantation in silicon using an active substrate for sub-20-keV ions. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 202101 (2005).
- Davies, G. & Hamer, M. F. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond. *Proc. R. Soc. A* **348**, 285–298 (1976).
- Zaitsev A. M. *Optical properties of diamond*, (Berlin Springer, 2001).
- Davies, G., Lawson, S. C., Collins, A. T., Mainwood, A. & Sharp, S. J. Vacancy-related centers in diamond. *Phys. Rev. B* **46**, 13157–13170 (1992).
- Collins, A. T. & Kiflawi, I. The annealing of radiation damage in type Ia diamond. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 364209 (2009).
- Pezzagna, S., Naydenov, B., Jelezko, F., Wrachtrup, J. & Meijer, J. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond. *New J. Phys.* **12**, 065017 (2010).
- Yamamoto, T. et al. Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing. *Phys. Rev. B* **88**, 075206 (2013).
- Yamamoto, T. et al. Strongly coupled diamond spin qubits by molecular nitrogen implantation. *Phys. Rev. B* **88**, 201201(R) (2013).
- Acosta, V. M. et al. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. *Phys. Rev. B* **80**, 115202 (2009).
- Becker, S., Raatz, N., Jankuhn, S., John, R. & Meijer, J. Nitrogen implantation with a scanning electron microscope. *Sci. Rep.* **8**, 32 (2018).
- Chen, Y.-C. et al. Laser writing of individual atomic defects in a crystal with near-unity yield. *Optica* **6**, 662–667 (2019).
- Mainwood, A. Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond. *Phys. Rev. B* **49**, 7934–7940 (1994).
- Deák, P., Aradi, B., Kaviani, M., Frauenheim, T. & Gali, A. Formation of NV centers in diamond: a theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects. *Phys. Rev. B* **89**, 075203 (2014).
- Barry J. F. et al. Sensitivity optimization for NV–diamond magnetometry. Preprint at <https://arxiv.org/abs/1903.08176> (2019).
- Groot-Berning, K. et al. Passive charge state control of nitrogen-vacancy centres in diamond using phosphorous and boron doping. *Phys. Stat. Sol. A* **211**, 2268–2273 (2014).
- Doi, Y. et al. Pure negatively charged state of the NV center in n-type diamond. *Phys. Rev. B* **93**, 081203(R) (2016).
- Manson, N. B. et al.  $NV^-$ - $N^+$  pair centre in 1b diamond. *New J. Phys.* **20**, 113037 (2018).
- Mittiga, T. et al. Imaging the local charge environment of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 246402 (2018).
- Edmonds, A. M. et al. Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond. *Phys. Rev. B* **86**, 035201 (2012).
- Stacey, A. et al. Depletion of nitrogen-vacancy color centers in diamond via hydrogen passivation. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 071902 (2012).
- Lesik, M. et al. Production of bulk NV centre arrays by shallow implantation and diamond CVD overgrowth. *Phys. Stat. Sol. A* **213**, 2594–2600 (2016).
- Saguy, C. et al. Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds. *Diam. Relat. Mater.* **12**, 623–631 (2003).
- Chevallier, J. et al. Hydrogen in n-type diamond. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1566–1571 (2002).
- Arnault, J. C. et al. Enhanced deuterium diffusion in boron doped monocrystalline diamond films using bias-assisted MPCVD. *Phys. Lett. A* **374**, 3254–3257 (2010).
- Fávaro de Oliveira, F. et al. Tailoring spin defects in diamond by lattice charging. *Nat. Commun.* **8**, 15409 (2016).
- Stenger, I. et al. Quantitative analysis of electronic absorption of phosphorous donors in diamond. *Diam. Relat. Mater.* **74**, 24–30 (2017).
- Czelej, K., Zemla, M. R., Kaminska, P., Spiewak, P. & Kurzydowski, K. J. Clustering of hydrogen, phosphorous, and vacancies in diamond: a density functional theory analysis. *Phys. Rev. B* **98**, 075208 (2018).
- Prins, J. F. n-type semiconducting diamond by means of oxygen-ion implantation. *Phys. Rev. B* **61**, 7191–7194 (2000).
- Wang, L. G. & Zunger, A. Phosphorous and sulphur doping of diamond. *Phys. Rev. B* **66**, 161202(R) (2002).
- Collins, A. The Fermi level in diamond. *J. Phys. Cond. Mater.* **14**, 3743–3750 (2002).
- Ziegler J. The stopping and range of ions in matter, SRIM-2008, online at <http://srim.org> (2008).
- Miyazaki, T. & Yamasaki, S. Ab initio energetics of phosphorous related complex defects in synthetic diamond. *Phys. B* **376**, 304–306 (2006).
- Goss, J. P., Briddon, P. R., Rayson, M. J., Sque, S. J. & Jones, R. Vacancy impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond. *Phys. Rev. B* **72**, 035214 (2005).

48. Hofsäss, H., Dalmer, M., Restle, M. & Ronning, C. Substitutional phosphorus doping of diamond by ion implantation. *J. Appl. Phys.* **81**, 2566–2569 (1997).
49. Goss, J. P. et al. Theory of hydrogen in diamond. *Phys. Rev. B* **65**, 115207 (2002).
50. Rose, B. C. et al. Observation of an environmentally insensitive solid-state spin defect in diamond. *Science* **361**, 60–63 (2018).
51. Ditalia Tchernij, S. et al. Single-photon-emitting optical centers in diamond fabricated upon Sn implantation. *ACS Photonics* **4**, 2580–2586 (2017).
52. Iwasaki, T. et al. Tin-vacancy quantum emitters in diamond. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 253601 (2017).
53. Thiering, G. & Gali, A. Ab initio magneto-optical spectrum of group-IV vacancy color centers in diamond. *Phys. Rev. X* **8**, 021063 (2018).
54. Alkahtani, M. et al. Tin-vacancy in diamonds for luminescent thermometry. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 241902 (2018).
55. Schröder, T. et al. Scalable focused ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures. *Nat. Comm.* **8**, 15376 (2016).
56. Zhou, Y. et al. Direct writing of single germanium vacancy center arrays in diamond. *New J. Phys.* **20**, 125004 (2018).
57. Broadway, D. A. et al. Spatial mapping of band bending in semiconductor devices using in situ quantum sensors. *Nat. Electron.* **1**, 502–507 (2018).

### Acknowledgements

We acknowledge the support from the European Union (ASTERIQS, MICROSENS) as well as the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Volkswagen Stiftung.

### Author contributions

T.L. performed the implantations and spectroscopy. R.J. performed the measurements of coherence times. R.W. had the idea to use Sulphur. J.M. and S.P. designed the concept idea and supervised the work. S.P. wrote the paper. All authors revised the manuscript.

### Competing interests

The authors declare no competing interests.

### Additional information

Supplementary information is available for this paper at <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12556-0>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to S.P.

Peer review information *Nature Communications* thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work.

Reprints and permission information is available at <http://www.nature.com/reprints>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019



## **Supplementary information**

**Coulomb-driven single defect engineering  
for scalable qubits and spin sensors in diamond**

**T. Lühmann et al.**

# Supplementary information

## Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond

Tobias Lühmann, Roger John, Ralf Wunderlich, Jan Meijer and Sébastien Pezzagna

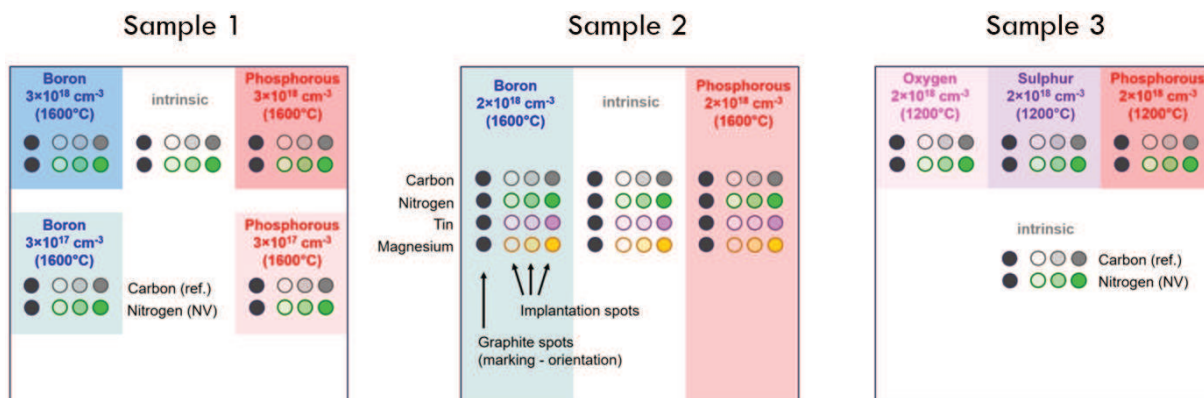
*Applied Quantum Systems, Felix-Bloch Institute for Solid-State Physics, University Leipzig, Germany*

### Supplementary methods

#### Samples

Three samples of the same type have been used in this work: “electronic grade” Ila CVD diamonds from element 6, with (001) polished surface and (110) facets. The impurity concentrations specified by the producer are: [N] < 5 ppb and [B] < 1 ppb. The hydrogen content is not given but it is expected to be about 1 ppm or more.

The first sample was used to study the effect of boron and phosphorous at different doping levels ( $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) with respect to intrinsic diamond. The thermal annealing of the dopants (prior to the NV centres implantation) was done at  $1600^\circ\text{C}$ . For sample 2, the doping level of B and P was set to about  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , using the same dopant annealing temperature of  $1600^\circ\text{C}$ , and different colour centres were created: NV, SnV and MgV centres. For sample 3, different donors were used (phosphorous, oxygen and Sulphur) with concentrations of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and pre-annealed at a lower temperature of  $1200^\circ\text{C}$  before the NV centres were implanted. It is known from phosphorous-doped CVD diamond that the compensation of the phosphorous donors increases with the temperature of a thermal post-treatment and that a full compensation occurs at  $1600^\circ\text{C}$ . The lower temperature treatment of sample 3 ( $1200^\circ\text{C}$ ) may therefore lead to less compensated donors than for samples 1 and 2. The NV creation yield in sample 3 is indeed larger than in samples 1 and 2.



**Supplementary Figure 1 | Samples.** Schemes of the three samples used in this work. The pre-doped regions are indicated by the blueish zones (acceptors) and reddish zones (donors). The fluence of the different ion implantations is encoded in the colour intensity. Not at scale.

#### Donor and acceptor doping

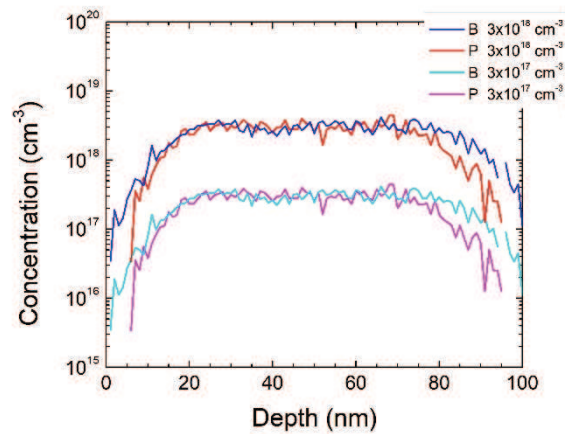
Prior to the implantation of the NV, SnV and MgV centres, the different doped areas were prepared by ion implantation of acceptor (boron) and donors (phosphorous, oxygen and sulphur), followed by a 4 hours thermal annealing in vacuum at  $1600^\circ\text{C}$  (samples 1 and 2) and 8 hours at  $1200^\circ\text{C}$  (sample 3). This process enables the placement of the dopants in substitutional sites and the removal of most of the implantation-induced defects. The depth profiles of the dopants for the three samples are shown

in Figures 2, 3 and 4 (simulated using the SRIM code [1]). The ion energies and fluences were chosen to obtain homogeneous doping levels within a thickness of about 50 nm, centered at the depth of 50 nm. The details of the multiple implantations are given in the next tables.

| Phosphorous  |                             |                             |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) |
| 30           | 3.4×10 <sup>11</sup>        | 3.4×10 <sup>12</sup>        |
| 50           | 5.1×10 <sup>11</sup>        | 5.1×10 <sup>12</sup>        |
| 90           | 1.3×10 <sup>12</sup>        | 1.3×10 <sup>13</sup>        |

| Boron        |                             |                             |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) |
| 12           | 5.6×10 <sup>11</sup>        | 5.6×10 <sup>12</sup>        |
| 25           | 6.4×10 <sup>11</sup>        | 6.4×10 <sup>12</sup>        |
| 40           | 1.1×10 <sup>12</sup>        | 1.1×10 <sup>13</sup>        |

**Supplementary Table 1 | Phosphorous and Boron implantation parameters (sample 1).**



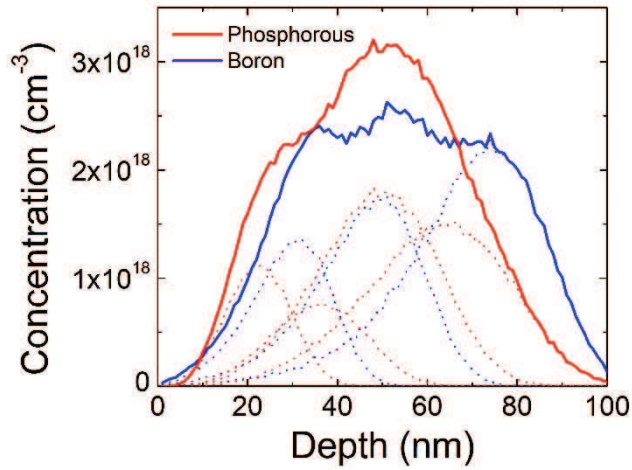
**Supplementary Figure 2 | Boron and Phosphorous depth profiles (sample 1).** SRIM simulation of the dopant depth profiles (see Table 1).

| Phosphorous  |                             |
|--------------|-----------------------------|
| Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) |
| 30           | 2×10 <sup>12</sup>          |
| 50           | 2×10 <sup>12</sup>          |
| 70           | 6×10 <sup>12</sup>          |
| 90           | 6×10 <sup>12</sup>          |

**Supplementary Table 2 | Phosphorous implantation parameters (sample 2).**

| Boron        |                             |
|--------------|-----------------------------|
| Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) |
| 15           | 3×10 <sup>12</sup>          |
| 25           | 5×10 <sup>12</sup>          |
| 40           | 8×10 <sup>12</sup>          |

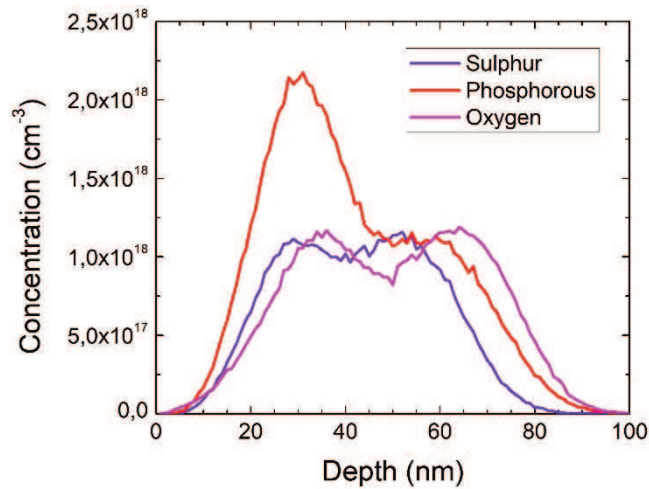
Supplementary Table 3 | Boron implantation parameters (sample 2).



Supplementary Figure 3 | Boron and Phosphorous depth profiles (sample 2). SRIM simulation of the dopant depth profiles. The dotted lines represent the implantations done at different ion energies and fluences (Tables 2 and 3) to obtain a homogeneous doping level on a 50 nm thickness.

| Phosphorous  |                             | Oxygen       |                             | Sulphur      |                             |
|--------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|
| Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) | Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) | Energy (keV) | Fluence (cm <sup>-2</sup> ) |
| 40           | 4.1×10 <sup>12</sup>        | 25           | 2.1×10 <sup>12</sup>        | 40           | 1.6×10 <sup>12</sup>        |
| 80           | 4.1×10 <sup>12</sup>        | 50           | 4.2×10 <sup>12</sup>        | 80           | 3.7×10 <sup>12</sup>        |

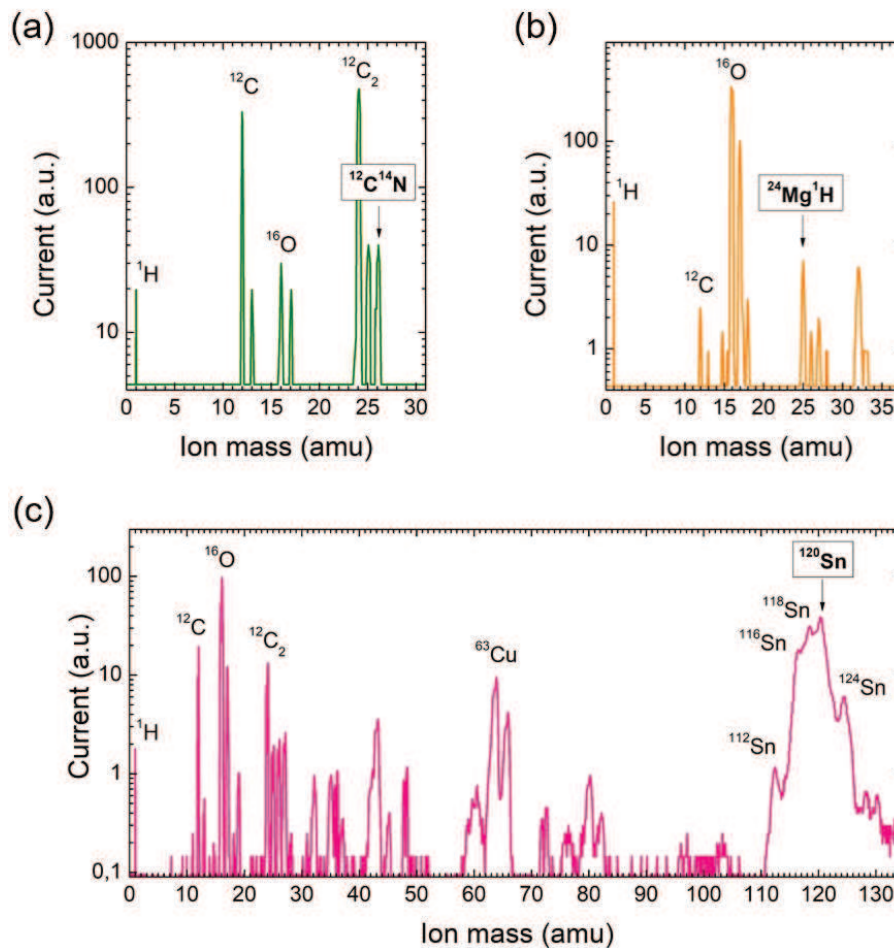
Supplementary Table 4 | Phosphorous, oxygen and sulphur implantation parameters (sample 3).



Supplementary Figure 4 | Sulphur, Phosphorous and Oxygen depth profiles. SRIM simulation of the dopant depth profiles (see Table 4).

### Ion implantation – Mass spectra

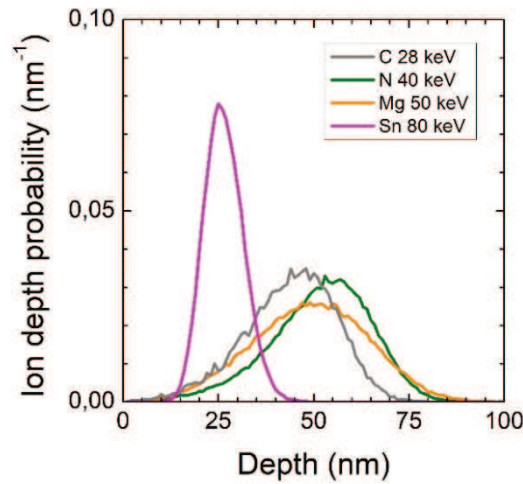
The ion species used in this work were produced by a 100 kV ion accelerator equipped with a cesium sputter source. Cathodes of different elements are self-made and enable the extraction of a large number of chemical elements. The ions produced by this means are negatively charged. The mass selection is done by a 90° bending magnet. The corresponding mass spectra used to produce NV, MgV and SnV centres are shown in Figure 3.



**Supplementary Figure 5 | Mass spectra.** (a) The molecular ion ( $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ )<sup>-</sup> was used to produce NV centres. (b) The ion ( $^{24}\text{Mg}^1\text{H}$ )<sup>-</sup> was used to produce MgV centres. Despite the co-implantation of a hydrogen (which is anyway found in high concentration within the diamond) the use of this mass 25 has avoids the ambiguity of implantation of  $\text{C}_2$ . Furthermore, it is almost impossible to produce  $\text{Mg}^-$ . (c) The ion  $^{120}\text{Sn}^-$  was used for the creation of SnV centres, from a SnPb cathode.

### Ion implantation – Depth and of NV, SnV and MgV centres

The depth profiles of the different elements used to produce colour centres are plotted in Figure 6. The corresponding acceleration energies are given in the inset.



**Supplementary Figure 6 | Implantation depth of NV, SnV and MgV centres simulated using SRIM.**

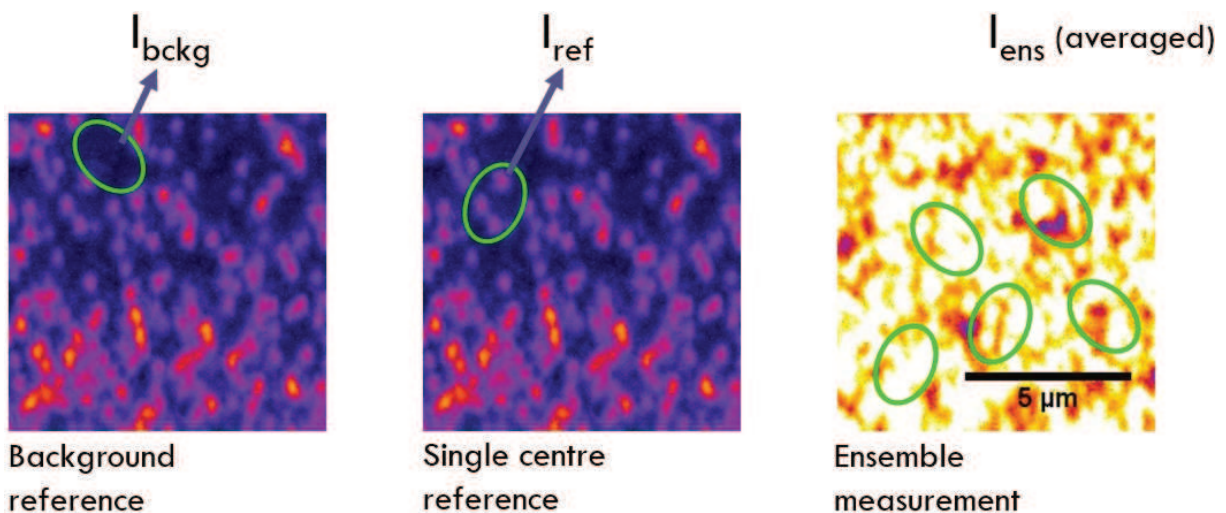
Note that in the case of tin, the average depth is about 25 nm instead of 50 nm for the other elements. This is due to technical limitations of the accelerator voltage and to the large mass of tin. The phosphorous and boron doping are therefore about one third weaker than for the other elements, as it can be seen in Figure 3 (doping depth profiles).

More precisely,  $[B] \sim 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $[P] \sim 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for tin, whereas  $[B] \sim 2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $[P] \sim 3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for carbon, nitrogen and magnesium.

**Determination of the creation yield of colour centres**

The method to determine the creation yield of the implanted colour centres depends on their density: whether or not it is possible to optically separate them with the fluorescence confocal microscope. If the centres density is less than typically 3 – 4 centres /  $\mu\text{m}^2$ , then one simply counts the number of centres per unit area and compare it to the ion implantation fluence. If the centres density exceeds this value then the yield is determined as shown in figure 4.

A small scan is recorded at the edge of the implantation spot, where the lower centres density enables the observation of single centres that can be used as reference for the fluorescence intensity. A reference is also taken from an unimplanted area to obtain the background fluorescence.



**Supplementary Figure 7 | Determination of the creation yield of colour centres.**

First, a background reference is done by integrating the fluorescence intensity of an area of surface  $S$ , free of centres, giving  $I_{\text{bckg}}$ .

Then, a single centre reference is calculated by integrating the fluorescence intensity of an area of surface  $S$ , containing a well-defined number  $Q_{\text{NVs}}$  of isolated and single centres, giving  $I_{\text{ref}}$ .

The reference value for a single centre is given by:

$$I_{\text{single}} = \frac{I_{\text{ref}} - I_{\text{bckg}}}{Q_{\text{NVs}}} \quad (1)$$

The density of created centres is obtained from the integration over a surface  $S$  of the fluorescence intensity within the implantation spot  $I_{\text{ens}}$ :

$$\text{Centres' density} = \frac{1}{S} \times \frac{I_{\text{ens}} - I_{\text{bckg}}}{I_{\text{single}}} \quad (2)$$

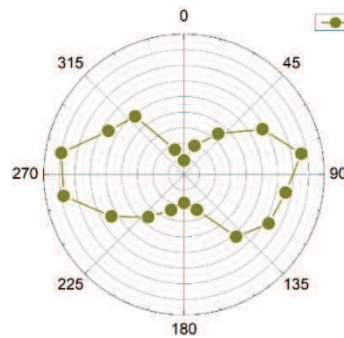
Finally, the creation yield is given by the ratio of centres' density and implanted ion fluence  $F$ :

$$\text{Creation Yield} = \frac{\text{Centres' density}}{\text{ion fluence}} = \frac{Q_{\text{NVs}}}{S F} \left( \frac{I_{\text{ens}} - I_{\text{bckg}}}{I_{\text{ref}} - I_{\text{bckg}}} \right) \quad (3)$$

## Supplementary discussion

### Single MgV centre

The absorption of single Mg-related centres reveals a strong polarisation anisotropy (Figure 8) which likely indicates the involvement of vacancy in the centre. This polarisation-dependent absorption is strongest along the [110] axis (for a sample with a (100) surface).

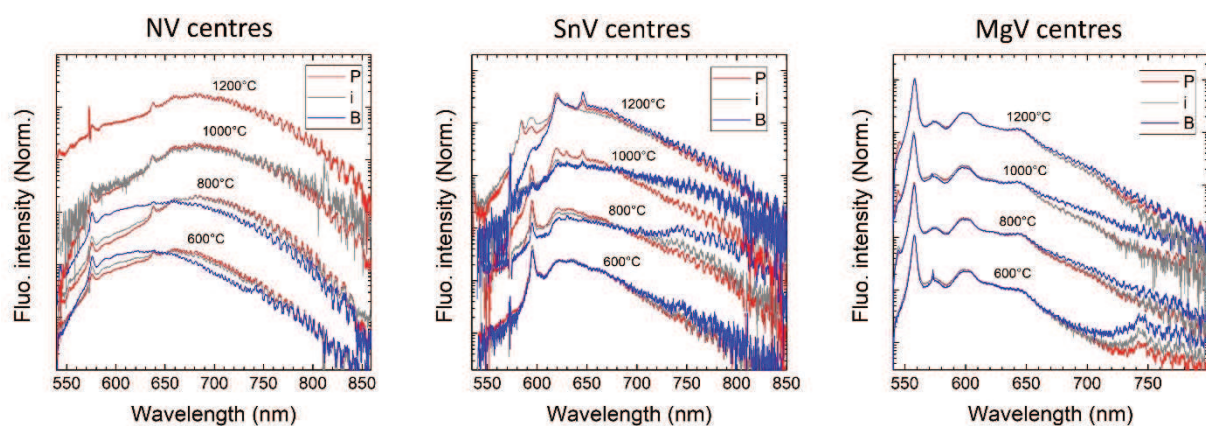


**Supplementary Figure 8** | Polarisation-dependent absorption of a single MgV centre.

### Spectral evolution with temperature

The optical signatures of  $NV^0$  (ZPL at 575 nm) and  $NV^-$  (ZPL at 638 nm) centres are well known. The evolution of the emission spectra of NV ensembles with temperature is strongly modified between 600°C and 800°C (Figure 9a). This is due to the annealing out of vacancies which are deeper acceptors than NV centres. Therefore, the NVs are less  $NV^-$  at 600°C when a large amount of vacancies is still present, whereas they are more  $NV^-$  at 800°C when the vacancies have been mostly annealed out. This is clearly evidenced in Figure 10 which plots the difference of the (normalised) emission spectra at the two temperatures.

On the other hand, the fluorescence spectra of the MgV centres do not change (at least in the detection window 550 nm – 900 nm) neither on the whole temperature range, nor in the different doping areas, at the exception of the weak peak at 544.5 nm. It is at this stage impossible to conclude about charge states of MgV centres.

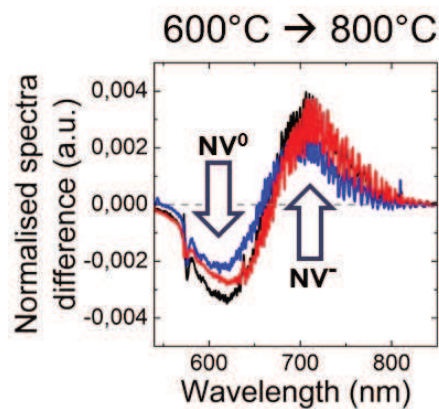


**Supplementary Figure 9** | Fluorescence spectra (normalised and separately plotted for clarity) of ensembles of NV, SnV and MgV centres as a function of temperature and diamond doping.

Finally, the SnV centres present a complex evolution of emission features with temperature. Due to the large mass of Sn, much higher temperatures than 1200°C are required to obtain proper emission spectra of SnV centres. This was shown in reference [2]. With the results of this study, that is the strongly doping-dependent creation of defects in diamond, it is difficult to attribute charge states or



Sn-related forms to the different optical signatures. Note that the  $\text{SnV}^-$  charge state is attributed to the 620 nm ZPL [3] and the  $\text{SnV}^0$  was calculated to be at 682 nm [4], which is not observed here, even in boron doped diamond. This is likely due to the too low annealing temperature (see reference [2]).

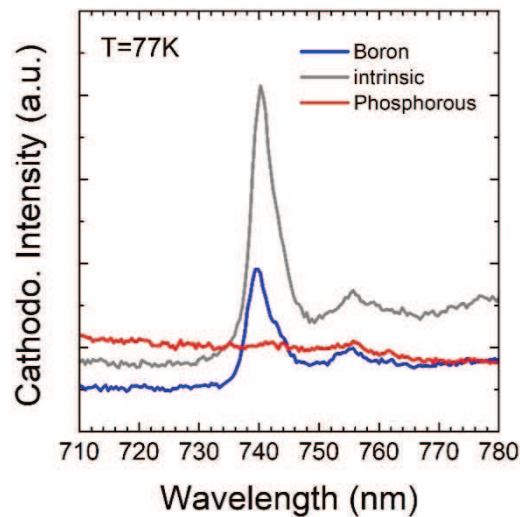


**Supplementary Figure 10 | Evidence for the acceptor behaviour of the vacancies.** Difference of fluorescence spectra (normalised) of ensembles of NV (in Phosphorous (red), intrinsic (black) and Boron (blue) areas) between the two temperature steps of 600°C and 800°C. The shift towards NV<sup>-</sup> when the temperature is increased is the signature of the annealing out of the vacancies which act as acceptors.

#### Cathodoluminescence measurement

In Figure 2a of the main manuscript, bright dots are visible in some of the implanted spots. These dots are due to cathodoluminescence (CL) experiments conducted in the carbon implanted diamond areas (n-type, intrinsic and p-type) prior to annealing in order to check whether the signal from vacancies can be detected in CL. The sample was cooled down to 77K and the electron beam energy set to 5 keV. Figure 11 shows the CL spectra recorded in the different doped areas. The ZPL at 741 nm of the neutral isolated vacancies can be recognised. It can be seen that, as already measured in PL, the  $\text{V}^0$  fluorescence is quasi-absent in the phosphorous doped region where the vacancies are negatively charged.

It is not fully understood why an additional GR1 signal is induced by the electron beam. It may be due either to a charging effect modifying the charge state balance within the sample, thus revealing the native vacancies, or to an unwanted ion implantation if a negative potential builds up at the diamond surface (leading to the implantation of species from the rest gas within the chamber which are ionised by the electron beam and accelerated to the surface, as already shown in [5]).



**Supplementary Figure 11** | Cathodoluminescence spectra at  $T=77\text{K}$  of the carbon implanted spots (fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) within the three different doped areas prior to thermal annealing. The electron beam energy was set to 5 keV. The GR1 fluorescence peak at 741 nm from the neutral isolated vacancies is visible in the intrinsic and boron-doped areas whereas it is not present in the phosphorous-doped region because the vacancies are negatively charged.

### Supplementary references

- [1] Ziegler J. The stopping and range of ions in matter, *SRIM-2008*, online at <http://srim.org> (2008).
- [2] Iwasaki T. *et al.* Tin-vacancy quantum emitters in diamond, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 253601 (2017).
- [3] Thiering G. & Gali A. Ab initio magneto-optical spectrum of group-IV vacancy color centers in diamond, *Phys. Rev. X* **8**, 021063 (2018).
- [4] Thiering G. & Gali A. The  $(e_g \otimes e_u) \otimes E_g$  product Jahn-Teller effect in the neutral group-IV – vacancy quantum bits in diamond, *arXiv:1807.1063v2* (2019).
- [5] Becker S., Raatz N., Jankuhn., John R. & Meijer J. Nitrogen implantation with a scanning electron microscope, *Scientific Reports* **8**, 32 (2018).

### 3.3.1. Zusammenfassung und Diskussion Veröffentlichung Nr. 3

Diese Veröffentlichung stellt das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit dar. Es richtet sich direkt an das Problem der deterministischen NV-Zentrenbildung durch Ionenimplantation. So ist die NV-Zentren-Erzeugung durch Stickstoffimplantation und anschließende Temperung im Energiebereich von 5 keV bis 100 keV in hochreinen Diamanten mit 6,5 % bisher unzureichend um deterministisch Qubits zu erzeugen. Wenn man zum Beispiel ein Fünf-Qubit-System mit der bisher geringen Ausbeute erzeugen wollte bräuchte man rund 1 Millionen Versuche.

Diese Veröffentlichung hingegen repräsentiert eine um den Faktor 10 gesteigerte Bildungsrate von NV-Zentren in dotierten Diamanten sowie eine bessere Stabilisierung des Ladungszustandes und längere Kohärenzzeiten. So wird durch eine Schwefeldotierung eine Bildungsrate von implantierten NV-Zentren von 75 % erreicht. Am Beispiel des Fünf-Qubit-Systems benötigt man mit den erreichten 75 % nur vier Versuche. Darüber hinaus wurde der zugrunde liegende Mechanismus erkannt. Die Verbesserung der Bildungsrate traf nicht nur im Falle des NV-Zentrums zu, sondern auch für andere Zentren wie dem SnV mit 8,6 % statt 2,5 % und MgV 48,7 % statt 7,8 %. *Coulomb-driven single defect engineering* - der Mechanismus wie er im Titel der Veröffentlichung bezeichnet wird, umfasst die Unterdrückung von Vakanzaggregation und der bevorzugten Bildung vakanzkorrelierter verschiedener Farbzentren, hervorgerufen durch Ionenimplantation und thermischer Ausheilung in Diamant. Es wird gezeigt, dass die Fluoreszenz von neutralen Vakanzen GR1 mit einer ZPL bei 741 nm in phosphordotiertem Diamant nach der Bestrahlung mit Kohlenstoff in verschiedenen Dosen nicht nachweisbar war. Hingegen taucht sie im undotierten Diamanten bei gleichen Bedingungen auf und im bordotierten sogar noch verstärkt. Es kann weiter gezeigt werden, dass im bordotierten Diamanten mit steigender Kohlenstoffdosis die Fluoreszenz viel früher in eine Absorption umschlägt als im undotierten.

Erklären lassen sich die beobachteten Effekte durch den unterschiedlichen Ladungszustand der erzeugten Vakanzen. Neutrale Vakanzen können bei entsprechender Konzentration aggregieren, was zu verstärkter Absorption führt. Dies zeigt sich auch in einer Verschlechterung der Bildungsrate innerhalb der Bordotierung. Im phosphordotierten Diamanten hingegen müssen die Vakanzen in Mehrheit negativ geladen sein. Diese Erkenntnisse erlauben eine Erklärung der verbesserten Bildungseffizienz, da die NV-Bildung mit der Bildung von Doppel- und Multi-Vakanzen in Konkurrenz steht. Dies gilt ebenso für andere vakanzbehaftete Farbzentren. Eine Untersuchung von weiteren Donatoren wie Sauerstoff und Schwefel zeigt, dass Schwefel für die NV-Zentren-Bildung am besten geeignet ist. So wird der  $NV^-$ -Anteil durch die Schwefeldotierung deutlich verbessert. Bei den in der

Vergangenheit erreichten geringeren Ausbeuten war der Ladungszustand auch vorwiegend negativ, was allerdings durch die einhergehende Stickstoffdotierung begründet ist. Wenn jeglicher implantierter Stickstoff ein NV-Zentrum bildet wären alle Zentren neutral. Es wird also ein Donator benötigt der sein überzähliges Elektron an das NV abgibt und so seinen negativen Ladungszustand stabilisiert. Um die Qualität der erzeugten NV-Zentren in den verschiedenen Dotierungen zu vergleichen wurden neben der Ladungszustandsanalyse ODMR-Messungen zur Bestimmung von  $T_2$  und  $T_2^*$  durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Kohärenzzeiten im schwefeldotierten, n-Typ-artigen Diamanten im Vergleich zum undotierten von 20  $\mu\text{s}$  auf bis zu 100  $\mu\text{s}$  gesteigert werden kann. Da die Aggregation von Vakanzen dort unterdrückt ist, sollten somit auch weniger paramagnetischen Zentren dieser Art vorliegen. Es ist somit zu erwarten, dass fast keine Doppelvakanzen oder größere Vakanzaggregate vorliegen. Eine weitere Erkenntnis ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Bildungsrate. So liegt das Maximum im n-Typ-artigem Diamanten für NV-Zentren bei 1000 °C und verschlechtert sich erst bei 1200 °C. Im undotierten Fall liegt die optimale Bildungstemperatur bei 800 °C und hat sich bei 1000 °C von 6 % auf 0,5 % verschlechtert. Im bordotierten Diamanten ist die Abnahme auf fast 0,1 % noch stärker. Für die anderen Farbzentren lässt sich hingegen im untersuchten Temperaturbereich eine weitere Zunahme beobachten.

Es sei darauf hingewiesen, dass die in Relation gezeigten Ergebnisse jeweils von einer Probe stammen. Bei den diskutierten temperaturabhängigen Ergebnissen wurde ein Diamant zu einem Drittel mit Phosphor und zu einem Drittel mit Bor dotiert und gleiche Dosen Stickstoff implantiert. Daher stehen die aufgezeigten Verbesserungen grundsätzlich auch immer in Relation unabhängig vom Diamantsubstrat.

Neben den aufgezeigten verbesserten Bildungsrate und Eigenschaften der Farbzentren liefert diese Veröffentlichung einen weiteren wichtigen Einblick in die Dotierung mittels Ionenbestrahlung. Um eine entsprechende n-Typ-Dotierung in Diamanten zu untersuchen waren bisher sehr große Donatorkonzentrationen nötig. Hier hingegen werden die bekannten Energieniveaus der verschiedenen Ladungszustände von verschiedenen Farbzentren ausgenutzt und geben so eine Abschätzung über die Lage des chemischen Potentials hervorgerufen durch die Dotierung.

---

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Farbzentren in Diamant sind von großem Interesse. Das Stickstofffehlstellenzentrum (NV-Zentrum) verdeutlicht dies eindrücklich durch seine optischen Eigenschaften. So lässt sich sein Spin optisch bei Raumtemperatur initialisieren und auslesen und macht es so zugänglich für die optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR). Damit werden auch Kopplungen zu umliegenden Spins bestimmbar. Diese Kopplungen erlauben es zum Beispiel auch  $^{13}\text{C}$ -Spins zu hyperpolarisieren. Die ODMR-Aktivität des NV-Zentrums macht es auf der anderen Seite auch zu einem Einzelspin Magnetsensor. Die wohl größte Bedeutung kommt dem NV-Zentrum als Qubit in der bei Raumtemperatur möglichen Quanteninformationsverarbeitung zu. Für die nötige Skalierbarkeit ist es jedoch nötig Stickstoff gezielt in Diamant zu implantieren. Um dann effizient durch thermische Behandlung eine Vakanz an das substitutionelle Stickstoffatom zu binden und so eine große NV-Zentren Ausbeute zu erzielen. Dabei sind der Verlust von Vakanzen durch Rekombination oder ihre Aggregation die zu unterdrückenden Konkurrenzprozesse.

In der vorliegenden kumulativen Arbeit wird auf einer breiten Basis experimenteller Ergebnisse die Ausheilung von Ionenstrahl-induzierten Gitterdefekten und die effiziente Bildung von Farbzentren dargelegt und diskutiert. Diese Ergebnisse sind Gegenstand verschiedener Veröffentlichungen, wovon drei in der vorliegenden Arbeit näher vorgestellt werden.

Bei hohen Defektkonzentration bilden sich durch thermische Behandlung isolierte Graphitdomänen. Der gefundene Abstand von  $6 \text{ \AA}$  (Hopping-Distanz) ist ursächlich für den elektrischen Leitungsmechanismus im Modell des *3D-variable-range-hopping-mechanism*. Bestimmen lässt sich der Abstand durch Ermittlung des Graphit- und Diamantanteils sowie der Diskrepanz zur stochastischen Kugelpackung.

Defekte aggregieren bei Unterschreitung eines kritischen Abstandes. Bei der Implantation von Ionen nimmt die lokale Vakanzenkonzentration mit der Ionenmasse zu. Der mittlere Vakanzenabstand nimmt gleichzeitig ab und führt so zur postulierten Aggregation. Dies zeigt sich im Intensitätseinbruch der Vakanzenfluoreszenz bei zunehmender Ionenmasse, obgleich eine SRIM-Simulation eine Zunahme vorhersagt.

Die Aggregation von negativ geladenen Vakanzen ist in n-Typ-artigen Diamanten unterdrückt. Dies zeigt sich im Vergleich von phosphor(n-Typ-artig)- und bordotierten (p-Typ-artig) Diamanten mit hochreinem. Im bordotierten setzt die Aggregation (Fluoreszenzein-

bruch) schon bei geringeren Fluenzen ein, da die Vakanzen hier mehrheitlich nicht negativ geladen sind. Im phosphordotierten Diamanten wird die Aggregation erst bei höheren Fluenzen beobachtet. Hier sind die Vakanzen negativ geladen und fluoreszieren nicht.

Der negative Ladungszustand des NV-Zentrums wird im n-Typ-artigen Diamanten stabilisiert. Spektral zeigt sich dies im phosphor-, sauerstoff- und schwefeldotiertem Diamanten durch eine Zunahme des  $NV^-$ -Anteils. Hingegen ist im bordotierten Diamanten der  $NV^0$ -Anteil dominant.

Die Kohärenzzeit  $T_2$  des  $NV^-$ -Zentrums wird in n-Typ-artig Diamanten verlängert. Die geringere Anzahl an paramagnetischen Vakanzaggregaten in lokaler Umgebung vermindert die störenden Wechselwirkungen. Die Verfünfachung der  $T_2$ -Zeit wird in schwefeldotiertem Diamanten erreicht.

Im n-Typ-artigen Diamanten lässt sich die Ausbeute der NV-Zentren von den bisher möglichen 7% auf nun 75% durch eine Schwefeldotierung steigern. Da die Aggregation von Defekten unterdrückt ist stehen mehr Vakanzen zur NV-Zentrenbildung zur Verfügung. Des Weiteren werden in n-Typ-artigen Diamanten mehr Vakanzen gebildet, da Frenkel-Paare hier negativ geladen sind und somit dissoziieren und auch die Rekombination mit Zwischengitteratomen gering ist.

Die Ergebnisse deuten auf ein allgemeines Verhalten in n-Typ-artigen Diamanten hin, wodurch sich die Erkenntnisse auch auf andere vakanzkorrelierte Farbzentren übertragen lassen sollten. Dies zeigt sich an der gesteigerten Ausbeute von SnV- und MgV-Zentren.

Neben dem NV-Zentrum ist das ST1-Zentrum bisher das einzige weitere bekannte Farbzentrum, dessen Spin sich bei Raumtemperatur initialisieren und auslesen lässt. Seine strukturelle Zusammensetzung und Bildung konnte bisher jedoch noch nicht geklärt werden. Daher ist die Suche nach neuen ODMR-aktiven Zentren sehr wichtig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Sauerstoff-, Fluor-, Magnesium-, Calcium- und Phosphor-korrelierte Farbzentren gefunden und deren optischen Eigenschaften bestimmt werden. Allerdings steht hier der Nachweis der ODMR-Aktivität noch aus.

Die erzielte verbesserte Ausbeute, die optischen Eigenschaften sowie Kohärenz des NV-Zentrums ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit durch die eingebrachten Dotanten bestimmt.

---

Grundsätzlich sei aber darauf hingewiesen, dass alle erzielten Verbesserungen von der Konzentration der eingebrachten Donatoren sowie den erzeugten Vakanzten abhängen. Da für die Dotierung von Diamant bisher nur energetisch tiefliegende Donatoren zur Verfügung stehen, bestimmt ihr lokaler Abstand zu den umliegenden Defekten den Ladungsaustausch. Daher sollten weiter verschiedene Dotantenkonzentrationen diesbezüglich erprobt werden. Auch die optimale Ausheilung der Dotanten und Farbzentren nach der Implantation bietet noch ein weites Feld für zukünftige Forschung. Darüber hinaus sollten auch während des Wachstums dotierte Diamanten auf die gefundenen Phänomene hin untersucht werden. Ebenso ist die Suche nach weiteren ODMR-aktiven Zentren sowohl in hochreinen als auch in dotierten Diamanten durch Implantation weiter zu empfehlen. Es ist zu erwarten, dass neue Zentren durch Ionenimplantation neben ihren optischen Eigenschaften auch in ihre Bildungswahrscheinlichkeit durch die Dotierung bestimmt sind.

## Literatur

- [1] L. du Preez, *Electron paramagnetic resonance and optical investigations of defect centres in diamond*. PhD thesis, University of Witwatersrand, Johannesburg, 1965.
- [2] A. Gruber, “Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers,” *Science*, vol. 276, pp. 2012–2014, jun 1997.
- [3] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [4] S. Pezzagna and J. Meijer, “Quantum computer based on color centers in diamond,” *Applied Physics Reviews*, vol. 8, p. 011308, mar 2021.
- [5] R. John, J. Lehnert, M. Mensing, D. Spemann, S. Pezzagna, and J. Meijer, “Bright optical centre in diamond with narrow, highly polarised and nearly phonon-free fluorescence at room temperature,” *New Journal of Physics*, vol. 19, p. 053008, may 2017.
- [6] S.-Y. Lee, M. Widmann, T. Rendler, M. W. Doherty, T. M. Babinec, S. Yang, M. Eyer, P. Siyushev, B. J. M. Hausmann, M. Loncar, Z. Bodrog, A. Gali, N. B. Manson, H. Fedder, and J. Wrachtrup, “Readout and control of a single nuclear spin with a metastable electron spin ancilla,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 487–492, jun 2013.
- [7] B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido, “Charge state manipulation of qubits in diamond,” *Nature Communications*, vol. 3, jan 2012.
- [8] S. D. Tchernij, **T. Lühmann**, E. Corte, F. Sardi, F. Picollo, P. Traina, M. Brajković, A. Crnjac, S. Pezzagna, Ž. Pastuović, I. P. Degiovanni, E. Moreva, P. Aprà, P. Olivero, Z. Siketić, J. Meijer, M. Genovese, and J. Forneris, “Fluorine-based color centers in diamond,” *Scientific Reports*, vol. 10, dec 2020.
- [9] **T. Lühmann**, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Charge-assisted engineering of color centers in diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 218, p. 2000614, jan 2021.
- [10] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Generation of single color centers by focused nitrogen implantation,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 261909, dec 2005.



- 
- [11] J. Ziegler, “The stopping range of ions in matter srim-2013.” <http://srim.org> (letzter Abruf 1. Februar 2021).
- [12] J. Lindhard, M. Scharff, and H. Schiøtt, “Range concepts and heavy ion ranges: (notes on atomic collisions, ii),” *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.*, vol. 33:14, 1 1963.
- [13] B. Campbell and A. Mainwood, “Radiation damage of diamond by electron and gamma irradiation,” *physica status solidi (a)*, vol. 181, pp. 99–107, sep 2000.
- [14] J. Koike, D. M. Parkin, and T. E. Mitchell, “Displacement threshold energy for type IIa diamond,” *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 1450–1452, mar 1992.
- [15] N. Raatz, C. Scheuner, S. Pezzagna, and J. Meijer, “Investigation of ion channeling and scattering for single-ion implantation with high spatial resolution,” *physica status solidi (a)*, vol. 216, p. 1900528, oct 2019.
- [16] J. F. Ziegler, M. Ziegler, and J. Biersack, *The stopping and range of ions in matter*. Pergamon Press, New York, 1985.
- [17] J. Biersack and L. Haggmark, “A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets,” *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 174, pp. 257–269, aug 1980.
- [18] R. Robertson, J. J. Fox, and A. E. Martin, “Two types of diamond,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 232, pp. 463–535, jan 1934.
- [19] C. M. Breeding and J. E. Shigley, “The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology,” *Gems & Gemology*, vol. 45, pp. 96–111, jul 2009.
- [20] J. Walker, “Optical absorption and luminescence in diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 42, pp. 1605–1659, oct 1979.
- [21] G. Davies, “The a nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 9, pp. L537–L542, oct 1976.
- [22] G. B. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell, and W. G. Simeral, “The problem of the two types of diamond,” *Nature*, vol. 174, pp. 901–904, nov 1954.

- [23] S. R. Boyd, I. Kiflawi, and G. S. Woods, “The relationship between infrared absorption and the a defect concentration in diamond,” *Philosophical Magazine B*, vol. 69, pp. 1149–1153, jun 1994.
- [24] R. Jones, P. R. Briddon, and S. Öberg, “First-principles theory of nitrogen aggregates in diamond,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 66, pp. 67–74, aug 1992.
- [25] A. Mainwood, “Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond,” *Physical Review B*, vol. 49, pp. 7934–7940, mar 1994.
- [26] I. G. Austin and R. Wolfe, “Electrical and optical properties of a semiconducting diamond,” *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 69, pp. 329–338, mar 1956.
- [27] S. D. Smith and W. Taylor, “Optical phonon effects in the infra-red spectrum of acceptor centres in semiconducting diamond,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 79, pp. 1142–1153, jun 1962.
- [28] A. T. Collins and A. W. S. Williams, “The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, pp. 1789–1800, sep 1971.
- [29] R. Burns, V. Cvetkovic, C. Dodge, D. Evans, M.-L. T. Rooney, P. Spear, and C. Welbourn, “Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 104, pp. 257–279, jul 1990.
- [30] S. R. Boyd, I. Kiflawi, and G. S. Woods, “Infrared absorption by the b nitrogen aggregate in diamond,” *Philosophical Magazine B*, vol. 72, pp. 351–361, sep 1995.
- [31] M. N. R. Ashfold, J. P. Goss, B. L. Green, P. W. May, M. E. Newton, and C. V. Peaker, “Nitrogen in diamond,” *Chemical Reviews*, vol. 120, pp. 5745–5794, feb 2020.
- [32] J. E. Field, ed., *Properties of Natural and Synthetic Diamond*. Academic Press, 1992.
- [33] M. R. Brozel, T. Evans, and R. Stephenson, “Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 361, pp. 109–127, may 1978.

- 
- [34] “The absorption spectra of irradiated diamonds after heat treatment,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 237, pp. 75–89, sep 1956.
- [35] L. A. Hemstreet, C. Y. Fong, and M. L. Cohen, “Calculation of the band structure and optical constants of diamond using the nonlocal-pseudopotential method,” *Physical Review B*, vol. 2, pp. 2054–2063, sep 1970.
- [36] R. Smith, *Semiconductors*. Cambridge University Press, 1964.
- [37] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, and M. Nesladek, “Electronic states of phosphorus in diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 9, pp. 948–951, apr 2000.
- [38] J. F. Prins, “n-type semiconducting diamond by means of oxygen-ion implantation,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 7191–7194, mar 2000.
- [39] R. Kalish, C. Uzan-Saguy, R. Walker, and S. Prawer, “Electrically active sulfur-defect complexes in sulfur implanted diamond,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3923–3930, sep 2003.
- [40] P. A. Crowther, P. J. Dean, and W. F. Sherman, “Excitation spectrum of aluminum acceptors in diamond under uniaxial stress,” *Physical Review*, vol. 154, pp. 772–785, feb 1967.
- [41] R. Farrer, “On the substitutional nitrogen donor in diamond,” *Solid State Communications*, vol. 7, pp. 685–688, may 1969.
- [42] S. Dannefaer and K. Iakoubovskii, “Defects in electron irradiated boron-doped diamonds investigated by positron annihilation and optical absorption,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 235225, may 2008.
- [43] S. Dannefaer, A. Pu, and D. Kerr, “Positron annihilation study of vacancies in type IIa diamonds illuminated with monochromatic light,” *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 2113–2117, dec 2001.
- [44] J. P. Goss, M. J. Rayson, P. R. Briddon, and J. M. Baker, “Metastable frenkel pairs and the w11–w14 electron paramagnetic resonance centers in diamond,” *Physical Review B*, vol. 76, jul 2007.

- [45] P. Deák, B. Aradi, M. Kaviani, T. Frauenheim, and A. Gali, “Formation of NV centers in diamond: A theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects,” *Physical Review B*, vol. 89, feb 2014.
- [46] J. Goss, P. Briddon, R. Jones, and S. Sque, “Donor and acceptor states in diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 684–690, apr 2004.
- [47] J. P. Goss, P. R. Briddon, M. J. Rayson, S. J. Sque, and R. Jones, “Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 035214, jul 2005.
- [48] A. T. Collins, “The fermi level in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 3743–3750, mar 2002.
- [49] N. B. Manson, M. Hedges, M. S. J. Barson, R. Ahlefeldt, M. W. Doherty, H. Abe, T. Ohshima, and M. J. Sellars, “ $Nv^{-}n^{+}$  pair centre in 1b diamond,” *New Journal of Physics*, vol. 20, p. 113037, nov 2018.
- [50] N. Manson and J. Harrison, “Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 1705–1710, oct 2005.
- [51] R. Löfgren, R. Pawar, S. Öberg, and J. A. Larsson, “Charged dopants in neutral supercells through substitutional donor (acceptor): nitrogen donor charging of the nitrogen-vacancy center in diamond,” *New Journal of Physics*, vol. 20, p. 023002, feb 2018.
- [52] K. Groot-Berning, N. Raatz, I. Dobrinets, M. Lesik, P. Spinicelli, A. Tallaire, J. Achard, V. Jacques, J.-F. Roch, A. M. Zaitsev, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Passive charge state control of nitrogen-vacancy centres in diamond using phosphorous and boron doping,” *physica status solidi (a)*, vol. 211, pp. 2268–2273, sep 2014.
- [53] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido, “Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Physical Review B*, vol. 83, feb 2011.
- [54] K. Iakoubovskii, I. Kiflawi, K. Johnston, A. Collins, G. Davies, and A. Stesmans, “Annealing of vacancies and interstitials in diamond,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 340-342, pp. 67–75, dec 2003.

- [55] A. Pu, T. Bretagnon, D. Kerr, and S. Dannefaer, “Positron annihilation investigation of vacancies in as-grown and electron-irradiated diamonds,” *Diamond and Related Materials*, vol. 9, pp. 1450–1463, aug 2000.
- [56] H. B. Dyer and L. du Preez, “Irradiation damage in type i diamond,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, pp. 1898–1906, mar 1965.
- [57] J.-M. Mäki, F. Tuomisto, A. Varpula, D. Fisher, R. U. A. Khan, and P. M. Martineau, “Time dependence of charge transfer processes in diamond studied with positrons,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 217403, nov 2011.
- [58] U. F. S. D’Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, B. L. Green, M. E. Newton, G. Davies, P. M. Martineau, R. U. A. Khan, and D. J. Twitchen, “Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond,” *Physical Review B*, vol. 84, dec 2011.
- [59] R. U. A. Khan, P. M. Martineau, B. L. Cann, M. E. Newton, and D. J. Twitchen, “Charge transfer effects, thermo and photochromism in single crystal CVD synthetic diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 364214, aug 2009.
- [60] A. M. Zaitsev, “Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 12909–12922, may 2000.
- [61] **T. Lühmann**, J. Küpper, S. Dietel, R. Staacke, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Charge-state tuning of single SnV centers in diamond,” *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 3376–3385, dec 2020.
- [62] V. D. Tkachev, A. M. Zaitsev, and V. V. Tkachev, “Chemical activity of noble gases in diamond,” *physica status solidi (b)*, vol. 129, pp. 129–133, may 1985.
- [63] J. Forneris, A. Tengattini, S. D. Tchernij, F. Picollo, A. Battiato, P. Traina, I. Degiovanni, E. Moreva, G. Brida, V. Grilj, N. Skukan, M. Jakšić, M. Genovese, and P. Olivero, “Creation and characterization of he-related color centers in diamond,” *Journal of Luminescence*, vol. 179, pp. 59–63, nov 2016.
- [64] S. J. Breuer and P. R. Briddon, “Ab initio investigation of the native defects in diamond and self-diffusion,” *Physical Review B*, vol. 51, pp. 6984–6994, mar 1995.
- [65] G. Davies, H. Smith, and H. Kanda, “Self-interstitial in diamond,” *Physical Review B*, vol. 62, pp. 1528–1531, jul 2000.

- [66] “The neutral vacancy in diamond,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 334, pp. 241–257, aug 1973.
- [67] M. H. Saani, M. Vesaghi, K. Esfarjani, and A. Shafiekhani, “Details of a theoretical model for electronic structure of the diamond vacancies,” *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 2125–2130, nov 2004.
- [68] “The absorption spectra of natural and irradiated diamonds,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 234, pp. 363–381, feb 1956.
- [69] J. E. Lowther, “Excited states of the vacancy in diamond,” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 11592–11601, oct 1993.
- [70] A. Collins, “Optical centres produced in diamond by radiation damage,” *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 17, pp. 47–61, Jan. 2007.
- [71] D. Twitchen, D. Hunt, V. Smart, M. Newton, and J. Baker, “Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies determined by electron paramagnetic resonance (EPR),” *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 1572–1575, aug 1999.
- [72] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp, “Vacancy-related centers in diamond,” *Physical Review B*, vol. 46, pp. 13157–13170, nov 1992.
- [73] A. Mainwood and A. M. Stoneham, “Stability of electronic states of the vacancy in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, pp. 2453–2464, mar 1997.
- [74] G. Davies and A. T. Collins, “Vacancy complexes in diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 2, pp. 80–86, mar 1993.
- [75] J. A. Baldwin, “Electron paramagnetic resonance investigation of the vacancy in diamond,” *Physical Review Letters*, vol. 10, pp. 220–222, mar 1963.
- [76] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S. C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh, and Y. Morita, “EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 1436–1439, jan 1992.
- [77] H. B. Dyer and P. Ferdinando, “The optical absorption of electron-irradiated semi-conducting diamond,” *British Journal of Applied Physics*, vol. 17, pp. 419–420, mar 1966.

- [78] C. Nebel, R. Zeisel, and M. Stutzmann, “Space charge spectroscopy of diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 639–644, mar 2001.
- [79] A. Mainwood, F. Larkins, and A. Stoneham, “The structure and motion of the self-interstitial in diamond,” *Solid-State Electronics*, vol. 21, pp. 1431–1433, nov 1978.
- [80] H. E. Smith, G. Davies, M. E. Newton, and H. Kanda, “Structure of the self-interstitial in diamond,” *Physical Review B*, vol. 69, jan 2004.
- [81] D. C. Hunt, D. J. Twitchen, M. E. Newton, J. M. Baker, T. R. Anthony, W. F. Banholzer, and S. S. Vagarali, “Identification of the neutral carbon  $\langle 001 \rangle$ -split interstitial in diamond,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 3863–3876, feb 2000.
- [82] I. Flint and J. Lomer, “The formation of the e.s.r. centres a-2 and a-3 in diamond electron irradiated below 30k and an interpretation in terms of self di-interstitial complexes,” *Physica B & C*, vol. 116, pp. 183–186, feb 1983.
- [83] E. A. Faulkner and J. N. Lomer, “Electron spin resonance in electron-irradiated diamond,” *Philosophical Magazine*, vol. 7, pp. 1995–2002, dec 1962.
- [84] G. Davies, B. Campbell, A. Mainwood, M. Newton, M. Watkins, H. Kanda, and T. Anthony, “Interstitials, vacancies and impurities in diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 186, pp. 187–198, aug 2001.
- [85] M. Newton, B. Campbell, D. Twitchen, J. Baker, and T. Anthony, “Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy–interstitial recombination in diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 618–622, mar 2002.
- [86] K. Iakoubovskii, S. Dannefaer, and A. Stesmans, “Evidence for vacancy-interstitial pairs in ib-type diamond,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 23, p. 233201, 2005.
- [87] V. Avalos and S. Dannefaer, “Positron annihilation studies of  $\gamma$ -irradiated type ib and IIa diamonds,” *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 155–159, feb 2005.
- [88] K. Iakoubovskii and A. Stesmans, “Vacancy clusters in diamond studied by electron spin resonance,” *physica status solidi (a)*, vol. 201, pp. 2509–2515, sep 2004.
- [89] K. Iakoubovskii and A. Stesmans, “Dominant paramagnetic centers in  $^{17}\text{O}$ -implanted diamond,” *Physical Review B*, vol. 66, p. 045406, jul 2002.

- [90] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, eds., *Impurities and Defects in Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a: Group IV Elements*. Springer-Verlag, 2002.
- [91] M. A. Lea-wilsonf, J. N. Lomer, and J. A. V. Wyk, “Electron spin resonance of the r4/w6 defect in irradiated diamond,” *Philosophical Magazine B*, vol. 72, pp. 81–89, jul 1995.
- [92] B. Coomer, A. Resende, J. Goss, R. Jones, S. Öberg, and P. Briddon, “The divacancy in silicon and diamond,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 273-274, pp. 520–523, dec 1999.
- [93] A. Pu, V. Avalos, and S. Dannefaer, “Negative charging of mono-and divacancies in Ila diamonds by monochromatic illumination,” *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 585–587, mar 2001.
- [94] J. Kirui, J. van Wyk, and M. Hoch, “ESR studies of the negative divacancy in irradiated type-i diamonds,” *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 1569–1571, aug 1999.
- [95] J. Kirui, J. van Wyk, and M. Hoch, “Dynamics of negatively charged divacancies in neutron irradiated type ib diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 39, pp. 78–81, oct 2013.
- [96] S. Dannefaer, A. Pu, V. Avalos, and D. Kerr, “Annealing of monovacancies in electron and  $\gamma$ -irradiated diamonds,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308-310, pp. 569–572, dec 2001.
- [97] J. Steeds and S. Kohn, “Annealing of electron radiation damage in a wide range of ib and Ila diamond samples,” *Diamond and Related Materials*, vol. 50, pp. 110–122, nov 2014.
- [98] S. J. Breuer and P. R. Briddon, “Energy barrier to reorientation of the substitutional nitrogen in diamond,” *Physical Review B*, vol. 53, pp. 7819–7822, mar 1996.
- [99] H.-Y. Yu, N. Gao, H.-D. Li, X.-R. Huang, and T. Cui, “Comparative study of substitutional n and substitutional p in diamond,” *Chinese Physics Letters*, vol. 36, p. 116101, nov 2019.



- [100] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher, “Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond,” *Physical Review*, vol. 115, pp. 1546–1552, sep 1959.
- [101] J. H. N. Loubser and W. P. van Ryneveld, “The dynamic jahn - teller and other effects in the high-temperature electron spin resonance spectrum of nitrogen in diamond,” *British Journal of Applied Physics*, vol. 18, pp. 1029–1031, jul 1967.
- [102] J. Rosa, M. Vaněček, M. Nesládek, and L. Stals, “Photoionization cross-section of dominant defects in CVD diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 721–724, mar 1999.
- [103] R. Jones, J. P. Goss, and P. R. Briddon, “Acceptor level of nitrogen in diamond and the 270-nm absorption band,” *Physical Review B*, vol. 80, jul 2009.
- [104] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, and M. E. Newton, “On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, pp. 6171–6180, jul 1998.
- [105] R. Ulbricht, S. T. van der Post, J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, R. U. A. Khan, and M. Bonn, “Single substitutional nitrogen defects revealed as electron acceptor states in diamond using ultrafast spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 84, oct 2011.
- [106] D. M. Toyli, D. J. Christle, A. Alkauskas, B. B. Buckley, C. G. V. de Walle, and D. D. Awschalom, “Measurement and control of single nitrogen-vacancy center spins above 600 k,” *Physical Review X*, vol. 2, p. 031001, jul 2012.
- [107] T. Plakhotnik, M. W. Doherty, J. H. Cole, R. Chapman, and N. B. Manson, “All-optical thermometry and thermal properties of the optically detected spin resonances of the NV– center in nanodiamond,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 4989–4996, aug 2014.
- [108] C. Glover, M. E. Newton, P. Martineau, D. J. Twitchen, and J. M. Baker, “Hydrogen incorporation in diamond: The nitrogen-vacancy-hydrogen complex,” *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 185507, may 2003.
- [109] J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, and S. Sque, “The vacancy–nitrogen–hydrogen complex in diamond: a potential deep centre in chemical vapour deposited material,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. S2903–S2911, sep 2003.
- [110] M. K. Atumi, J. P. Goss, P. R. Briddon, and M. J. Rayson, “Atomistic modeling of the polarization of nitrogen centers in diamond due to growth surface orientation,” *Physical Review B*, vol. 88, p. 245301, dec 2013.

- [111] G. Davies and M. F. Hamer, “Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 348, pp. 285–298, feb 1976.
- [112] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, “Electron spin resonance in the study of diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 41, pp. 1201–1248, aug 1978.
- [113] Á. Gali, “Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond,” *Nanophotonics*, vol. 8, pp. 1907–1943, sep 2019.
- [114] M. Pfender, N. Aslam, P. Simon, D. Antonov, G. Thiering, S. Burk, F. F. de Oliveira, A. Denisenko, H. Fedder, J. Meijer, J. A. Garrido, A. Gali, T. Teraji, J. Isoya, M. W. Doherty, A. Alkauskas, A. Gallo, A. Grüneis, P. Neumann, and J. Wrachtrup, “Protecting a diamond quantum memory by charge state control,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 5931–5937, sep 2017.
- [115] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, and D. J. Twitchen, “Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 081201(R), feb 2008.
- [116] C. Schreyvogel, M. Wolfer, H. Kato, M. Schreck, and C. E. Nebel, “Tuned NV emission by in-plane al-schottky junctions on hydrogen terminated diamond,” *Scientific Reports*, vol. 4, p. 3634, jan 2014.
- [117] J. Forneris, S. D. Tchernij, A. Tengattini, E. Enrico, V. Grilj, N. Skukan, G. Amato, L. Boarino, M. Jakšić, and P. Olivero, “Electrical control of deep NV centers in diamond by means of sub-superficial graphitic micro-electrodes,” *Carbon*, vol. 113, pp. 76–86, mar 2017.
- [118] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, and L. C. L. Hollenberg, “The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: the electronic solution,” *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 025019, feb 2011.
- [119] M. H. Nazare, *Properties, Growth and Applications of Diamond (Emis Datareviews Series, 26)*. The Institution of Engineering and Technology, 2000.
- [120] V. Hizhnyakov, V. Boltrushko, H. Kaasik, and I. Sildos, “Strong jahn–teller effect in the excited state: Anomalous temperature dependence of the zero-phonon line,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, pp. 6290–6295, sep 2003.

- [121] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. Hollenberg, “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond,” *Physics Reports*, vol. 528, pp. 1–45, jul 2013.
- [122] L. J. Rogers, S. Armstrong, M. J. Sellars, and N. B. Manson, “Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies,” *New Journal of Physics*, vol. 10, p. 103024, oct 2008.
- [123] G. Davies, “Current problems in diamond: towards a quantitative understanding,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 273-274, pp. 15–23, dec 1999.
- [124] **T. Lühmann**, R. John, R. Wunderlich, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond,” *Nature Communications*, vol. 10, p. 4956, oct 2019.
- [125] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, and C. L. Degen, “Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 65, pp. 83–105, apr 2014.
- [126] P. Neumann, R. Kolesov, V. Jacques, J. Beck, J. Tisler, A. Batalov, L. Rogers, N. B. Manson, G. Balasubramanian, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance,” *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 013017, jan 2009.
- [127] M. Chipaux, S. Xavier, A. Tallaire, J. Achard, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J.-F. Roch, and T. Debuisschert, “Nitrogen vacancies (NV) centers in diamond for magnetic sensors and quantum sensing,” feb 2015.
- [128] L. Childress, M. V. G. Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, “Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond,” *Science*, vol. 314, pp. 281–285, oct 2006.
- [129] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, “Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond,” *Nature*, vol. 455, pp. 644–647, oct 2008.
- [130] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuchi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tisler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and

- J. Wrachtrup, "Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond," *Nature Materials*, vol. 8, pp. 383–387, apr 2009.
- [131] P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, and E. Vittone, "Direct fabrication of three-dimensional buried conductive channels in single crystal diamond with ion microbeam induced graphitization," *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 870–876, may 2009.
- [132] **T. Lühmann**, R. Wunderlich, R. Schmidt-Grund, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Grundmann, and J. Meijer, "Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, raman spectroscopy and electrical transport measurements," *Carbon*, vol. 121, pp. 512–517, sep 2017.
- [133] M. Schulz, C. Ammerlaan, W. Bergholz, B. Clerjaud, H. Ennen, H. Grimmeiss, B. Hamilton, U. Kaufmann, W. Münch, R. Murray, *et al.*, *Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds / Störstellen und Defekte in Elementen der IV. Gruppe und III-V-Verbindungen*. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series, Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [134] M. A. Lea-wilson, J. N. Lomer, and J. A. V. Wyk, "ESR of defects r14 and r15 in irradiated type Ia and IIa diamond," *Philosophical Magazine B*, vol. 70, pp. 101–107, jul 1994.
- [135] A. T. Collins and A. Dahwich, "The production of vacancies in type Ib diamond," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. L591–L596, sep 2003.
- [136] J. M. Baker, D. C. Hunt, M. E. Newton, and D. J. Twitchen, "Centres involving two vacancies in diamond," *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 149, pp. 233–237, nov 1999.
- [137] D. J. Twitchen, M. E. Newton, J. M. Baker, O. D. Tucker, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, "Electron-paramagnetic-resonance measurements on the di-⟨001⟩-split interstitial center (r1) in diamond," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 6988–6998, sep 1996.
- [138] M. A. Lea-wilson and J. N. Lomer, "Electron spin resonance of a new defect r13 and additional data on the defect r1 in irradiated diamond," *Philosophical Magazine A*, vol. 74, pp. 685–695, sep 1996.

- [139] S. Onoda, K. Tatsumi, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, T. Ohshima, and O. Hanaizumi, “Diffusion of vacancies created by high-energy heavy ion strike into diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 214, p. 1700160, aug 2017.
- [140] S. T. Alsid, J. F. Barry, L. M. Pham, J. M. Schloss, M. F. O’Keeffe, P. Cappellaro, and D. A. Braje, “Photoluminescence decomposition analysis: A technique to characterize n - v creation in diamond,” *Physical Review Applied*, vol. 12, oct 2019.
- [141] **T. Lühmann**, N. Raatz, R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. Kleißler, K. Nordlund, A. Zaitsev, J.-F. Roch, A. Tallaire, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Screening and engineering of colour centres in diamond,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 483002, oct 2018.
- [142] L. Allers, A. T. Collins, and J. Hiscock, “The annealing of interstitial-related optical centres in type II natural and CVD diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 228–232, feb 1998.
- [143] J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, T. D. Shaw, P. R. Briddon, M. Rayson, and S. Öberg, “Self-interstitial aggregation in diamond,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 195208, apr 2001.
- [144] K. Iakoubovskii, J. M. Baker, and M. E. Newton, “Electron spin resonance study of perturbed di-interstitials in diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 201, pp. 2516–2520, sep 2004.
- [145] S. Dannefaer, “Lattice relaxation at v-, NV-, and NVN-defects in diamond investigated by positron annihilation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 175412, apr 2009.
- [146] D. J. Twitchen, M. E. Newton, J. M. Baker, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, “Electron-paramagnetic-resonance measurements on the divacancy defect center R4/w6 in diamond,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 12900–12910, may 1999.
- [147] A. Silverman, J. Adler, and R. Kalish, “Dynamics of the formation of the nitrogen-vacancy center in diamond,” *Communications in Computational Physics*, vol. 19, pp. 380–392, feb 2016.
- [148] A. Mainwood, “CVD diamond particle detectors,” *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 504–509, feb 1998.

- [149] A. Collins and A. Dahwich, “The annealing of interstitial-related optical centres in type Ib diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 1959–1962, nov 2004.
- [150] J. Barzola-Quiquia, **T. Lühmann**, R. Wunderlich, M. Stiller, M. Zoraghi, J. Meijer, P. Esquinazi, J. Böttner, and I. Estrela-Lopis, “Fabrication and electrical transport properties of embedded graphite microwires in a diamond matrix,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 145301, mar 2017.
- [151] R. Schmidt-Grund, **T. Lühmann**, T. Böntgen, H. Franke, D. Opper, M. Lorenz, and M. Grundmann, “Temperature dependent dielectric function in the near-infrared to vacuum-ultraviolet spectral range of alumina and yttria stabilized zirconia thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 223509, dec 2013.
- [152] M. Zoraghi, J. Barzola-Quiquia, M. Stiller, A. Setzer, P. Esquinazi, G. H. Kloess, T. Muenster, **T. Lühmann**, and I. Estrela-Lopis, “Influence of rhombohedral stacking order in the electrical resistance of bulk and mesoscopic graphite,” *Physical Review B*, vol. 95, p. 045308, jan 2017.
- [153] M. Alkahtani, I. Cojocaru, X. Liu, T. Herzig, J. Meijer, J. Küpper, **T. Lühmann**, A. V. Akimov, and P. R. Hemmer, “Tin-vacancy in diamonds for luminescent thermometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 241902, jun 2018.
- [154] S. D. 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, and J. Forneris, “Single-photon emitters in lead-implanted single-crystal diamond,” *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 4864–4871, nov 2018.
- [155] S. Blakley, X. Liu, I. Fedotov, I. Cojocaru, C. Vincent, M. Alkahtani, J. Becker, M. Kieschnick, **T. Lühmann** (csi!), J. Meijer, P. Hemmer, A. Akimov, M. Scully, and A. Zheltikov, “Fiber-optic quantum thermometry with germanium-vacancy centers in diamond,” *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 1690–1693, may 2019.
- [156] D. M. Irber, F. Poggiali, F. Kong, M. Kieschnick, **T. Lühmann**, D. Kwiatkowski, J. Meijer, J. Du, F. Shi, and F. Reinhard, “Robust all-optical single-shot readout of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 532, jan 2021.

---

## A. Eigenanteil der beigefügten Veröffentlichungen

### A.1. Veröffentlichung Nr. 1

**T. Lühmann, R. Wunderlich, R. Schmidt-Grund, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Grundmann und J. Meijer, Investigation of graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements. *Carbon* 121, 512-517 (2017)**

An der 1. beigefügten Veröffentlichung dieser kumulativen Dissertationsschrift waren Ralf Wunderlich, Rüdiger Schmidt-Grund, Jose Barzola-Quiquia, Pablo Esquinazi, Marius Grundmann, Jan Meijer und ich beteiligt. Im Experiment wurden die verwendeten Diamanten von mir unter Zuhilfenahme des 3MeV Beschleunigers LIPSION bestrahlt. Für die Bestrahlung wurde von mir eine Maskierungsvorrichtung entworfen und hergestellt. Diese wurde bereits in einer früheren Publikation an der ich mitwirkte erprobt [150]. Die Dickenbestimmung der in dieser Vorrichtung verwendeten selbst hergestellten Kupferfolien wurde mittel RBS am LIPSION von mir durchgeführt und ausgewertet. Die optischen Messungen mittels Ellipsometrie und Raman-Spektroskopie wurde von mir realisiert, ebenso wie die Auswertung und Modellierung der gemessenen Daten. Ich erstelle das Manuskript und führte die zugehörige Literaturrecherche durch. Dies geschah in enger Zusammenarbeit mit den andern Autoren.

### A.2. Veröffentlichung Nr. 2

**T. Lühmann, N. Raatz R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. Kleißler, K. Nordlund, A. Zeitsev, J. Roch, A. Tallaire, J. Meijer und S. Pezzagna, Screening and engineering of colour centres in diamond. *Jornal of Physics D: Applied Physics* 51, 483002:1-24 (2018)**

An der 2. beigefügten Review-Veröffentlichung dieser kumulativen Dissertationsschrift waren Nicole Raatz, Roger John, Margarita Lesik, Jasper Rödiger, Marc Portail, Dominik Wildanger, Felix Kleißler, Kai Nordlund, Alexander Zaitsev, Jean-François Roch, Alexandre Tallaire, Jan Meijer, Sébastien Pezzagna und ich beteiligt. In dem umfangreichen Artikel wurden neben Ergebnissen der Literaturrecherche auch eigene neu Ergebnisse zugehöriger

Experimente eingebracht. So wurde die Implantation in Diamant unter Zuhilfenahme des 100 keV-Implanters von den Elementen Li-, CN-, C-, Na-, Mg-, K-, Ca-, Sr-, Rb-, Sn-, Cs-, O-, F- und P-Ionen von mir durchgeführt, ebenso wie die weitere Probenpräparation und thermische Behandlung. Die angeführten Implantationen wurden von mir mittels konfokaler Laserfluoreszenzmikroskopie und Weitfeldfluoreszenzmikroskopie untersucht und die gewonnenen Daten analysiert und ausgewertet sowie mit den durchgeführten SRIM-Simulationen verglichen. Des Weiteren war ich an der Erstellung des Manuskriptes und der Literaturrecherche beteiligt. Das Konzept und weite Teile des Manuskriptes wurden von Sébastien Pezzagna erstellt.

### A.3. Veröffentlichung Nr. 3

**T. Lühmann, R. John, R. Wunderlich, J. Meijer und S. Pezzagna, Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond. *Nature Communication* 10, 4956:1-9 (2019)**

An der 3. beigefügten Veröffentlichung dieser kumulativen Dissertationsschrift waren Roger John, Ralf Wunderlich, Jan Meijer, Sébastien Pezzagna und ich beteiligt. Die zahlreichen Experimente wie die Dotierung der verwendeten Diamanten durch Ionenimplantation mittels des 100 keV-Implanters, das Implantieren der Farbzentren, das thermische Behandeln, die konfokale Laserfluoreszenzmikroskopie, die zugehörigen Datenauswertungen und SRIM-Simulationen wurden von mir durchgeführt. Ebenso war ich an der Erstellung des Manuskriptes und Literaturrecherche beteiligt. Die Idee, Schwefel neben Phosphor und Sauerstoff als weiteren Donator zu untersuchen, wurde nach umfangreichen Diskussionen von Ralf Wunderlich eingebracht. Das Konzept und der Großteil des Manuskriptes wurden von Sébastien Pezzagna erstellt.



---

## B. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich für die umfangreiche Unterstützung bedanken, welche zum Gelingen dieser Dissertation und der damit verbundenen Forschungsergebnisse geführt hat. Als erstes gilt Prof. Jan Meijer mein besonderer Dank. Er hat mich als Doktorvater und Abteilungsleiter der Abteilung Angewandte Quantensysteme in seiner Forschergruppe aufgenommen und somit grundlegend diese Arbeit ermöglicht. Im Besonderen hat er mir ein großes Maß an Vertrauen und kreative Freiheit bei der Umsetzung der zahlreichen Experimente entgegengebracht.

Ebenso möchte ich Sébastien Pezzagna mein besonderen Dank aussprechen. Er hat einen großen Anteil an den Veröffentlichungen, in denen wir gemeinsam so wichtige und interessante Ergebnisse präsentieren konnten.

Ich danke Rüdiger Schmidt-Grund und Jose Barzola-Quiquia. Auch von ihrem physikalischen und technischen Sachverstand konnte ich sehr profitieren und lernen.

Johannes Küpper ist mir ein guter Freund und Kollege im Experiment am 100keV-Implanter und gemeinsam konnten wir zahlreiche Probleme mit dem Gerät lösen. Ich danke ihm sehr für seine pfiffigen Ideen und Offenheit gegenüber meinen Ideen. In diesem Zusammenhang danke ich ebenso Michael Kieschnick und Tobias Herzig für ihre Unterstützung.

Ein wichtiger Ort des Austausches war mein Büro, welches ich mit Ralf Wunderlich, Paul Räcke, Nicole Raatz und Roger John teilte. Sie zeigten viel Geduld in unseren zahlreichen Diskussionen. Im Besonderen ist hier Ralf Wunderlich zu nennen. Ich danke ihm sehr für seine tollen Ideen.

Ein offenes Ohr und eine große Hilfe war mir stets Steffen Jankuhn. Seine Tür stand immer offen. Dafür danke ich ihm.

Danken möchte ich auch Prof. Paplo Esquinazi für seine konstruktive Kritik bei den gemeinsamen Veröffentlichungen. Im Bereich der Veröffentlichungen bedanke ich mich für die schöne Zusammenarbeit auch bei Sviatoslav Ditalia Tchernij und Jacopo Forneris. Technische Unterstützung fand ich stets bei Carsten Pahnke und Joachim Starke und Hilfe mit der Bürokratie bei Birgit Wendisch.

Des Weiteren danke ich Michael Jurkutat und Markus Stiller für ihre offenen Ohren und kleinen Kaffeediskussionen.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meiner Friederike aussprechen. Sie hat mir den nötigen Halt gegeben und immer ein offenes Ohr für meine ausschweifenden Ideen während meiner Forschung und vor allem der Erstellung der Dissertation gehabt. Darüber hinaus wurde sie nicht müde meiner zahlreichen Tipp- und Rechtschreibfehlern Herr zu werden.

den. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei der umfangreichen Korrektur des Manuskriptes bei Robin Gühne bedanken.

---

## C. Lebenslauf

### Lebenslauf

#### Schulbildung:

|                 |   |
|-----------------|---|
| 1989–1993       | Grundschule Stöckheim   |
| 1993–1999       | Realschule Jüber  |
| 1999            | Realschulabschluss  |
| 2005–2008       | Abendgymnasium Braunschweig   |
| 2008            | Abitur  |
| 2008–2012       | Studium Bachelor of Science Physik<br>Universität Leipzig,<br>Fakultät für Physik und Geowissenschaften   |
| Abschlussarbeit | Tiefemperatur-Ellipsometrie zur Bestimmung<br>der temperaturabhängigen dielektrischen Funktion<br>von $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und YSZ-Dünnschichten   |
| 2012–2015       | Studium Master of Science Physik<br>Universität Leipzig,<br>Fakultät für Physik und Geowissenschaften   |
| Abschlussarbeit | 3D-Ionenstrahlschreiben in Diamant zur Erzeugung<br>von Graphitstrukturen und deren Charakterisierung   |
| 2016–heute      | Doktorand<br>Universität Leipzig, Fakultät für Physik und<br>Geowissenschaften, Felix-Bloch-Institut<br>für Festkörperphysik, Angewandte Quantensysteme |

#### Ausbildung:

|           |                                      |
|-----------|--------------------------------------|
| 1999–2002 | Tischler<br>Tischlerei Pieper, Ahlum |
|-----------|--------------------------------------|

**Berufserfahrung:**

|            |  |
|------------|--|
| 1999–2002  | Tischler<br>Tischlerei Pieper, Ahlum   |
| 2003–2007  | Tischler<br>Dietmar Befuß Modell- und Formenbau GmbH, Oebisfelde   |
| 2015–2016  | Wissenschaftlicher Mitarbeiter<br>Universität Leipzig, Medizinische Fakultät, Institut für<br>Medizinische Physik und Biophysik  |
| 2016–heute | Wissenschaftlicher Mitarbeiter<br>Universität Leipzig, Fakultät für Physik und<br>Geowissenschaften, Felix-Bloch-Institut<br>für Festkörperphysik, Angewandte Quantensysteme |

---

Ort, Datum

---

Tobias Lühmann

---

## D. Publikationen

- R. Schmidt-Grund, **T. Lühmann**, T. Böntgen, H. Franke, D. Opper, M. Lorenz, and M. Grundmann, “Temperature dependent dielectric function in the near-infrared to vacuum-ultraviolet ultraviolet spectral range of alumina and yttria stabilized zirconia thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 223509, dec 2013.
  - **Eigenanteil:** Tieftemperatur Ellipsometrie-Messungen, Datenmodellierung und Auswertung, Unterstützung bei Manuskripterstellung
- M. Zoraghi, J. Barzola-Quiquia, M. Stiller, A. Setzer, P. Esquinazi, G. H. Kloess, T. Muenster, **T. Lühmann**, and I. Estrela-Lopis, “Influence of rhombohedral stacking order in the electrical resistance of bulk and mesoscopic graphite,” *Physical Review B*, vol. 95, p. 045308, jan 2017.
  - **Eigenanteil:** Raman-Messungen und Datenauswertung, Unterstützung bei Manuskripterstellung
- J. Barzola-Quiquia, **T. Lühmann**, R. Wunderlich, M. Stiller, M. Zoraghi, J. Meijer, P. Esquinazi, J. Böttner, and I. Estrela-Lopis, “Fabrication and electrical transport properties of embedded graphite microwires in a diamond matrix,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 145301, mar 2017.
  - **Eigenanteil:** Ionenstrahlschreiben zur Erzeugung der Graphitstrukturen, Entwurf und Herstellung einer Maskierungsvorrichtung, Raman-Messungen, Datenauswertung, thermische Behandlung und SRIM- Simulationen, Literaturrecherche und Unterstützung bei Manuskripterstellung.
- **T. Lühmann**, R. Wunderlich, R. Schmidt-Grund, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Grundmann, and J. Meijer, “Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, raman spectroscopy and electrical transport measurements,” *Carbon*, vol. 121, pp. 512–517, sep 2017.
  - **Eigenanteil:** Ionenstrahlschreiben zur Erzeugung der Graphitstrukturen, Weiterentwicklung der Maskierungsvorrichtung aus [150], RBS-Messungen, Herstellung von Kupferfolien mittels physikalischer Gasphasenabscheidung, Ellipsometrie-Messungen, Raman-Messungen, thermische Behandlung, Datenmodellierung und Auswertung, SRIM-Simulationen, Literaturrecherche und Erstellung des Manuskriptes

- M. Alkahtani, I. Cojocaru, X. Liu, T. Herzig, J. Meijer, J. Küpper, **T. Lühmann**, A. V. Akimov, and P. R. Hemmer, “Tin-vacancy in diamonds for luminescent thermometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 241902, jun 2018.
  - **Eigenanteil:** Ionenimplantation von Silizium, Germanium, Zinn in Diamant und thermische Behandlung, Unterstützung bei Manuskripterstellung
- **T. Lühmann**, N. Raatz, R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. Kleißler, K. Nordlund, A. Zaitsev, J.-F. Roch, A. Tallaire, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Screening and engineering of colour centres in diamond,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 483002, oct 2018.
  - **Eigenanteil:** Ionenimplantation von Li, CN, C, Na, Mg, K, Ca, Sr, Rb, Sn, Cs, O, F und P, zugehörige Probenpräparation und thermische Behandlung, Konfokale Fluoreszenzmikroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und Weitfeldfluoreszenzmikroskopie der angeführten Implantationen, Datenauswertung, SRIM-Simulationen, Literaturrecherche und Unterstützung bei Manuskripterstellung
- S. D. 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, and J. Forneris, “Single-photon emitters in lead-implanted single-crystal diamond,” *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 4864–4871, nov 2018.
  - **Eigenanteil:** Ionenimplantation, thermische Behandlung, Konfokale Fluoreszenzmikroskopie, Fluoreszenzspektroskopie, Photonen-Autokorrelation, Datenauswertung, Unterstützung bei Manuskripterstellung
- S. Blakley, X. Liu, I. Fedotov, I. Cojocaru, C. Vincent, M. Alkahtani, J. Becker, M. Kieschnick, **T. Lühman** (csi!), J. Meijer, P. Hemmer, A. Akimov, M. Scully, and A. Zheltikov, “Fiber-optic quantum thermometry with germanium-vacancy centers in diamond,” *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 1690–1693, may 2019.
  - **Eigenanteil:** Ionenimplantation, thermische Behandlung, Unterstützung bei Manuskripterstellung
- **T. Lühmann**, R. John, R. Wunderlich, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond,” *Nature Communications*, vol. 10, p. 4956, oct 2019.

- 
- **Eigenanteil:** Dotierung durch Ionenimplantation, thermische Behandlung, Farbzentren-Implantation, Konfokale Fluoreszenzmikroskopie, Fluoreszenzspektroskopie, Polarisationsmessungen, Datenauswertung, SRIM-Simulationen, Literaturrecherche und Unterstützung bei Manuskripterstellung
  - **T. Lühmann**, J. Küpper, S. Dietel, R. Staacke, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Charge-state tuning of single SnV centers in diamond,” *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 3376–3385, dec 2020.
    - **Eigenanteil:** Ionenimplantation, thermische Behandlung, Konfokale Fluoreszenzmikroskopie, Fluoreszenzspektroskopie, Photonen-Autokorrelation, Polarisationsmessungen, I-V-Charakterisierung, SRIM-Simulationen, Datenauswertung, Literaturrecherche und Unterstützung bei Manuskripterstellung
  - S. D. Tchernij, **T. Lühmann**, E. Corte, F. Sardi, F. Picollo, P. Traina, M. Brajković, A. Crnjac, S. Pezzagna, Ž. Pastuović, I. P. Degiovanni, E. Moreva, P. Aprà, P. Olivero, Z. Siketić, J. Meijer, M. Genovese, and J. Forneris, “Fluorine-based color centers in diamond,” *Scientific Reports*, vol. 10, dec 2020.
    - **Eigenanteil:** Ionenimplantation von F, thermische Behandlung, Unterstützung bei Manuskripterstellung
  - D. M. Irber, F. Poggiali, F. Kong, M. Kieschnick, **T. Lühmann**, D. Kwiatkowski, J. Meijer, J. Du, F. Shi, and F. Reinhard, “Robust all-optical single-shot readout of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 532, jan 2021.
    - **Eigenanteil:** Ionenimplantation von CN, Unterstützung bei Manuskripterstellung
  - **T. Lühmann**, J. Meijer, and S. Pezzagna, “Charge-assisted engineering of color centers in diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 218, p. 2000614, jan 2021.
    - **Eigenanteil:** intensive Literaturrecherche und Unterstützung bei Manuskripterstellung

## E. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung vom 24. August 2016 der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig an und versichere, dass

- die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe und ohne Benutzung andere als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt und dass die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken in der Arbeit als solche kenntlich gemacht wurden;
- alle Personen genannt wurden, von denen ich bei der Auswahl des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts Unterstützungsleistung erhalten habe;
- keine weiteren Personen bei der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren oder Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen wurde. Dritte erhielten weder von mir noch in meinem Auftrag unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten, welche im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;
- die vorgelegte Arbeit oder Teile daraus weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde;
- keine früheren erfolglosen Promotionsversuche stattgefunden haben.

---

Ort, Datum

---

Tobias Lühmann