

# Drucksensorkonzept basierend auf NV-Zentren in Diamant

*Mario Bähr<sup>1\*</sup>, Raphael Kuhnen<sup>2</sup>, Christoph Wild<sup>3</sup>, Wolfgang Knolle<sup>4</sup>, André Grün<sup>1</sup>, Thomas Frank<sup>1</sup> und Thomas Ortlepp<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik GmbH, Konrad-Zuse-Str. 14, 99099 Erfurt

<sup>2</sup>Endress+Hauser SE+Co. KG, Hauptstraße 1, 79689 Maulburg, Germany

<sup>3</sup>Diamond Materials GmbH & Co. KG, Hans-Bunte-Straße 19, 79108 Freiburg, Germany

<sup>4</sup>Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Permoserstraße 15, 04318 Leipzig,

## Zusammenfassung

In vielen industriellen Prozessen muss der Druck mit einer hohen Genauigkeit kontrolliert werden. Quantensensoren haben das Potenzial, bestimmte in der Prozesstechnik verwendete Sensoren zu revolutionieren. NV-Zentren sind stickstoffkorrelierte Defekte in Diamant die sich für die Herstellung von Quantensensoren (u.a. Magnetfelder, Temperatur, mechanischer Stress) und Quantencomputern eignen. Im Gegensatz zu anderen „Quantenmaterialien“ können NV-Zentren bei Raumtemperatur betrieben werden. Es wurde ein Drucksensorkonzept untersucht, für das syntetische Diamantplättchen mit NV-Zentren auf einen industrietypischen Keramik-Druckumformer aufgebracht und im Druckbereich (0-5) bar getestet wurden. Hierbei kann durch die form- und kraftschlüssige Montage mittels Glasfrittbonden durch die Membranwölbung eingebrachten mechanischen Spannungen in den Diamant übertragen werden. Diese eingetragenen Spannungen waren im Bereich bis  $4 \cdot 10^7$  N/m<sup>2</sup>. Die NV-Zentren reagieren durch diese zusätzlichen Spannungen mit einer Aufspaltung der optisch detektierten Magnetfeldresonanzen, welche experimentell mit  $(10.6 \pm 0.18)$  MHz/GPa bestimmt wurde. Die Demonstration der Funktionalität umfasst die verwendeten Methoden der Herstellung des Sensors sowie die verwendeten Diamantplättchen, welche aus kosteneffizientem HPHT-Material gewonnen wurden.

**Keywords:** Drucksensorkonzept, Diamant, NV-Zentren

## Einleitung

In vielen industriellen Prozessen muss der Druck mit einer hohen Genauigkeit kontrolliert werden. Quantensensoren haben das Potenzial, bestimmte in der Prozesstechnik verwendete Sensoren zu revolutionieren. Der Schwerpunkt liegt dabei oft weniger auf den Kosten als vielmehr auf der Zuverlässigkeit, Empfindlichkeit und Kalibrierungsfreiheit der Sensoren. Stickstoff-Vakanz-Farbzentren in Diamant (auch kurz: NV-Zentren) sind empfindlich gegenüber Umwelteigenschaften, dazu zählen mechanischen Spannungen, Temperatur oder elektromagnetische Felder. Sie sind mit grünem Laserlicht von 532 nm und Mikrowellenanregung im Bereich von 2,87 GHz adressierbar und durch ihre Photolumineszenz (PL) im Spektralbereich von (630-750) nm auslesbar [1], [2], [3], [4]. Die optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) der Fluoreszenzlichtintensität zeigt belastungsinduzierte Effekte wie eine Verbreiterung der Nullfeldaufspaltung [5], [6], [7]. Für nähere Ausführungen zum Aufbau und der Wirkungsweise von NV-Zentren sei auf die

Literatur verwiesen. Unser Ansatz kombiniert Spannungswerte im Designmodell, die mit COMSOL Multiphysics® berechnet wurden, mit experimentellen Ergebnissen, die durch ODMR-Messungen gewonnen wurden. Die erfolgreiche Umsetzung ebnet den Weg für (Druck-)Sensorkonzepte, die NV-Zentren in Diamant als Sensormaterial nutzen. Diese bergen das Potential bei erhöhten Temperaturen von bis zu 350°C nutzbar, zuverlässig und potenziell kalibrierungsfrei zu sein.

## Experiment und Simulation

### Diamantplättchen mit NV-Zentren

Es wurden dünne Diamantplatten mit  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung untersucht. Diese Platten wurden aus stickstoffreichem, einkristallinem HPHT-Pulver mit einem durchschnittlichen Durchmesser von (1,0-1,4) mm lasergeschnitten und poliert. Dieses Pulver wurde parallel zur eindeutig identifizierten  $\langle 100 \rangle$ -Ebene lasergeschnitten, wodurch eine enge Spezifikation der Orientierung gegeben

ist. Die verfügbaren Diamantplatten weisen eine identische Dicke von  $(44 \pm 3) \mu\text{m}$  und eine doppelseitige Politur auf. Die laterale Größe betrug  $(150 \times 300) \mu\text{m}^2$ . Bei dem Pulver handelte es sich um ein Massenprodukt, das in der Schleifindustrie verwendet wird. Das Diamantpulver hatte eine Stickstoffkonzentration von  $\sim 100$  ppm. Durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen wurde eine große Anzahl von Leerstellen erzeugt [8], die durch elastische Streuung und Kollisionen der Elektronen mit dem Kristallgitter eine Temperaturerhöhung auf bis zu  $900^\circ\text{C}$  bewirkten. Bei dieser Temperatur werden die Leerstellen mobil, was zu einer Bildung von NV-Zentren führt. Die homogene NV-Dichte kann mit etwa 10 ppm angenommen werden. Diese Experimente wurden in einem 10-Megavolt-Elektronenbeschleuniger (MB10-30MP-Mevex Corp., Stittsville, Kanada) am Leibnitz IOM in Leipzig durchgeführt [9]. Das Material wurde eingehend charakterisiert, die Ergebnisse werden in Kürz vom Erstautor veröffentlicht.

### Aufbau des Drucksensors

Für das Design, die Montage und die Komponenten des Drucksensors wurde ein industrieähnlicher Ansatz gewählt. Der Druckumformer basiert auf einer monolithischen kreisförmigen keramischen Druckmesszelle ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Durchmesser 18 mm, Höhe 6,53 mm) mit einer eingebetteten Membran von  $205 \mu\text{m}$  Dicke. In der Mitte des Diaphragmas wurde die Diamantplatte mittels eines Glasfrittenbondverfahrens montiert [10]. Abbildung 1 zeigt einen Sensoraufbau. Die keramische Druckmesszelle wurde im weiteren auf einen Aluminiumkörper montiert, durch den von unten ein kontrollierten Luftstrom beaufschlagt wurde infolge die Membran minimal gebogen wurden. Dieser mechanische Stress in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran wurde durch die Form- und kraftschlüssige Verbindung der Glasfrittenbondung in das Diamantplättchen übertragen.

### Messsetup

Herzstück des Messaufbaus ist ein konfokales Raman-Mikroskop WITec alpha300R access mit einer Laserlichtanregung von  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  nm. Das Anregungslicht wird durch ein Objektiv mit einer 10-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,23 geleitet. Nach der PL-Lichtsammmlung durch das Objektiv wird das Licht erneut durch einen Bandpass zur Unterdrückung des Anregungslichts in einen Gittermonochromator mit einem Gitter von 600 Linien/cm geleitet und mit einer gekühlten



Abb. 1: Links: Makroaufnahme der monolithischen keramischen Druckmesszelle ( $\varnothing 18$  mm). Die Membran ist an dem dunklen kreisförmigen Bereich in der Mitte zu erkennen. Rechts: Mikroskopische Aufnahme der quadratischen Glasfrittschicht und der zentral angeordneten rechteckigen Diamantplatte der Größe  $(300 \times 150) \mu\text{m}^2$ .

CMOS-CCD-Kamera mit  $1650 \times 200$  Pixeln aufgenommen. Die instrumentelle Spektralgrenze für die Lichtdetektion liegt im Bereich von  $\lambda_{\text{ex}} < \lambda_{\text{PL}} < 665$  nm. Die 200 vertikalen Pixel werden für die Spektralanalyse aufsummiert. Die horizontalen 1650 Pixel definieren zusammen mit dem verwendeten Gitter die spektrale Auflösung des Aufbaus. Die Mikrowellenanregung im GHz-Bereich erfolgte mit einer Sasaki-Antenne [11], wobei der Mikrowellensweep mit einem Mikrowellensynthesizer ADF 3451 erzeugt und mit einem Verstärker (MicroCircuits ZF 200+) auf eine Mikrowellenleistung von 35 mW verstärkt wurde (vor der Antenne). Die Anregung und Detektion des PL-Signals wurde durch das zentrale Loch in der Sasaki-Antennenstruktur der Leiterplatte realisiert. Der Abstand zwischen der Sasaki-Antenne und der Diamantplatte lag im Bereich von  $(150-300) \mu\text{m}$ . Der Druck im Volumen unter der Membran wurde mit einem Gasdruckregler DH Budenberg im Bereich von  $(0...5)$  bar in Schritten von 1 bar geregelt. Das System wurde mit einem selbstprogrammierten Python-Code betrieben. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 2 dargestellt. Die ODMR-Messungen wurden mit einem MW-Sweep im Frequenzbereich von  $(2,80...2,95)$  GHz durchgeführt. Diese Analysen umfassten auch Basislinienkorrekturen und die Anpassung von Spektren.

### Comsol-Simulationen

Die Druckzelle wurde mit COMSOL Multiphysics® simuliert, um die Beziehung zwischen dem äußeren Druck und der Spannung in der dünnen Diamantplatte zu ermitteln. Dazu wurde ein 3D-Modell mit genau

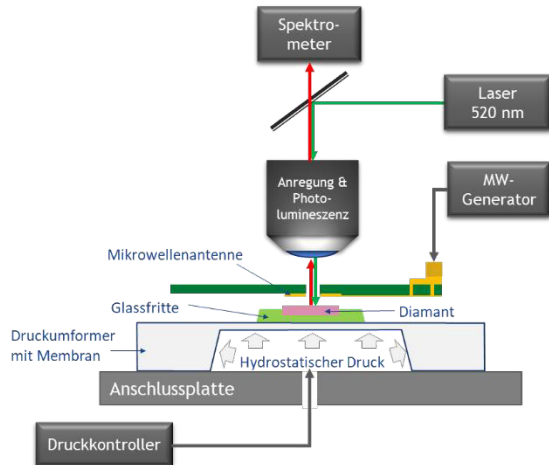


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Messsystems. Der Druckumformer ist aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Im durchgeführten Experiment wurde ein Konfokalmikroskop für die optische Anregung und Auslese der Photolumineszenz der NV-Zentren verwendet.

den Abmessungen der experimentellen Druckzelle erstellt, einschließlich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Druckmesszelle, der Glasschicht und der Diamantplatte. Für die Simulation eine mittlere Dichte der Stützpunkte des Modells gewählt, mit einer erhöhten Dichte in den Übergangsbereichen. Im Hohlraum der keramischen Druckmesszelle unter der Membran wurde ein homogener Druck angelegt und zwischen (0...5) bar variiert. Die weiteren verwendeten Materialeigenschaften und Geometrien sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind die vollständige Bestimmung der Spannungstensorcomponenten sowie die Durchbiegung der Membran. Eine Querschnittsansicht der x-Komponente des Spannungstensors in Falschfarben ist in Abbildung 3 dargestellt. Zur Vereinfachung wurde der Wert der x-Komponente des Spannungstensors anhand des Durchchnitts aller für den Diamantteil des Modells verfügbaren Querschnittswerte bestimmt, siehe Querschnitt mit der höchsten Vergrößerung in Abbildung 3. Damit wurde eine

Tab. 1: Verwendete Simulationsparameter.

	<b>Poisson</b>	<b>E-Modul</b> [N/m <sup>2</sup> ]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.22	$4.00 \cdot 10^{11}$
Borosilikatglas	0.2	$6.30 \cdot 10^{10}$
Diamant	0.12 [12]	$1.05 \cdot 10^{12}$ [13]

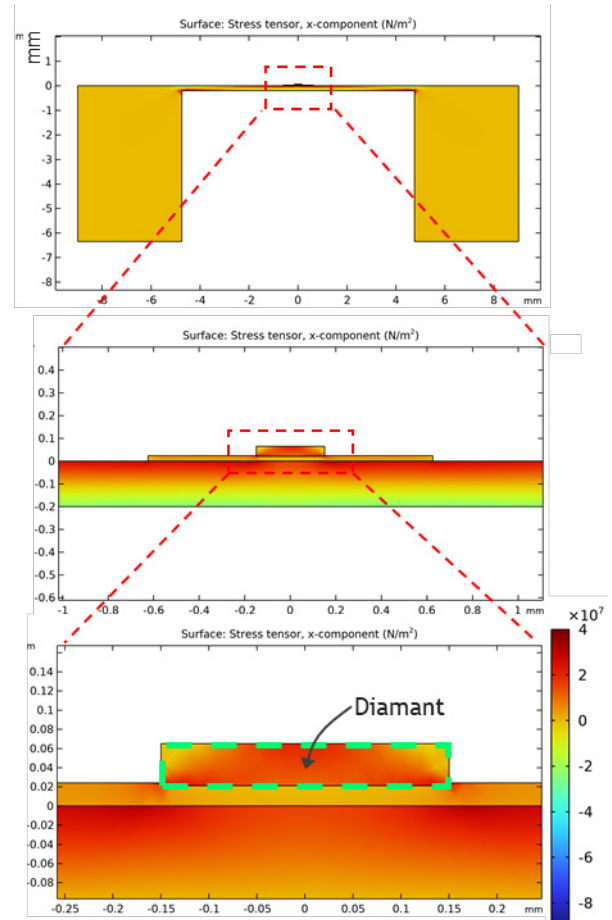


Abb. 3: Ergebnisse der COMSOL-Simulation für 1 bar angewandten Druck: Querschnitt durch die Darstellung der x-Komponente des Spannungstensors zwischen  $(-9...4) \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$  in unterschiedlichen Vergrößerungen. Alle Werte der Diamantplatte (grün gestrichelt umrandet) wurden gemittelt und für weitere Auswertungen verwendet.

lineare Beziehung zwischen den Spannungstensorcomponenten in x- und y-Richtung im Überdruckbereich (0...5) bar ermittelt, siehe Abbildung 4. Die Gradienten betragen  $11,92 \text{ MPa/bar}$  und  $4,64 \text{ MPa/bar}$  in x- bzw. y-Richtung. Die unterschiedlichen Spannungswerte in den verschiedenen Richtungen ergeben sich aus der rechteckigen Form der untersuchten Probe.

Die mechanische Spannung und der Druck werden in der selben physikalische Einheit  $\text{N/m}^2$ , Pa oder bar ausgedrückt. Im Folgenden wird die mechanische Spannung in der Membran/im Diamantplättchen vom Druck (der auf der Rückseite der keramischen Druckmesszelle anliegt) durch ihre Einheiten unterschieden, die entweder in 1 bar oder  $1 \text{ N/m}^2$  angegeben werden.

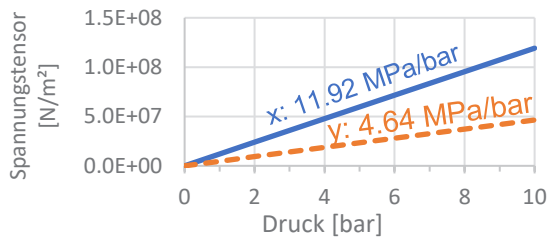


Abb. 4: Ergebnisse der Comsol-Simulationen hinsichtlich der x- und y-Komponenten des Spannungstensors.

## Photolumineszenz- und ODMR-Ergebnisse

### ODMR-Charakterisierung

Die ODMR-Analyse umfasst die Variation und Stabilisierung verschiedener Überdruckwerte in dem in Abbildung 2 dargestellten Aufbau. Für jeden Druck wurde ein Mikrowellen-Sweep im Bereich der ODMR-Resonanzen des Grundzustandsübergangs zwischen  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$  durchgeführt und die Intensität des roten Photolumineszenzlichts im Messbereich (630-665) nm durch Anwendung eines mathematischen Verfahrens zur Berechnung der Gesamtintensität des ausgewählten

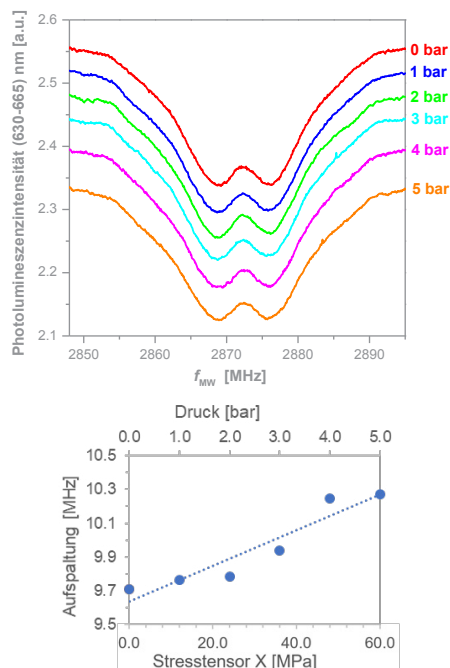


Abb. 5: Oben: Gestapelte ODMR-Kurven für unterschiedliche Drücke. Unten: Aufspaltung der beiden ODMR-Dips, die mit Hilfe von Lorentz-Kurven angefitet wurden.

Spektralbereichs bewertet. Dieser Wert wurde auf die angewandte Mikrowellenfrequenz bezogen. Als Zwischenergebnis erhält man ODMR-Kurven, wie in Abbildung 5 dargestellt. Die beiden benachbarten Intensitätseinbrüche wurden weiter ausgewertet, und eine Doppel-Lorentz-Peak-Anpassung durchgeführt, um die Minimalpositionen, die Differenz zwischen diesen Positionen ("Splitting") und die Peakbreite in Abhängigkeit von der erhöhten Spannung zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Es ist eine klare, aber verrauschte lineare Beziehung zwischen der angelegten Spannung und der Aufspaltung der beiden ODMR-Dips zu beobachten. Der Gradient von  $(0,13 \pm 0,02)$  MHz/bar wird durch lineare Regression mit einer statistischen Sicherheit von  $R^2 = 0,87$  berechnet. Dieser Wert kann in  $(10,6 \pm 0,18)$  MHz/GPa umgerechnet werden, wenn man die aus COMSOL-Simulationen erhaltene Korrelation von 11,92 MPa/bar für die x-Komponente des Spannungstensors verwendet.

### Diskussion der Ergebnisse

Trotz der nur geringen Belastung im Druckbereich bis 5 bar, wurden die Messungen erfolgreich durchgeführt. Die ODMR-Messungen zeigten zwei Dips, wie sie von  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Proben erwartet werden. Es wurde ein hoher Kontrast im Bereich von 10 % erreicht. Die Nullfeld-Aufspaltung  $D = 9,7$  MHz ist hoch, aber typisch für HPHT-Material. Im Gegensatz dazu können speziell entwickelte CVD-Substrate mit einer moderaten Konzentration von NVC von weniger als 1 ppm eine Nullfeldaufspaltung im Bereich von kHz aufweisen. Es ist anzunehmen, dass dies der Hauptgrund für das Rauschen in der Aufspaltung aufgrund der äußeren Belastung ist, die als geradlinig angenommen werden darf [13]. In unserem Fall enthält der MHz-breite ODMR-Einbruch die kleine Signaländerung von nur wenigen MHz, die durch den ausgeübten Druck ausgelöst wird, was zu dem verrauschten Ergebnis führt. Trotz dieser Nachteile wurde in unserem Experiment eine Empfindlichkeit von 10,6 MHz/GPa erreicht. Die in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnisse wurden damit bestätigt (14,58 MHz/GPa [6] und 4,8 MHz/GPa [14]).

### Zusammenfassung und Ausblick

Eine industrietaugliche Sensorvorrichtung für Druckmessungen auf der Grundlage von NV-Zentren in Diamant wurde untersucht. Ein kleines Diamantplättchen wurde erfolgreich mit

einer keramischen Druckmesszelle mittels eines Glasfrittenbindungsprozesses verbunden und hydrostatischer Druck wurde von unterhalb der Membran angelegt, was zu einer kontrollierten Dehnung auch im Diamantplättchen führte. Die Aufspaltung der optisch detektierten magnetischen Resonanz in Abhängigkeit vom angelegten hydrostatischen Druck wurden untersucht. Trotz der Nachteile des verwendeten HPHT-Diamantmaterials, das eine hohe NVC-Konzentration im ppm-Bereich aufweist, die zu einem hohen Hintergrundsignal führt, wurde eine ODMR-Aufspaltung von  $(10,6 \pm 0,18)$  MHz/GPa erreicht, was die erfolgreiche Implementierung von NV-Zentren in einen industriellen Ansatz zur Druckmessung demonstriert.

Generell ist noch nicht geklärt, bis zu welchen Dehnungswerten dieser Aufbau verwendet werden kann. Besonderes Augenmerk muss dabei auf die Bindungskräfte zwischen Glasfritte und Diamant gelegt werden.

Das Optimierungspotential des untersuchten Ansatzes liegt zum einen in der Verwendung von hochwertigen Diamantsubstraten, die nicht unter breiten ODMR-Einbrüchen leiden. Zweitens kann parallel zur zentralen Diamantplatte eine Diamantplatte in unmittelbarer Nähe der Membrankante positioniert werden, um die Wirkung von Spannungen mit anderem Vorzeichen zu untersuchen. Die Differenz der beiden Signale kann zu einer nahezu doppelten Empfindlichkeit führen. Zusätzlich werden Designs von Diamantsensoren mit integrierter Lichtanregung und Photolumineszenzmessung untersucht.

## Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die Förderung dieser Arbeit durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung unter der Förderkennziffer 03ZU1110EA (QSENS-QInd). Wir danken A. Denisenko (3PI, Universität Stuttgart) für hilfreiche Diskussionen.

## Literaturnachweis

- [1] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, und V. Jacques, „Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond“, *Rep. Prog. Phys.*, Bd. 77, Nr. 5, S. 056503, 2014, doi: 10.1088/0034-4885/77/5/056503.
- [2] A. Dréau u. a., „Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity“, *Phys. Rev. B*, Bd. 84, Nr. 19, S. 195204, Nov. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.195204.
- [3] P. Neumann u. a., „High-Precision Nanoscale Temperature Sensing Using Single Defects in Diamond“, ACS Publications. Zugriffen: 8. Januar 2022. [Online]. Verfügbar unter: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl401216y>
- [4] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, und L. C. L. Hollenberg, „The nitrogen-vacancy colour centre in diamond“, *Physics Reports*, Bd. 528, Nr. 1, S. 1–45, Juli 2013, doi: 10.1016/j.physrep.2013.02.001.
- [5] M. Kobayashi und Y. Nisida, „High Pressure Effects on Photoluminescence Spectra of Color Centers in Diamond“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 32, Nr. S1, S. 279, Jan. 1993, doi: 10.7567/JJAPS.32S1.279.
- [6] M. W. Doherty u. a., „Electronic properties and metrology of the diamond NV- center under pressure“, *Physical Review Letters*, Bd. 112, Nr. 4, Jan. 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.047601.
- [7] A. Barfuss, M. Kasperczyk, J. Kölbl, und P. Maletinsky, „Spin-stress and spin-strain coupling in diamond-based hybrid spin oscillator systems“, *Phys. Rev. B*, Bd. 99, Nr. 17, S. 174102, Mai 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.174102.
- [8] P. Balasubramanian, „Towards quantum technologies with color centers in diamond“, Universität Ulm, Ulm, 2021.
- [9] Y. Mindarava u. a., „Efficient Conversion of Nitrogen to Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Particles with High-Temperature Electron Irradiation“, *Carbon*, Bd. 170, S. 182–190, Dez. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.07.077.
- [10] R. Knechtel, S. Dempwolf, und M. Schikowski, „Chapter 25 - Glass frit bonding“, in *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies (Third Edition)*, M. Tilli, M. Paulasto-Krockel, M. Petzold, H. Theuss, T. Motooka, und V. Lindroos, Hrsg., in *Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2020, S. 593–608. doi: 10.1016/B978-0-12-817786-0.00025-6.
- [11] K. Sasaki u. a., „Magnetic field sensitivity and decoherence spectroscopy of an ensemble of narrow-linewidth nitrogen-vacancy centers close to a diamond surface“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 110, Nr. 19, S. 192407, Mai 2017, doi: 10.1063/1.4983350.
- [12] R. S. Sussmann, *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. Wiley, 2009.
- [13] A. N. Norris, „Poisson’s ratio in cubic materials“, *Proc. R. Soc. A.*, Bd. 462, Nr. 2075, S. 3385–3405, Nov. 2006, doi: 10.1098/rspa.2006.1726.
- [14] M. S. J. Barson u. a., „Nanomechanical Sensing Using Spins in Diamond“, *Nano Lett.*, Bd. 17, Nr. 3, S. 1496–1503, März 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04544.

