Abschlussbericht

Diamond spin-photon-based quantum computer (SPINNING)

ZE: Fraunhofer Gesellschaft	Förderkennzeichen: 13N16209
Vorhabenbezeichnung: Teilvorhaben Optimierte Diamantfilme und Farbzentren für das Quantencomputing	
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2022 – 30.06.2025	
Berichtszeitraum: 01.01.2022 - 30.06.2025	

Beteiligte Institute:

Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF)
Tullastr. 72
79108 Freiburg im Breisgau

Fraunhofer-Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie (IISB)
Schottkystr. 10
91058 Erlangen

Leitung des Teilvorhabens: Dr. Peter Knittel

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Inhalt

Abschlussbericht 1
1. Kurzbericht 3
a. Aufgabenstellung und Stand der Technik 3
b. Ablauf des Teilvorhabens 3
c. Wesentlichen Ergebnisse und Kooperationen 4
2. Eingehende Darstellung 5
a. Isotopenkontrollierte Synthese 5
b. Erzeugung von Farbzentren durch Ionenimplantation (Si, Ge): 7
c. Implantation in gewachsene Diamantfilme 8
d. Lokalisierte Farbzentren durch Implantation 10
e. Verhinderung von Kristallschädigungen bei Implantation 11
f. Resonatorfertigung für Quantenregister 11
g. Materialbereitstellung und -charakterisierung 13
h. Passivierung von Diamantoberflächen 14
i. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 19
j. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 20
k. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit 20
l. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 20
m. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen 21

1. Kurzbericht

a. Aufgabenstellung und Stand der Technik

Spins in Festkörpern, insbesondere Elektronenspins von Dotierstoffen in Diamant, bieten hervorragende Relaxations- und Kohärenzzeiten für Quantenbits. Ihre mangelnde Skalierbarkeit aufgrund fehlender Nanotechnologie und inhärenter Heterogenität verhindert jedoch ihren Einsatz als bevorzugte Qubitsysteme.
Das Spinning-Konsortium adressiert diese Herausforderung durch Kombination hochzuverlässiger optischer Schnittstellen mit kleinen Gruppen hochwertiger Spin-Qubits in Diamant. Quantenbits aus wenigen Kernspins um ein optisch adressierbares Farbzentrum ermöglichen verschränkte Qubits und Gates mit höchster Zuverlässigkeit. Die Integration photonischer Strukturen in bestehende Plattformen schafft rekonfigurierbare, verlustarme Netzwerke – die Basis des "Spinning"-Quantencomputers.
Fraunhofer IAF stellt Material, Farbzentren und photonische Strukturen bereit:

- Diamantmaterial mit definierten Isotopenverhältnissen (90-99,9% ^{12}C)
- Hochreine Diamantfilme für Implantation und photonische Strukturen
- Photonische Strukturen durch trockenchemische Ätzung
- Si- und Ge-Farbzentren während der CVD-Synthese

Zusätzlich übernimmt das IAF die Gesamtkoordination, Projektmanagement, Kommunikation und Netzwerkaufbau.
Fraunhofer IISB fokussiert auf Qubit-Herstellung und -Optimierung:

- Ionenimplantation für Farbzentren (Si, Ge, Sn) und Kernspins (^{29}Si, ^{15}N, ^{13}C)
- Ortskorrelierte Qubit-Positionierung mittels nanolithographischer Maskierung
- Oberflächenpassivierung zur Kohärenzzeitoptimierung
- TCAD-Simulation

Der Stand der Technik zu Projektbeginn stellte sich wie folgt dar: Farbzentren-Spins in Diamant zählen zu den bestkontrollierbaren Qubits. Bradley et al. demonstrierten ein hybrides Zehn-Qubit-Register aus Elektronenspins und Kernspins mit Kohärenzzeiten im Sekundenbereich und Gatteroperationen bei 99,95% Genauigkeit.
Kürzlich wurden neue Farbzentren mit Gruppe-IV-Dotierstoffen als vielversprechende Plattform eingeführt. SiV-Zentren zeigen exzellente optische Eigenschaften, zugängliche Elektronenspins und wurden erfolgreich an monolithische Resonatoren gekoppelt, wobei lange Kohärenzzeiten bei Temperaturen unter 500 mK erreicht wurden. SnV-Zentren ermöglichen lange Spin- und optische Kohärenz bei höheren Temperaturen von 4 K.
Bei den Herstellungsmethoden zeigt die CVD-Synthese mit geeigneten Präkursoren bessere optische Eigenschaften und Photostabilität durch höhere Kristallqualität, wobei SiV- und GeV-Zentren integrierbar sind. Das kontrollierte Wachstum einzelner Emitter bleibt jedoch herausfordernd. Die Ionenimplantation ermöglicht präzise Platzierung, weist aber limitierte Umwandlungsraten auf (Si: ≤25%, Ge: 4%, Sn: 5%) und erfordert Ausheilung bei 800-1200°C zur Leerstellen-Rekombination. Oberflächenpassivierung zur Ladungskontrolle verbessert die Qubit-Qualität.

b. Ablauf des Teilvorhabens

Wie in Tabelle 1 dargestellt trägt das Teilvorhaben zu 3 Arbeitspaketen im Gesamtprojekt bei. Im Arbeitspaket AP1 zur Projektunterstützung und Koordination wird das Gesamtverbundprojekt koordiniert, wobei Fortschritte und Meilensteine überwacht, Risikomanagement gesteuert, Verwertungsstrategien entwickelt sowie die Vernetzung mit industriellen Akteuren und dem BMBF-Netzwerk gefördert werden. Im Arbeitspaket AP2 zum Quantenprozessor und -Speicher stellt das IAF isotopenkontrollierte Diamantfilme mittels CVD her, bringt Farbzentren wie SiV, GeV, SnV und NV durch In-situ-Dotierung ein und fertigt photonische Strukturen durch Ätzprozesse, während das IISB Qubits durch Ionenimplantation erzeugt, Implantations- und Ausheilbedingungen sowie Oberflächenpassivierung optimiert und die Bauelementeentwicklung durch TCAD-Simulationen unterstützt, wobei beide Institute die Farbzentren mittels Photolumineszenz und Kathodolumineszenz zur Prozessoptimierung charakterisieren. Im Arbeitspaket AP7 zum Quanten-Hardware Testzentrum entwickelt das IAF hochreines Diamantmaterial für den Raumtemperatur-Prüfstand.

Tabelle 1 Übersicht über die für das Teilvorhaben relevanten Arbeitspakete und deren zeitlicher Ablauf

AP	Aufgaben des Konsortiums	Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
1.	**Projektunterstützung & Koordination**												
	1.1 Projekt Organisation & Administration		1.1										
	1.2 Marketing & Geschäftsmodelle				1.2		1.2						
	1.3 Kommunikation & Berichte				1.3				1.3				1.3
	1.4 Kooperationen & Netzwerke					1.5					1.5		
	1.5 Risiko-Management					1.6					1.6		
2.	**Quanten-Prozessor & -Speicher**												
	2.1 Material & Prozessierung		2.1		2.1								
	2.2 Charakterisierung & Messungen		2.2										
	2.4 Register				2.4		2.4		2.4		2.4		
7.	**Quanten-Hardware Testzentrum**												
	7.2 RT-Prüfstand für Quanten-Prozessor						7.2						
	7.4 Hardware-Vergleich												7.3

c. Wesentlichen Ergebnisse und Kooperationen

Das Teilvorhaben dient der Bereitstellung von Ausgangsmaterialien für die Quantenregister und erforscht die reproduzierbare Herstellung von Diamantfilmen mit definierten Isotopenverhältnissen, d.h. einer kontrollierten Anzahl an Kernspins, in die gezielt Farbzentren eingebracht werden. Die Einbringung der Farbzentren erfolgt dabei durch gezielte Ionenimplantation. Um die Platzierung der Farbzentren auf dem Diamant zu kontrollieren, werden Mikrofabrikationstechniken zur Maskierung genutzt. Ebenfalls werden durch Mikrofabrikation Resonatorstrukturen hergestellt.

Die wichtigsten Ergebnisse des Teilvorhabens sind:

- Isotopenkontrollierte Diamantfilme mit definierten ^{13}C-Gehalten für die Implantation wurden synthetisiert, implantiert und charakterisiert (Halbzeitmeilenstein)
- Diamantmembranen mit Dicken von 20 µm bis 80 µm, mit lokalen Farbzentren und/oder isotopenkontrollierten Schichten wurden gemeinsam mit dem Partner Diamond Materials hergestellt
- Nicht-zerstörende Charakterisierungsmethode von Farbzentren in isotopenkontrollierten Schichten wurde gemeinsam mit NVision entwickelt
- Vollflächige Implantation von Gruppe-IV-Leerstellen (Ge, Sn, Pb) wurde entwickelt; Dosisgrenze auf unter 2×10^{8} cm^{-2} gesenkt
- Die gesamte Technologiekette wurde mit den Projektpartnern sowohl für die Si- als auch für die Ge-Implantation etabliert und überprüft
- Implantation in maskierte Diamanten wurde durchgeführt und die lokale Erzeugung von Farbzentren nachgewiesen
- Durch die Entwicklung isotroper Ätzprozesse wurden Resonatorstrukturen mit rechteckigem Querschnitt gefertigt
- Durch Doppelbrechungsmessungen konnten geeignete Diamanten und Membranen für Fabry-Pérot-Resonatoren identifiziert und bereitgestellt werden
- Verschiedene Passivierungsverfahren wurden entwickelt und deren Wirkung auf die Farbzentren untersucht

2. Eingehende Darstellung

a. Isotopenkontrollierte Synthese

Durch speziell für dünnes Schichtwachstum und hohe Prozesskontrolle entwickelte Reaktoren wurden isotopenkontrollierte Diamantfilme mit scharfer Abgrenzung zu den darunterliegenden Schichten hergestellt. Mittels kontrollierter Zugabe von isotopenreinem $^{12}CH_4$ und CH_4 mit natürlichem Isotopenverhältnis konnten Diamantfilme mit ^{13}C-Gehalten von 1,1% bis nahezu 0,0% realisiert werden. Die Verschiebung der Diamant-Ramanlinie ermöglicht den Nachweis über Raman-Spektroskopie, wie in Abbildung 1a) für eine reine ^{12}C-Diamantschicht dargestellt. Zudem lässt sich daraus direkt die ungefähre ^{13}C-Konzentration in den Filmen bestimmen (Abbildung 1b)). Die präzise Kontrolle der Isotopenverhältnisse in Schichtstapeln ermöglicht die gezielte Einbringung von Kernspins für die Quantenregister, was durch das Sekundärionen Massenspektrometrie-Profil (SIMS-Profil) in Abbildung 1c) mit der hohen Kontrolle des Schichtwachstums demonstriert wird.

Neben der Isotopenkontrolle sind für das Projekt insbesondere Diamantmembranen von Bedeutung, da deren geringere Dicke die optische Adressierung und Auslese erleichtert. Aus Kostengründen wird für die Quantenregister nicht die vollständige Membran isotopenkontrolliert gewachsen, sondern nur die oberste Schicht. Solche Membranen wurden in Zusammenarbeit mit Diamond Materials entwickelt. Abbildung 2 zeigt die Raman-Mikroskopie einer Membran mit einer Dicke von ca. 75 µm, welche den isotopenkontrollierten Film an der Oberfläche bestätigt.

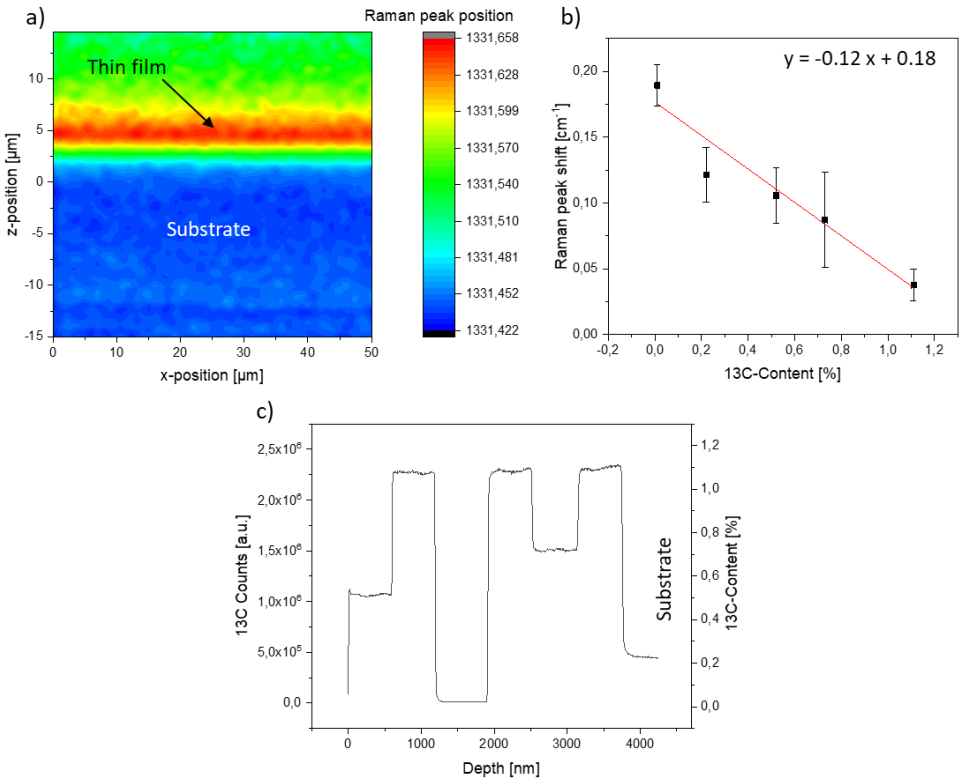

Abbildung 1 a) Tiefenschnitt per Raman Mikroskopie der einen oberflächennahen isotopenkontrollierten Diamantfilm zeigt. b) Verschiebung der Diamant Ramanlinie im Verhältnis zum ^{13}C-Gehalt. c) Sekundärionen Massenspektrometrie eines Schichtstapels mit Schichten mit unterschiedlichem ^{13}C-Gehalt.

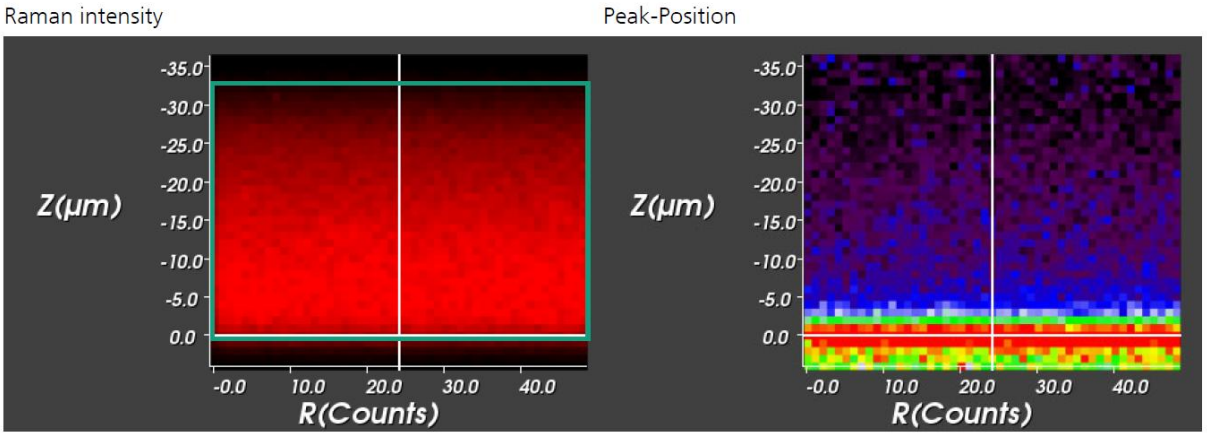

Abbildung 2 Raman Mikroskopie an Diamantmembran mit isotopenreiner Schicht. (links) Intensität des Raman Peaks zeigt eine optische Dicke von ca. 32 µm (mal 2.4 erhält man dadurch ca. 75 µm). (rechts) Peak Positionsmapping zeigt die Verschiebung der Ramanlinie durch die Isotopenanreicherung.

Ausgehend von der Prozessoptimierung wurden isotopenkontrollierte Dünnschichten mit einer Dicke von circa 1 µm hergestellt, in die Stickstoff implantiert wurde (UUlm). Die ^{13}C-Isotopenkonzentration wurde dabei zwischen 0,0% und 1,1% variiert. Die durch die Implantation erzeugten NV-Zentren werden in nachfolgenden Experimenten genutzt, um den Isotopengehalt in den Schichten mit erhöhter Genauigkeit zu bestimmen.

Dazu wird die Elektronenspin-Echo-Hüllkurvenmodulation (Electron Spin Echo Envelope Modulation, ESEEM) eingesetzt, welche durch die ^{13}C-Kernspins hervorgerufen wird. Diese führt zu charakteristischen Modulationen im exponentiellen Zerfall, beispielsweise in der Hahn-Echo-Pulssequenz oder in komplexeren Entkopplungssequenzen, wie in Abbildung 3 dargestellt. Die Modulationstiefe und -position sind dabei abhängig von der Isotopenkonzentration, der verwendeten Pulssequenz sowie dem angelegten Magnetfeld. Die dargestellten Verläufe wurden mittels einer am IAF entwickelten Simulationsmethode, der pCCE (partition-Cluster-Correlation Expansion), ermittelt.

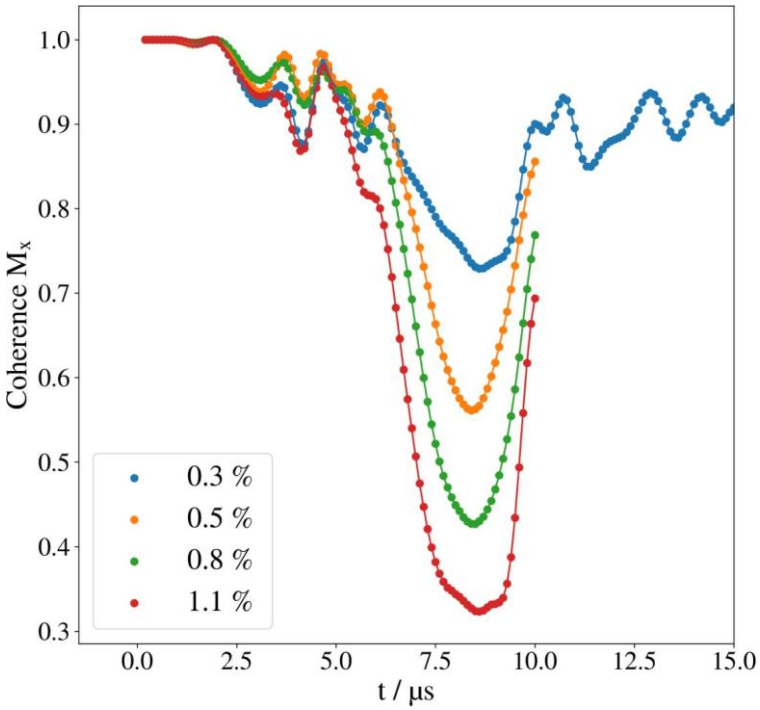

Abbildung 3 ESEEM-Modulation im Kohärenzzerfall des NV-Zentrums in Abhängigkeit der 13C-Konzentration in dessen Umgebung. Die Abbildung zeigt Simulationsergebnisse für die XY8-Pulssequenz, die mittels pCCE bestimmt wurden.

b. Erzeugung von Farbzentren durch Ionenimplantation (Si, Ge):

Die gesamte Technologiekette wurde in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern erfolgreich etabliert. Diese umfasst die Entwicklung und Durchführung von Silizium- und Germanium-Implantationen durch das IISB in vom IAF hergestellte Diamantproben, die anschließende Weiterverarbeitung mittels thermischem Annealing sowie die Charakterisierung der erzeugten Farbzentren durch Photolumineszenzmessungen (UUlm, IAF).

Tabelle 2 fasst die optimierten Implantationsparameter der untersuchten Ionenspezies zusammen, welche nun als fundierte Grundlage für weiterführende Studien dienen, beispielsweise zur Untersuchung maskierter Diamantproben oder verschiedener Passivierungskonzepte.

Tabelle 2 Übersicht der verfügbaren Ionenspezies sowie der zugehörigen einstellbaren Implantationsparameter (Energie und Dosis) für die Prozessführung.

Spezies	Implantation
Si	95 keV/10^{11} cm^{-2}
Ge	30-200 keV/10^{11} cm^{-2}
Ge, Sn, Pb	15-350 keV/5*10^{8} cm^{-2}

Vollflächige (unmaskierte) Si- und Ge-Implantationen wurden erfolgreich durchgeführt. Abbildung 4 zeigt die Photolumineszenz-Messungen der Diamantproben nach der Implantation von Si (1×10^{11} cm^{-2} bei 150 keV) bzw. Ge ($1{,}58\times10^{8}$ cm^{-2} bei 200 keV) und nachfolgendem thermischem Ausheilprozess (1200 °C für 2 h bei Si bzw. 1500 °C für 1 h bei Ge).

Die charakteristischen Emissionslinien der erzeugten SiV- und GeV-Zentren konnten eindeutig nachgewiesen werden, womit der gesamte Prozessfluss für Si- bzw. Ge-implantierte Diamanten – vorbehaltlich weiterer Detailoptimierung – erfolgreich etabliert wurde.

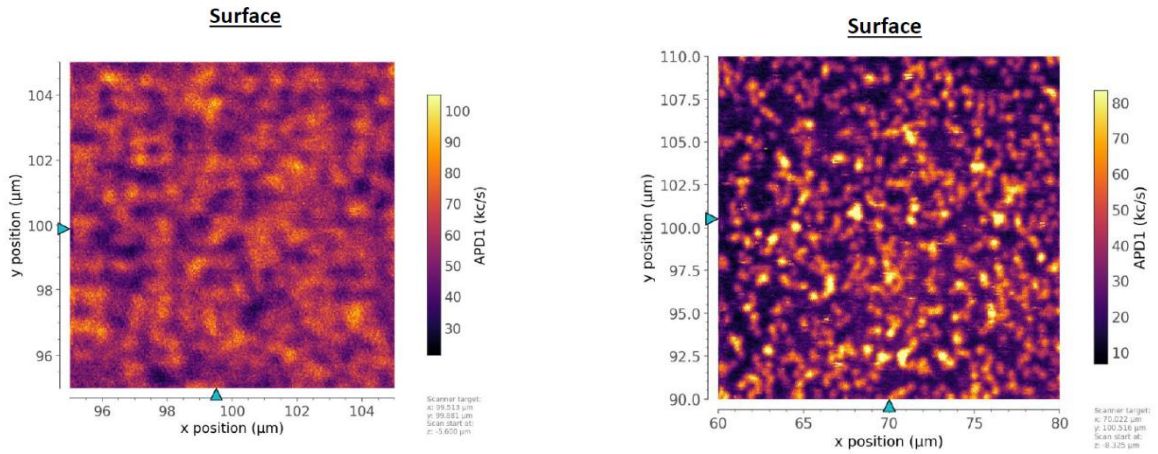

Abbildung 4 Nachweis der erzeugten Si- (links) und Ge-Farbzentren (rechts) mittels Photolumineszenzmessungen an unmaskierten Diamantproben nach der Ionenimplantation und dem anschließenden thermischen Ausheizen.

c. Implantation in gewachsene Diamantfilme

In die hergestellten isotopenkontrollierten Diamantfilme wurden durch vollflächige Implantation NV-Zentren eingebracht und charakterisiert. Die NV-Zentren dienen dabei als Sonden, um die Qualität der abgeschiedenen Schichten bei Raumtemperatur zu evaluieren.

Die eingebrachten NV-Ensembles in isotopenreinen ^{12}C-Schichten zeigten einen hohen Rabi-Kontrast sowie hohe Kohärenzzeiten, die den Erwartungen für die applizierte N-Atomdosis entsprachen, wie in Abbildung 5 dargestellt. Die Hahn-Echo-Messungen belegen zudem, dass keine Wechselwirkung mit ^{13}C stattfindet, was die Kernspinfreiheit dieser Schicht eindeutig bestätigt.

Damit wurde das im Halbzeitmeilenstein des Teilvorhabens definierte Ziel erfolgreich erreicht.

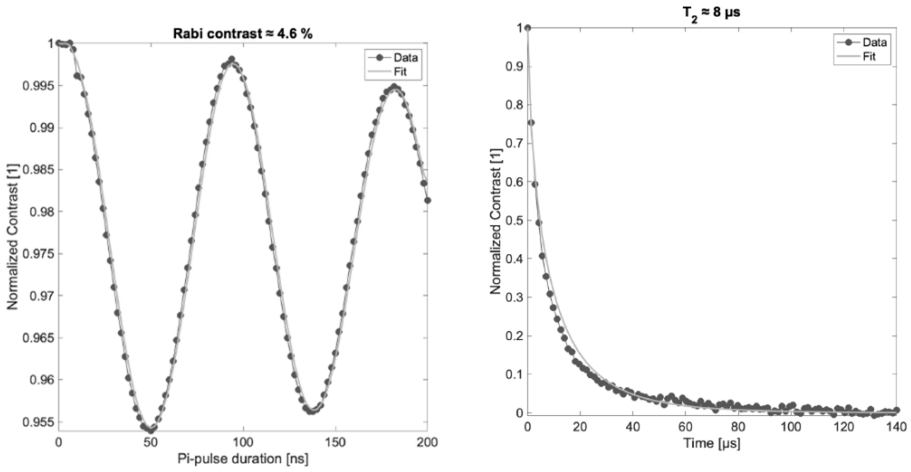

Abbildung 5 (links) Rabi Messung der implantierten NV Zentren durch gepulste ODMR und (rechts) T_2 Hahn-Echo Messung ohne sichtbares Signal von ^{13}C.

<u>Charakterisierung der isotopenreinen Schichten durch implantierte NV Zentren (Zusammenarbeit mit Nvision und UULM)</u>

Um die ^{13}C-Isotopenkonzentration in den hergestellten Schichten zerstörungsfrei zu bestimmen, wurde wie oben beschrieben Stickstoff implantiert (NVision). Die realisierten NV-Zentren wurden genutzt, um über deren Interaktion mit deren Spinumgebung Rückschlüsse auf die Isotopenkonzentration zu ermöglichen. Dazu wurde die Modulation des Kohärenzzerfalls des NVs in unterschiedlichen Pulssequenzen (Hahn.Echo, XY8, KDD) betrachtet. Hierzu wird die Tiefe der ersten Modulation herangezogen. Diese variiert mit der Isotopenkonzentration und dem Zeitpunkt der Modulation, der über das äußere magnetische Feld und die Pulssequenz eingestellt werden kann. Abbildung 6 zeigt die Tiefe der Modulation (den Kontrast) in Abhängigkeit der Messdauer bis zum Tiefpunkt der Modulation für die Schichten mit den unterschiedlichen ^{13}C-Konzentrationen. Dabei lassen sich die unterschiedlichen Konzentrationen klar unterscheiden.

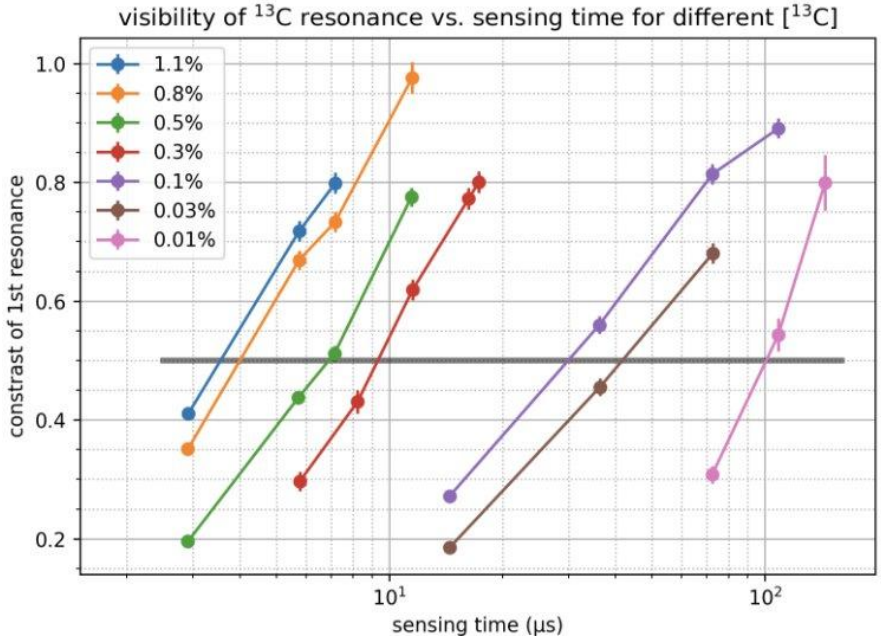

Abbildung 6 Kontrast der ESEEM-Modulation der Spinkohärenz implantierter NV-Zentruen in Abhängigkeit der Zeitpunktes zu dem er Auftritt für unterschiedliche ^{13}C-Konzentrationen. Die unterschiedlichen Datenpunkte wurden durch eine Variation des angelegten Magnetfeldes und der genutzten Pulssequenz erzielt.

Die Ergebnisse stimmen sehr gut, sowohl mit analytischen als auch numerisch ermittelten Werten überein, wie in Abbildung 7 gezeigt. Dabei wird die ermittelte Zeit bestimmt, zu der die Modulationstiefe einen Kontrastwert von 0,5 erreicht. Somit konnte eine neue, zerstörungsfreie Methode zur Ermittlung der Isotopenkonzentration in den Diamantschichten ermittelt werden und deren Anwendbarkeit gezeigt werden.

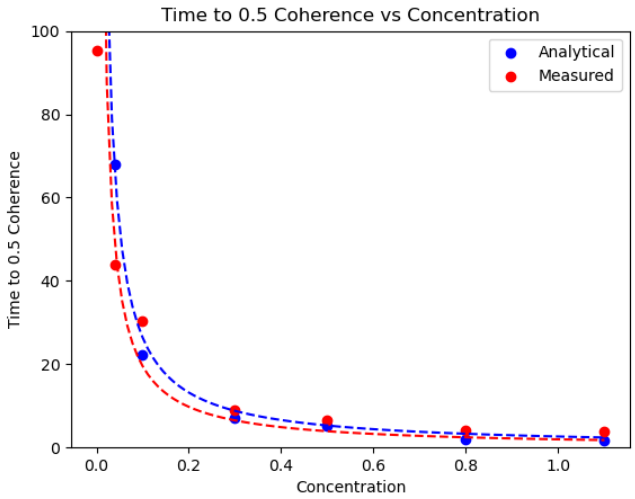

Abbildung 7 Zeitdauer, bis der Kontrast der ersten ESEEM-Modulation einen Wert von 0,5 erreicht in Abhängigkeit der ^{13}C-Konzentration. Die aus den Messwerten bestimmten Werte werden in rot und die aus den analytischen Daten bestimmten Werte werden in blau dargestellt.

d. Lokalisierte Farbzentren durch Implantation

Um Farbzentren bei der Implantation lokalisiert einzubringen, wurden maskierte Proben hergestellt. Dabei wurden die Diamanten mit einem PMMA-Lack beschichtet und mittels Elektronenstrahllithographie strukturiert. Um eine spätere Weiterverarbeitung zu Resonatorstrukturen zu ermöglichen, wurden vorab Alignment-Marker lithographisch auf die Diamantoberfläche aufgebracht, wie in Abbildung 8 dargestellt.

Die so präparierten Diamanten wurden anschließend für die Implantation von Silizium und Germanium verwendet. Bei der Silizium-Implantation kamen Dosen von 1×10^{11} cm^{-2} und 1×10^{12} cm^{-2} sowie eine Implantationsenergie von 60 keV zum Einsatz. Um eine vergleichbare Implantationstiefe zu erreichen, wurde bei der Germanium-Implantation eine Dosis von 1×10^{12} cm^{-2} bei einer Implantationsenergie von 110 keV gewählt.

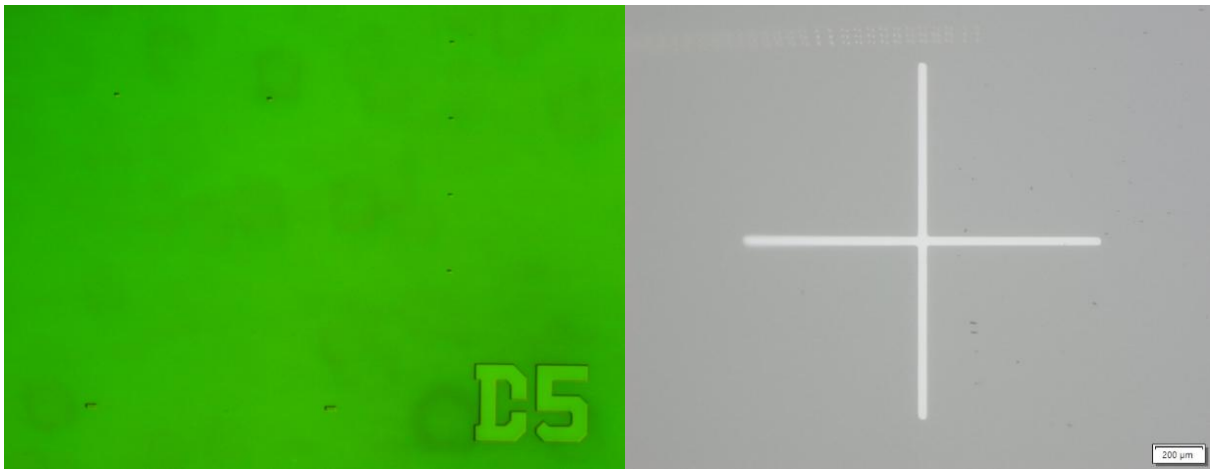

Abbildung 8 (links) Diamant mit strukturierter PMMA Maske für die Implantation. (rechts) Marker auf der Oberfläche aus Nickel.

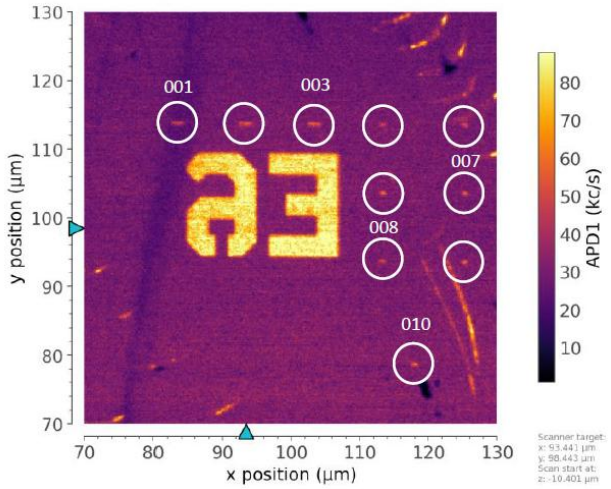

Abbildung 9 Photolumineszenzmessung der maskierten Probe nach Implantation und thermischem Ausheizen. Helle Stellen entsprechen den Implantierten SiV Zentren. Weitere Lumineszenz geringfügig durch Oberflächendefekte sichtbar.

Nach der Implantation werden durch einen thermischen Ausheilprozess die Vakanzen im Diamant mobilisiert, wodurch sie an die eingebrachten Si- oder Ge-Atome rekombinieren und die gewünschten Farbzentren bilden.

In Zusammenarbeit mit der Universität Ulm konnte demonstriert werden, dass die Maskierung erfolgreich funktionierte: Farbzentren wurden ausschließlich in den unmaskierten Bereichen

generiert, wie in Abbildung 9 dargestellt. Allerdings führte der Ausheilprozess zur Beschädigung der Nickel-Alignment-Marker, was die nachfolgende Weiterverarbeitung zu Resonatorstrukturen erschwerte.

Basierend auf dieser Erkenntnis und dem erfolgreichen Nachweis der maskierten Implantation wurde die Prozessreihenfolge optimiert: In einem neuen Durchlauf wird der thermische Ausheilprozess erst nach der vollständigen Strukturierung der Resonatoren im letzten Prozessschritt durchgeführt.

e. Verhinderung von Kristallschädigungen bei Implantation

Um Kristalldefekte zu reduzieren, kann die Implantation bei niedrigeren Energien durchgeführt werden, wodurch die Farbzentren jedoch nahe der Oberfläche eingebaut werden. Da die Oberfläche zu lokalen Verspannungen und Dekohärenz führen kann, sind tiefer liegende Farbzentren vorteilhaft.

Im Rahmen der kostenneutralen Verlängerung wurden daher erste Untersuchungen zum Überwachsen oberflächennaher Farbzentren durchgeführt. Das IISB implantierte hierzu in definierten Bereichen sowohl Stickstoff als auch Zinn mit unterschiedlichen Dosen (siehe Abbildung 10). Stickstoff dient dabei als Referenz, da NV-Zentren einfacher und bei Raumtemperatur charakterisiert werden können, während Zinn zur Bewertung des Prozesseinflusses auf Inversionszentren genutzt wird.

Die Implantationen wurden erfolgreich durchgeführt und unterschiedliche Konzentrationen von Farbzentren in den definierten Bereichen konnten nachgewiesen werden. Erste Optimierungen des Überwachsungsprozesses haben stattgefunden, jedoch steht eine detaillierte Auswertung noch aus, da in folgenden Punkten weitere Optimierungen erforderlich sind:

- Ätzraten vor Wachstumsbeginn zur Vermeidung von Farbzentrenverlusten
- Oberflächenreinigung vor dem Überwachsen
- Wachstumsgeschwindigkeit zur präzisen Kontrolle der Farbzentren-Tiefe

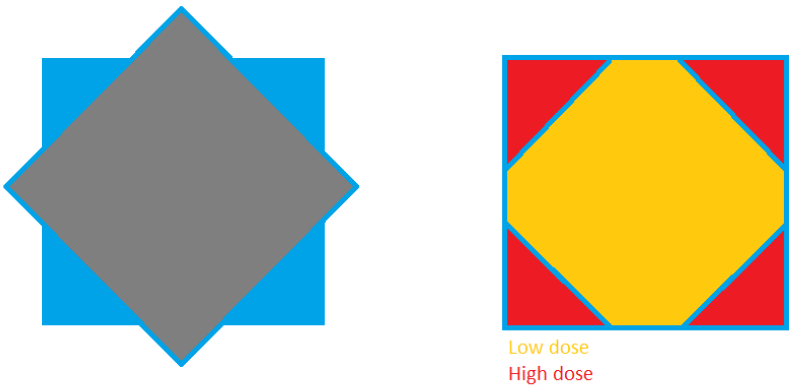

Abbildung 10 Schematische Darstellungen: (links) maskierter Diamant (blau) vor Implantation mit hoher Dosis. (rechts) Diamant nach Implantation mit Bereichen niedriger und hoher Dosis.

f. Resonatorfertigung für Quantenregister

Im Rahmen des Teilvorhabens wurden die Herstellungsprozesse für Resonatorstrukturen in Diamant systematisch weiterentwickelt und optimiert. Es wurde ein Herstellungsprozess etabliert, der die Fertigung von Strukturen mit rechteckigem Querschnitt ermöglicht, wie in Abbildung 11 dargestellt.

Die entwickelten Prozessierungsmöglichkeiten wurden während der Projektlaufzeit den Konsortialpartnern zur Verfügung gestellt, um die Fertigung von Resonatorstrukturen zu unterstützen und zu standardisieren.

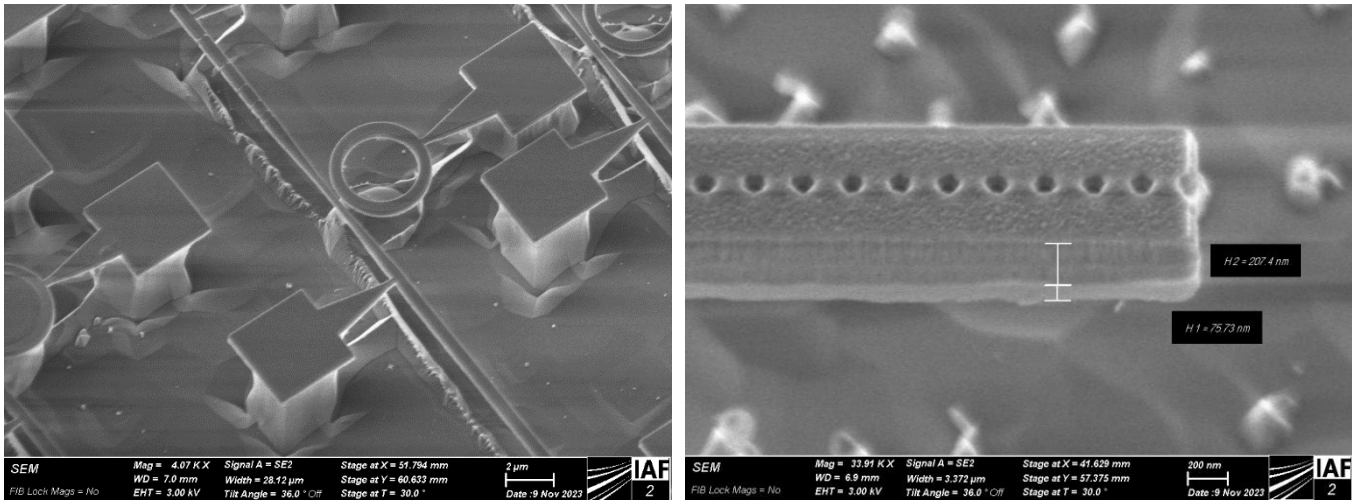

Abbildung 11 (links) Ringresonatorstrukturen und (rechts) photonische Kristallresonatoren auf Diamant hergestellt durch isotropes Ätzen.

In einem zentralen Prozessschritt wird Elektronenstrahllithographie eingesetzt, um photonisch integrierte Wellenleiterbauteile präzise auf zuvor definierte Implantationsspots auszurichten und zu strukturieren. Entscheidend ist dabei die exakte Positionierung der Lithographiemaske relativ zu den implantierten Zentren, um eine optimale Kopplung zwischen den erzeugten Defektzentren und den nachfolgend aufgebrachten nanophotonischen oder nanoelektronischen Strukturen sicherzustellen.

Mithilfe dieses Verfahrens konnten Farbzentren präzise innerhalb der gefertigten Resonatorstrukturen positioniert werden (siehe Abbildung 12). Die Kathodolumineszenzmessung zeigt die mittels maskierter Implantation erzeugten Farbzentren im Zentrum eines nanophotonischen Kristall-Resonators.

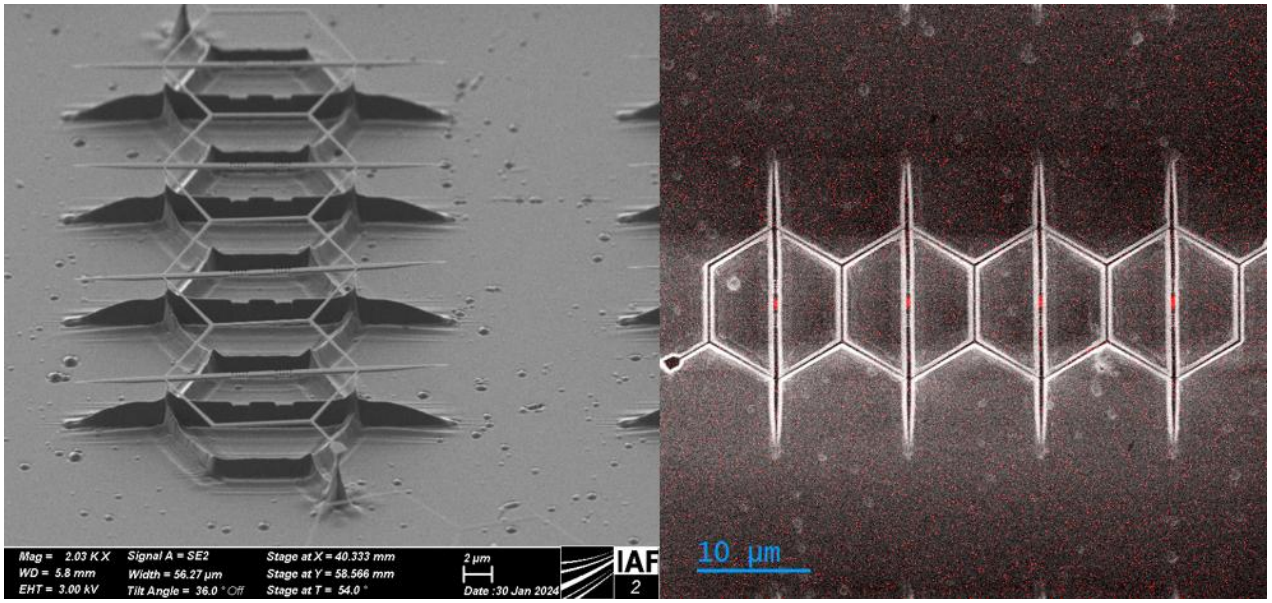

Abbildung 12 (links) REM-Abbildung von 4 linearen Wellenleitern in einer transferierbaren PIC-Struktur. (rechts) Cathodolumineszenz Abbildung der Struktur mit implantierten Farbzentrenensembles in rot, die mittig in den WL platziert sind.

g. Materialbereitstellung und -charakterisierung

Im Rahmen des Projektes wurden den Projektpartnern kontinuierlich speziell hergestellte Proben mit definierten Eigenschaften für Testanwendungen zur Verfügung gestellt. Zur Herstellung der Fabry-Pérot-Resonatoren am KIT wurden Doppelbrechungsmessungen an mehreren Diamanten durchgeführt, um Proben mit möglichst geringer Verspannung zu identifizieren. Eine exemplarische Messung ist in Abbildung 13 dargestellt.

Auf dieser Basis konnten aus ausgewählten Diamanten mittels Laserschneidverfahren und anschließender Politur gezielt 12 Diamantmembranen mit niedriger Verspannung hergestellt und dem KIT bereitgestellt werden.

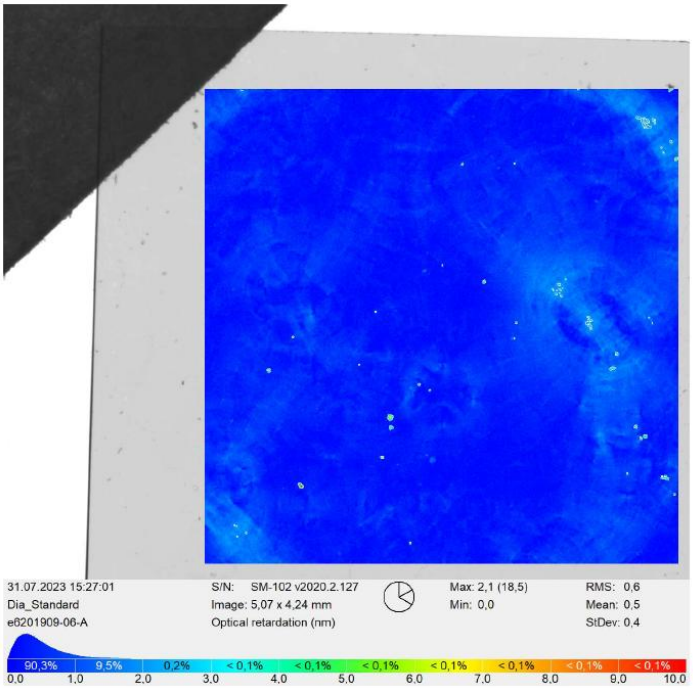

Abbildung 13 Doppelbrechungsmessung an Diamant

Außerdem wurde noch eine große Zahl weiterer Proben für Projektpartner hergestellt wie in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 Bereitgestellte Proben im Projekt

Datum	Partner	Amount	Type
24.08.22	IISB	6	Ultrapure films for Implantation tests
20.09.22	UHB	5	Ultrapure films for microstructuring
01.02.23	IISB	6	Masked ultrapure diamond films for SiV implantation
01.04.23	NVision	5	Isotopically-controlled films for characterisation
15.05.23	KIT/Almax	1	Low strain electronic grade diamond for polishing
15.06.23	UHB	5	Ultrapure films for microstructuring
05.07.23	IISB	4	Ultrapure films for surface passivation tests

25.08.23	KIT	12	Low strain electronic grade diamond membranes
17.01.24	IISB	6	Masked ultrapure diamond films for GeV implantation
18.01.24	IISB	2	Ultrapure films for surface passivation tests
18.01.24	UHB	5	Ultrapure films with improved surface finish
06.02.24	IISB	3	Ultrapure films for surface passivation tests
06.02.24	KIT	2	Doped isotopically controlled film on membrane and electronic grade substrate
13.02.24	UULM/UHB	2	Electronic grade diamonds with additional surface finish
28.03.24	NVision	5	Samples with isotopically controlled diamond films for implantation and characterisation
04.03.24	USTUTT	4	Samples with N-doped diamond layers for NV creation
26.09.24	USTUTT	4	Samples with N-doped diamond delta layers for NV creation
19.12.24	IISB	10	Samples for broad beam implantation
26.03.25	Nvision	2	Samples with isotopically controlled diamond films for implantation and characterisation
23.06.25	UHB	2	Ultrapure films with improved surface finish
		101	

h. Passivierung von Diamantoberflächen

Zur Sicherstellung einer hohen Qualität der Farbzentren sowie deren Langzeitstabilität wurden geeignete Prozess- und Charakterisierungsmethoden entwickelt. Auf Basis von Voruntersuchungen wurden drei Niedertemperaturverfahren für die Passivierung nach der Ionenimplantation ausgewählt:

• Fluorterminierung mittels Ar-Plasma
• Siliziumnitrid-Abscheidung durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)
• Aluminiumoxid-Abscheidung durch Atomlagenabscheidung (ALD)

Diese Passivierungsverfahren werden im Jahr 2024 in Langzeitstudien hinsichtlich ihrer Stabilität und ihrer Auswirkungen auf die Farbzentrenqualität bewertet. Dazu werden die passivierten Diamantoberflächen über einen Zeitraum von einem Monat gelagert und regelmäßig mittels Kontaktwinkelmessungen sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) hinsichtlich chemischer Veränderungen an der Oberfläche untersucht. Die Oberflächenrauheit wird durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt. Veränderungen der Farbzentrenqualität werden mittels Photolumineszenzmessungen analysiert.

Für diese Untersuchungen wurden insgesamt neun Diamantproben implantiert und passiviert.

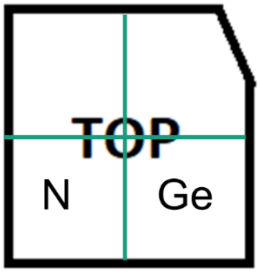

Abbildung 14 Schematische Darstellung der Diamantprobe mit den zugeordneten Bereichen für die Implantation unterschiedlicher Ionenspezies (z. B. N und Ge).

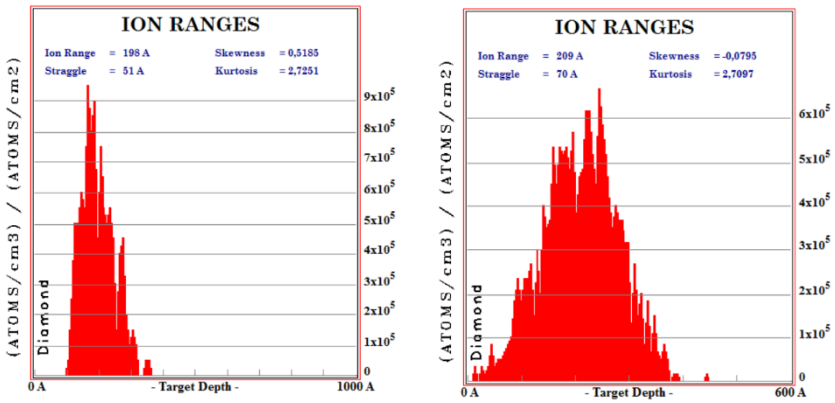

Abbildung 15 SRIM-Simulationen der Gruppe IV Ionen-Implantationstiefe von ~20nm: (links) Stickstoff mit Implantationsparametern von 15 keV und 3,1x10^8 cm^{-2} und (rechts) Germanium 45 keV und 3,1x10^8 cm^{-2}.

Bei der Ionenimplantation wurde eine Viertelblende eingesetzt, wodurch mehrere Ionenspezies auf einer Diamantprobe eingebracht werden konnten. Wie in Abbildung 14 dargestellt, wurden Germanium und Stickstoff jeweils in einem Viertelbereich der Probe implantiert. Dadurch kann der Einfluss der Passivierungsverfahren sowohl auf GeV- als auch auf NV-Farbzentren untersucht werden. Die beiden verbleibenden Viertelbereiche wurden bewusst nicht implantiert, um den Einfluss der Passivierungsbeschichtungen eigenständig bewerten und mit den implantierten Bereichen durch Photolumineszenzmessungen vergleichen zu können. Zusätzlich werden so Quervergleiche mit bereits 2023 bei NVision charakterisierten Proben innerhalb des Konsortiums ermöglicht.

Um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Farbzentrenqualität möglichst präzise untersuchen zu können, wurden die Ionenspezies in oberflächennaher Tiefe implantiert. Auf Basis von SRIM-Simulationen des Implantationsprozesses (siehe Abbildung 15) wurden die folgenden Parameter gewählt, um eine mittlere Implantationstiefe von ca. 20 nm zu erzielen:
• Stickstoff: 15 keV, 3,1×10^8 cm^{-2}
• Germanium: 45 keV, 3,1×10^8 cm^{-2}

Die Oberflächeneigenschaften der Proben wurden sowohl vor als auch nach der Implantation mittels Kontaktwinkelmessungen, Rasterkraftmikroskopie (AFM), Photolumineszenz- und XPS-Analyse charakterisiert. Nach der Implantation erfolgte ein thermisches Ausheizen, gefolgt von Photolumineszenzmessungen zum Nachweis der erzeugten NV- und GeV-Farbzentren. Anschließend wurden die Proben mit den ausgewählten Niedertemperaturverfahren passiviert. Die modifizierten Proben wurden vollständig charakterisiert.
Auf dieser Grundlage wurden die Auswirkungen der verschiedenen Passivierungsverfahren auf die Oberflächen- und Emissionseigenschaften der Farbzentren systematisch analysiert. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

Ergebnisse zur Oberflächenpassivierung und Langzeitstabilität von Farbzentren in Diamant

Im Rahmen des Projekts wurde der Einfluss unterschiedlicher Niedertemperatur-Passivierungsverfahren auf die morphologische, chemische und optische Stabilität von oberflächennahen Farbzentren (NV und GeV) in Diamant systematisch untersucht. Ziel war es, geeignete Oberflächenbehandlungen zu identifizieren, die eine langfristige Stabilisierung der optischen Eigenschaften ermöglichen und damit die Grundlage für den Einsatz in quantentechnologischen Anwendungen schaffen.

Oberflächenmorphologie

Die AFM-Untersuchungen zeigen (siehe Abbildung 16), dass alle untersuchten Passivierungsverfahren die grundsätzlich hohe Oberflächenqualität des Diamanten erhalten. Die unbehandelte Referenz weist eine sehr geringe Rauigkeit von etwa Ra ≈ 0,08 nm auf. Nach PECVD-SiN_x-Beschichtung sowie nach Ar-Plasmabehandlung bleiben die Rauigkeitswerte im Sub-Nanometer-Bereich (Ra ≈ 0,19 nm bzw. Ra ≈ 0,40 nm). Lediglich die ALD-Abscheidung von Al_2O_3 führt zu einer deutlicheren Erhöhung der Rauigkeit (Ra ≈ 1,6 nm), was auf eine nicht-homogene Anfangsnukleation des Oxids zurückgeführt wird. Ein direkter Zusammenhang zwischen Oberflächenrauigkeit und optischer Performance konnte jedoch nicht festgestellt werden.

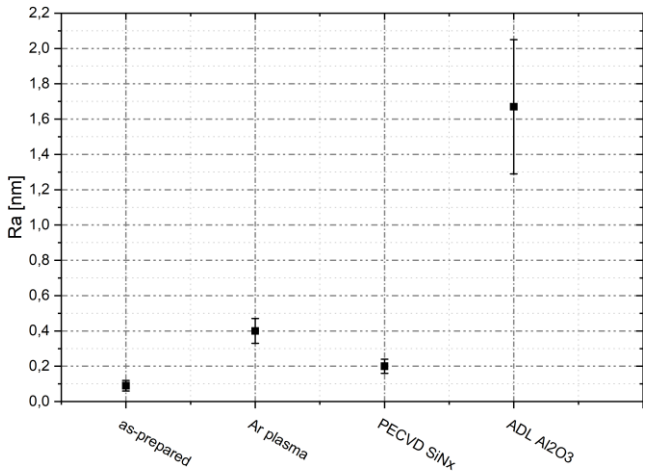

Abbildung 16 Arithmetische Mittenrauigkeit (Ra) der diamantbasierten Proben nach unterschiedlichen Passivierungsverfahren.
Die unbehandelte Referenz weist eine sehr geringe Rauigkeit auf. Ar-Plasmabehandlung und PECVD-SiN_x führen nur zu einer moderaten Erhöhung der Rauigkeit im Sub-Nanometer-Bereich, während die ALD-Al_2O_3-Beschichtung eine deutlich stärkere Rauigkeitszunahme zeigt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung aus mehreren AFM-Messungen an.

Benetzbarkeit und Alterungsverhalten

Die Kontaktwinkelmessungen über einen Zeitraum von bis zu 30 Tagen zeigen deutliche Unterschiede in der Stabilität der Oberflächenterminierung (siehe Abbildung 17). Die ALD-Al_2O_3-beschichteten Proben weisen die höchsten und zeitlich stabilsten Kontaktwinkel (>75°) auf, was auf eine chemisch robuste, hydrophobe Oberfläche hinweist. PECVD-SiN_x zeigt moderate Kontaktwinkel mit einer langsamen zeitlichen Drift. Die Ar-Plasmabehandlung führt zunächst zu stark hydrophilen Oberflächen, die sich unter Umgebungsbedingungen innerhalb von etwa zwei Wochen in Richtung eines stabilen, moderat oxidierten Zustands entwickeln. Die unbehandelte Referenz bleibt über den gesamten Zeitraum weitgehend unverändert.

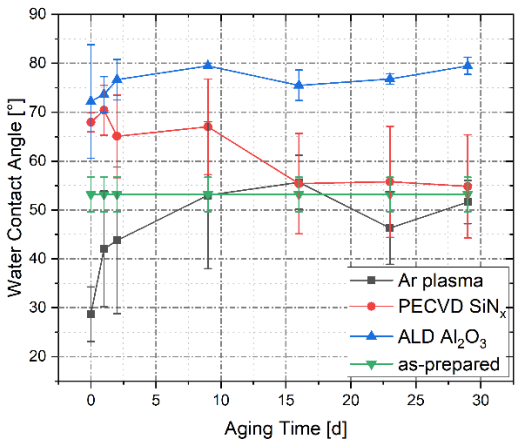

Abbildung 17 Zeitliche Entwicklung des Wasserkontaktwinkels für unterschiedliche Oberflächenmodifikationen über einen Alterungszeitraum von 30 Tagen.
ALD-Al_2O_3 zeigt die höchsten und stabilsten Kontaktwinkel, PECVD-SiN_x weist moderate zeitliche Veränderungen auf, während Ar-plasmabehandelte Oberflächen eine anfänglich hohe Hydrophilie zeigen und sich unter Umgebungsbedingungen zu einem stabilen, moderat oxidierten Zustand entwickeln.

Chemische Langzeitstabilität (XPS)

Die XPS-Analysen bestätigen, dass sich die Passivierungsverfahren deutlich in ihrer chemischen Stabilität unterscheiden. Zur Einordnung der chemischen Veränderungen dient die unbehandelte Diamantoberfläche als Referenz (Abbildung 18). Die XPS-Analyse bestätigt eine überwiegend sp^3-gebundene Kohlenstoffstruktur mit einem begrenzten Anteil oxidierter Oberflächenfunktionen, wie sie für polierte und oxidierte Diamantoberflächen typisch ist. Die zeitaufgelöste XPS-Analyse der Ar-plasmabehandelten Proben (Abbildung 19) zeigt, dass implantierte Bereiche im Vergleich zu nicht implantierten Regionen eine erhöhte chemische Reaktivität aufweisen. Insbesondere in den ersten Tagen nach der Behandlung kommt es zu einer verstärkten Sauerstoffaufnahme, bevor sich ein stabiler chemischer Zustand einstellt.

ALD-Al_2O_3 zeigt über mehr als 30 Tage praktisch keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung (Abbildung 20). Unterschiede zwischen implantierten und nicht implantierten Bereichen werden vollständig unterdrückt, was die Wirksamkeit der Oxidschicht als chemische Barriere belegt.
PECVD-SiN_x weist eine mittlere chemische Stabilität auf: Während die Schicht insgesamt stabil bleibt, zeigen implantierte Bereiche weiterhin eine erhöhte Reaktivität und eine leicht verstärkte Bildung sauerstoffhaltiger Spezies.
Die Ar-Plasmabehandlung führt zu einer zeitabhängigen Re-Oxidation der Oberfläche. Insbesondere implantierte Bereiche zeigen eine erhöhte Sauerstoffaufnahme, was auf implantationsbedingte Defekte zurückzuführen ist. Nach etwa 10–15 Tagen stellt sich jedoch ein stabiler chemischer Zustand ein.

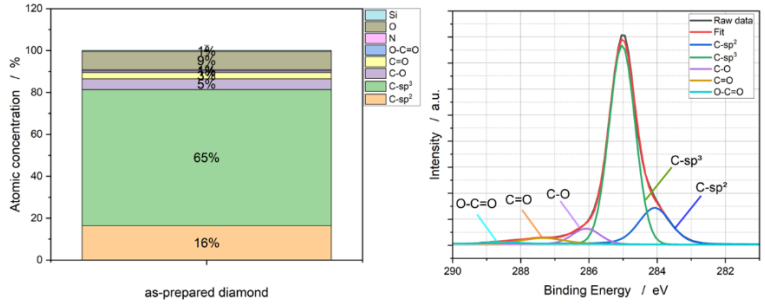

Abbildung 18 Chemische Zusammensetzung der unbehandelten Diamantoberfläche (Referenzzustand).
Links ist die atomare Zusammensetzung aus XPS-Messungen dargestellt, rechts ein repräsentativer hochauflösender C 1s-Spektralfit mit Beiträgen von sp³-, sp²-gebundenem Kohlenstoff sowie oxidierten Kohlenstoffspezies. Die Referenz dient als Ausgangsbasis für den Vergleich mit passivierten Proben.

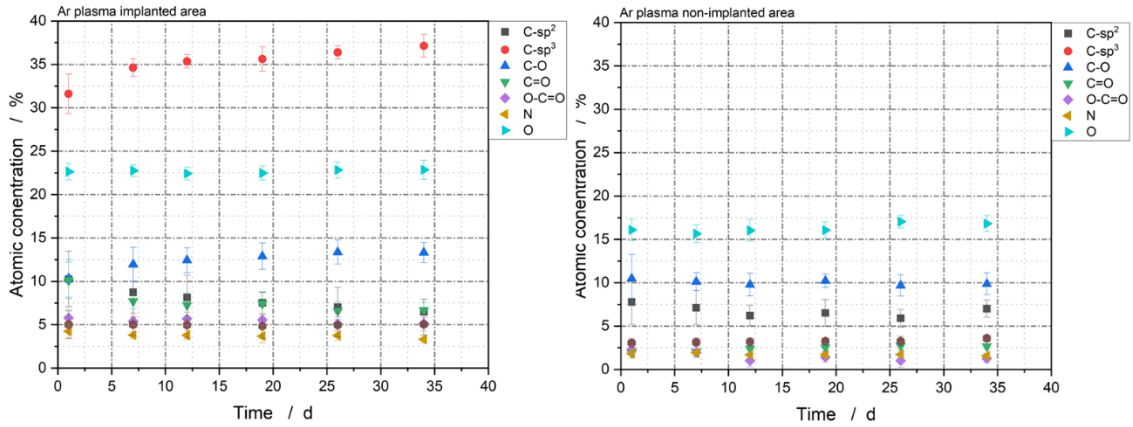

Abbildung 19 Zeitliche Entwicklung der chemischen Zusammensetzung von Ar-plasmabehandelten Diamantoberflächen für implantierte und nicht implantierte Bereiche.
Die implantierten Regionen zeigen im Vergleich zu den nicht implantierten Bereichen eine erhöhte Sauerstoffaufnahme und eine stärkere zeitliche Veränderung der oxidierten Kohlenstoffspezies, bevor sich nach etwa zwei Wochen ein stabiler Zustand einstellt.

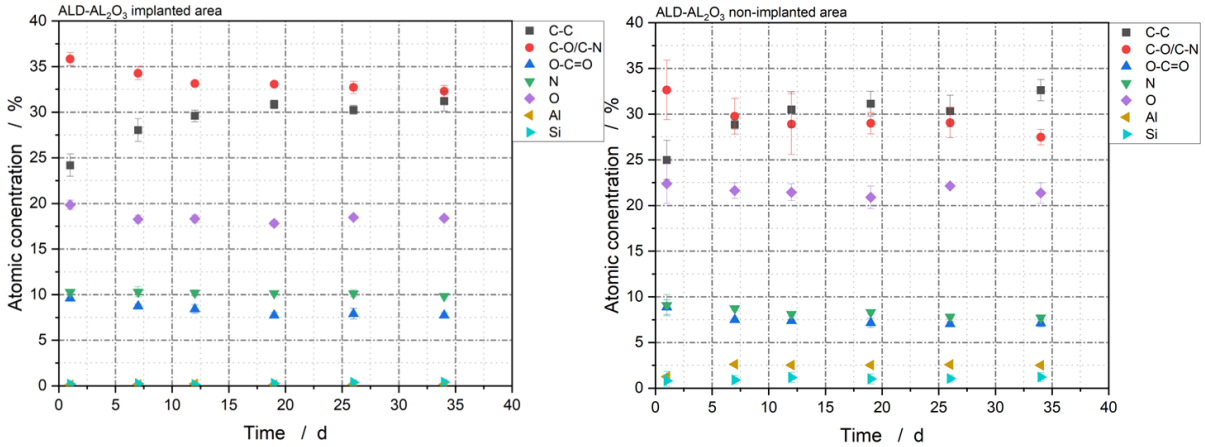

Abbildung 20 Zeitabhängige XPS-Analyse von ALD-Al_2O_3-passivierten Diamantoberflächen für implantierte und nicht implantierte Bereiche.
Über den gesamten Beobachtungszeitraum bleibt die chemische Zusammensetzung weitgehend konstant. Unterschiede zwischen implantierten und nicht implantierten Regionen werden durch die Al_2O_3-Schicht effektiv unterdrückt.

Optische Langzeitstabilität (Photolumineszenz)

Die Photolumineszenzmessungen zeigen, dass die chemische Stabilität der Oberfläche nicht direkt mit der optischen Stabilität der Farbzentren korreliert. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der langfristigen optischen Stabilität werden für die Ar-plasmabehandelten Proben erzielt (Abbildung 21). Sowohl NV- als auch GeV-Zentren bleiben über mehrere Wochen stabil, ohne systematische Abschwächung oder erhöhte Hintergrundemission.
Im Gegensatz dazu führen die dielektrischen Beschichtungen zu einer deutlichen Verschlechterung der optischen Eigenschaften. Bei ALD-Al_2O_3 wird die NV-Emission vollständig unterdrückt, während GeV-Zentren nur mit geringerem Kontrast und erhöhtem Hintergrund detektierbar sind. PECVD-SiN_x zeigt ein ähnliches Verhalten: GeV-Emission ist noch nachweisbar, NV-Emission jedoch nicht. In beiden Fällen tritt eine starke Hintergrundfluoreszenz auf, die auf nachteilige elektronische Effekte an der Grenzfläche hinweist.

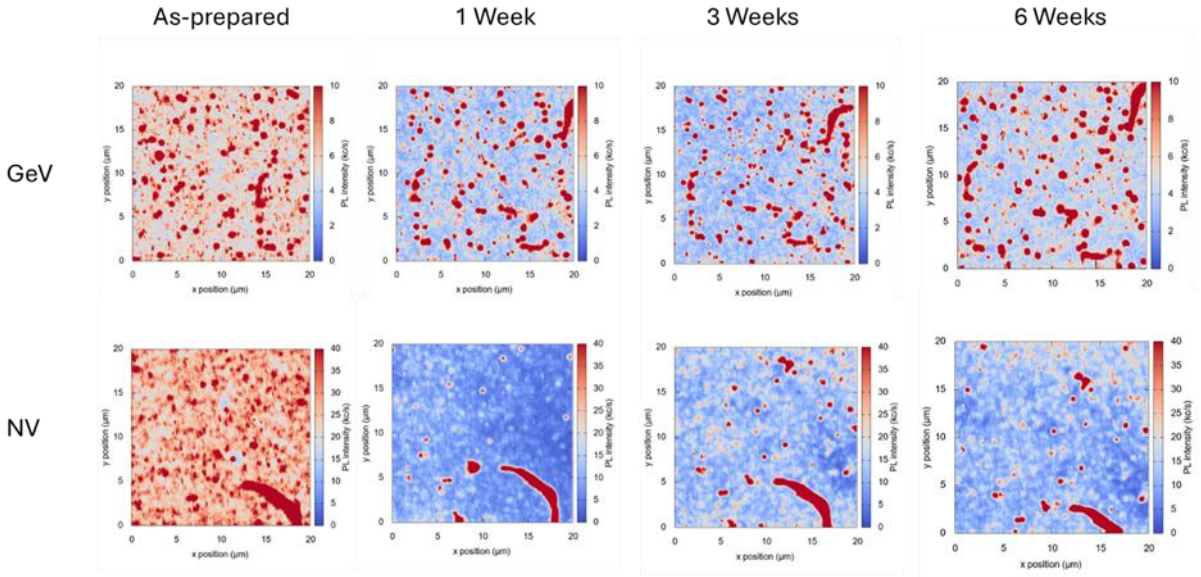

Abbildung 21 Repräsentative PL-Mappings von NV- und GeV-implantierten Bereichen nach unterschiedlichen Passivierungsverfahren.
Ar-plasmabehandelte Proben zeigen eine stabile und gut auflösbare Emission einzelner Farbzentren. Bei ALD-Al_2O_3- und PECVD-SiN_x-beschichteten Proben dominiert eine starke Hintergrundemission, wobei insbesondere die NV-Emission unterdrückt ist.

Zusammenfassende Bewertung

Die Ergebnisse zeigen, dass eine hohe chemische Stabilität der Oberfläche nicht zwangsläufig zu einer guten optischen Stabilität oberflächennaher Farbzentren führt. Während ALD-Al_2O_3 und PECVD-SiN_x die Oberfläche effektiv gegen chemische Alterung schützen, beeinträchtigen sie gleichzeitig die optische Aktivität insbesondere der NV-Zentren. Die Ar-Plasmabehandlung bietet im Rahmen dieses Projekts den besten Kompromiss zwischen ausreichender chemischer Stabilität und langfristiger Erhaltung der optischen Eigenschaften. Damit stellt sie einen vielversprechenden Ansatz für zukünftige diamantbasierte Quantentechnologien dar.

i. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Verwendung der Fördermittel

Die wichtigsten Positionen des Forschungsbedarfs wurden für die Herstellung maßgeschneiderter Diamantfilme, die gezielte Einbringung von Farbzentren mittels Implantation sowie die Fertigung von Resonatorstrukturen verwendet. Weitere Mittel flossen in die Entwicklung von Verfahren zur Passivierung von Diamantoberflächen. Darüber hinaus wurden

maßgeschneiderte Diamantproben für die Projektpartner des Konsortiums hergestellt und bereitgestellt.

Ausgangslage und technologische Herausforderungen

Zu Beginn des Projektes verfügte der Zuwendungsempfänger über keine nennenswerte Erfahrung im Bereich der isotopenkontrollierten Synthese und der gezielten Herstellung von Farbzentren der Gruppe IV (Si, Ge, Sn, Pb). Die zentrale technologische Herausforderung bestand darin, den komplexen Prozessablauf zwischen gezielter Ionenimplantation und der mikro- bis nanometerpräzisen Fertigung von Resonatorstrukturen zu beherrschen und zu einem reproduzierbaren Verfahren zu entwickeln.

Ebenso fehlte zu Projektbeginn die Expertise in der Charakterisierung von Farbzentren in isotopenkontrollierten Diamantfilmen, weshalb entsprechende Analysemethoden und Messtechniken im Projektverlauf etabliert werden mussten.

j. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Angesichts der fehlenden Vorarbeiten in den genannten Bereichen und der hohen technologischen Komplexität der zu entwickelnden Prozesse wäre der Zuwendungsempfänger ohne die Förderung nicht in der Lage gewesen, diese Entwicklungsarbeit eigenständig zu leisten. Die Zuwendung ermöglichte erst den systematischen Kompetenzaufbau und die Etablierung der erforderlichen Prozess- und Charakterisierungstechnologien.

k. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die im Projekt entwickelten Prozesse und Technologien stehen für zukünftige Forschungsvorhaben zur Verfügung und bieten hohes Potenzial für einen Transfer in industrielle Anwendungen. Die etablierten Verfahren zur Herstellung von Farbzentren und nanophotonischen Strukturen können sowohl im Bereich des Quantencomputings als auch in angrenzenden Technologiefeldern eingesetzt werden.

Die im Rahmen des Projektes erheblich ausgebauten Mikro- und Nanofabrikationsfähigkeiten sind nicht auf Quantenanwendungen beschränkt, sondern finden darüber hinaus Anwendung in anderen Bereichen der Nanophotonik, der integrierten Optik sowie der Sensorik. Dies ermöglicht eine breite Nutzung der aufgebauten Infrastruktur und Expertise.

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse wurden oder werden der Fachcommunity durch Publikationen in renommierten Fachjournalen zugänglich gemacht und können somit von anderen Forschungsgruppen aufgegriffen und weiterentwickelt werden. Dies trägt zur Beschleunigung des wissenschaftlichen Fortschritts im Gesamtfeld der Quantentechnologien bei.

l. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Positionierung von Farbzentren in photonischen Bauteilen wurde mittlerweile auch von Forschungsgruppen in den USA erfolgreich demonstriert. Die im vorliegenden Projekt entwickelte Kombination dieser Technik mit maßgeschneiderten Diamantfilmen – beispielsweise zur gezielten Kontrolle der Kernspinumgebung durch Isotopenanreicherung – stellt jedoch eine Pionierleistung dar und wurde bisher international noch nicht realisiert.

Ebenso neu ist die systematische Optimierung implantierter Farbzentren in solchen Strukturen durch nachgelagerte Prozessschritte, wie etwa die Oberflächenpassivierung zur Verbesserung der kohärenten Eigenschaften. Diese Kombination aus kontrollierter Materialzusammensetzung, präziser Positionierung und gezielter Nachbehandlung eröffnet neue Möglichkeiten für die Herstellung hochperformanter Quantenbauelemente und hebt die im Projekt erzielten Ergebnisse deutlich vom aktuellen Stand der Technik ab.

m. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Folgende Ergebnisse wurden bereits in Fachjournalen veröffentlicht:

Fabrication of Nitrogen Vacancy Center-Doped Free-Standing Diamond Photonic Devices via Faraday Cage-Angled Etching, Phys. Status Solidi A 2023, 2300433.
Placement of Nitrogen-Vacancy-Centers in Diamond Through Chemical Vapor Deposition Growth Techniques, Phys. Status Solidi A 2025, 10.1002/pssa.202500730.

Geplant sind noch zwei Veröffentlichungen:

Long-Term Study of Various Passivated Diamond Surfaces: Stability, Performance, and Environmental Durability
Characterization of the nuclear spin environment of NV centers in isotope-enriched diamond