# Sachbericht

**zum Wissenschaftlichen Vorprojekt** Epitaktische Nitrid-Leuchtdioden für hochintegrierte NV-basierte Quantensensorik (epiNV)

**Zuwendungsempfänger:** Technische Universität München

**Förderkennzeichen:** 13N15702

**Laufzeit des Vorhabens:** 1.4.2021 bis 30.6.2025

**Projektleiter:** Prof. Dr. Martin S. Brandt
Walter Schottky Institut, Technische Universität München
Am Coulombwall 4, 85748 Garching
Tel.: 089 289 12758
Fax: 089 289 12737
brandt@wsi.tum.de

## Teil I: Kurzbericht

Farbzentren in Halbleitern bzw. Isolatoren sind von hohem Interesse für eine ganze Reihe von Quantenanwendungen. Das Paradebeispiel ist der negativ geladene Stickstoff-Leerstellen-Komplex in Diamant, das sog. NV-Zentrum. Es wird bereits u.a. zur Messung von Magnetfeldern, von Strömen, von elektrischen Feldern, von Druck und von Temperaturen eingesetzt. Viele dieser Messungen erlauben eine Bildgebung, mit Auflösungen bis in den Bereich einzelner Nanometer. Jedoch muss für solche Experimente ein nicht geringer apparativer Aufwand getrieben werden: Die NV-Zentren müssen optisch angeregt werden, wozu im Allgemeinen ein externer Laser mit einer Abbildungsoptik benötigt wird, die häufig ein Mikroskop-Objektiv beinhaltet. Der Spinzustand der NV-Zentren (und damit die eigentlich interessierende Messgröße) wird ebenfalls optisch ausgelesen durch Photodetektoren wie eine Lawinendurchbruchdiode oder eine Kamera. Problematisch für eine Anwendung dieser Quantentechnologie außerhalb des wissenschaftlichen Labors ist, dass diese optischen Aufbauten groß sind und Komponenten enthalten, die justiert werden müssen. Es gibt diverse Versuche, die Aufbauten zu vereinfachen und insbesondere zu verkleinern. Ein in diesem Zusammenhang sehr vielversprechender Zugang ist das u.a. durch die Antragsteller demonstrierte elektrische Auslesen der NV-Zentren. Damit entfällt das optische Auslesen und dadurch bereits die Hälfte des oben beschriebenen Aufbaus zugunsten einer einfachen Strommessung. Jedoch ist auch für diese Detektionsmethode eine optische Anregung nötig.

Dieses Wissenschaftliche Vorprojekt hatte zwei Hauptziele:

(i) Mittels sog. Epitaxiemethoden lassen sich auf Diamantsubstraten direkt Nanostrukturen der Gruppe III-Nitride wie GaN und InGan herstellen. Es sollte daher untersucht werden, inwieweit komplette GaN/InGaN-Heterostrukturen, wie sie in kommerziellen blauen oder grünen Leuchtdioden bzw. Lasern vorhanden sind, direkt auf Diamant hergestellt werden können. Damit könnte direkt auf dem Diamantsensor „monolithisch“ die oben beschriebene optische Anregung erzeugt werden, ein komplizierter und raumgreifender optischer Aufbau würde vermieden, eine Justage wäre nicht notwendig.

(ii) Das elektrische Auslesen fußt auf einer spinabhängigen Ionisation der NV-Zentren. Während die grundlegende Physik dieses Verfahren zu Beginn des Projektes bekannt war, war noch unbekannt, wie das Verfahren am besten umgesetzt wird im Hinblick zum Beispiel auf elektrische Kontakte, das zu verwendende Diamantmaterial und die Wellenlänge der Beleuchtung. Diese Parameter sollten optimiert werden.

Stehende Core-Shell GaN/InGaN-Nanodraht-Heterostrukturen wurden vom Projekt erfolgreich umgesetzt. Dabei konnten unterschiedliche Dicken der InGaN-Schicht realisiert werden, im Sinne von Doppel-Heterostrukturen bzw. Quantum Wells. Die Nanodrähte zeigten Photolumineszenz bis hinunter zu 3,0 eV Photonenenergie. Da Kontakte an stehende Nanodrähte schwer zu realisieren sind, wurden entsprechende „liegende“ Nanofins mit GaN/InGaN-Heterostrukturen gewachsen, mit ähnlicher charakteristischer Photolumineszenz. Trotz intensiver Bemühungen war es jedoch im Rahmen des Projektes nicht möglich, eine p-Typ-Dotierung dieser Nanostrukturen zu erreichen, wahrscheinlich wegen einer Segregation des Mg-Dotanden an die Oberfläche. Eine Elektrolumineszenz von epitaktisch auf Diamant gewachsenen Nanodraht-Leuchtdioden konnte daher im Rahmen des Projekts nicht erreicht werden.

Erfolgreich war hingegen die Optimierung des elektrischen Auslesens. So wurden Kontakte aus Ti/Pt/Au als gut geeignet identifiziert, um sog. Metall-Halbleiter-Metall-Photoleiter zu erzeugen. Diamant, der aus der Gasphase abgeschieden wurde und mit etwa 0,2 ppm Stickstoff dotiert ist, zeigte die höchsten Photoströme und die höchsten Kontraste und ist damit nach heutiger Sicht das bevorzugte Material, um den eigentlichen Sensor auf der Basis eines elektrischen Auslesens von NV-Zentren umzusetzen. Schließlich wurde gezeigt, dass elektrisches Auslesen den höchsten Kontrast unter Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 575 nm erreicht. Dies entspricht dem Null-Phononen-Übergang des NV-Zentrums in seinem neutralen Ladungszustand, der ratenbegrenzend zu sein scheint.

Das Wisssenschaftliche Vorprojekt hat somit wesentliche weitere Schritte hin zu einem möglichen Wechsel der bevorzugten Auslesemethode von Sensoren auf der Basis von NV-Zentren getan. Nur ein elektrisches Auslesen mit hoher Bandbreite und der quantitative Nachweis der mit elektrischem Auslesen zu erreichenden Empfindlichkeit fehlen noch. Da eine effiziente Elektrolumineszenz bei 575 nm im Materialsystem der Gruppe III-Nitride nicht erreicht werden kann, hat das wissenschaftliche Vorprojekt zudem gezeigt, dass andere Wege zu einer Integration der optischen Anregung beschritten werden müssen.

# Sachbericht

**zum Wissenschaftlichen Vorprojekt** Epitaktische Nitrid-Leuchtdioden für hochintegrierte NV-basierte Quantensensorik (epiNV)

**Zuwendungsempfänger:** Technische Universität München

**Förderkennzeichen:** 13N15702

**Laufzeit des Vorhabens:** 1.4.2021 bis 30.6.2025

**Projektleiter:** Prof. Dr. Martin S. Brandt
Walter Schottky Institut, Technische Universität München
Am Coulombwall 4, 85748 Garching
Tel.: 089 289 12758
Fax: 089 289 12737
brandt@wsi.tum.de

## Teil II: Eingehende Darstellung

### Entwicklung von Nanodraht-LEDs auf Diamant (AP1)

Erstes Hauptziel dieses Projekts war die Entwicklung von integrierten Lichtquellen für das Auslesen von Stickstoff-Leerstellen-Komplexen (NV-Zentren) in Diamant. Dazu sollten epitaktische Leuchtdioden aus GaN/InGaN-Doppelheterostrukturen mittels Molekularstrahlepitaxie auf Diamantsubstraten realisiert werden. Im Rahmen des Projekts haben wir dazu zwei unterschiedliche Geometrien studiert: aufrecht stehende GaN-Nanodrähte sowie liegende GaN-„Nanofins“. Letztere würden die Kontaktierung der Leuchtdioden erheblich vereinfachen und somit höchstwahrscheinlich auch die Fabrikation des angestrebten integrierten Sensors aus Diamantchip und Lichtquelle als Ganzem.

Eine großflächige Heteroepitaxie von Gruppe III-Nitriden auf Diamant lässt sich wegen der erheblichen Gitterfehlanpassung nicht erreichen. Das epitaktische Wachstum von Nanostrukturen gelingt jedoch. Dazu ist aber eine Definition der Flächen notwendig, auf denen kein Wachstum erfolgen soll. Dies erreicht man durch Aufbringen von Titan-Masken, die selber mittels Elektronenstrahllithographie strukturiert werden. Nach einigen erheblichen technischen Problemen mit der Titan-Aufdampfanlage, die zur Herstellung dieser sog. Selected-Area-Growth-Masken unbedingt benötigt wird, konnten verschiedene Serien stehender GaN/InGaN-Nanodraht-Heterostrukturen hergestellt werden. Abbildung 1 zeigt zunächst einen Vergleich der Morphologie dreier ausgewählter Nanodraht-Arrays, bestehend aus reinen GaN-Drähten (rot umrandet), Heterostrukturen mit einer dicken InGaN-Schicht („Core-Shell Nanowires“, blau) und Heterostrukturen mit einer dünnen InGaN-Schicht („InGaN Quantum Wells“, grün). Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) aufgenommen und zeigen die Arrays jeweils von oben (linke Abbildungen) und teils von der Seite (rechte Abbildungen). Für das Wachstum der InGaN-Schichten wurde die Substrattemperatur typischerweise um 300 °C abgesenkt. Mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) lässt sich die dabei erzielte In-Konzentration auf 10 % bestimmen. Insbesondere die Aufsicht der Quantum-Well-Drähte unten links erlaubt schön, diese In-Schicht zu sehen.

Die optischen Eigenschaften der Arrays wurden systematisch mit Messungen der Photolumineszenz (PL) bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen charakterisiert (Abb. 2). Dabei beobachten wir neben der Lumineszenz des GaN bei etwas über 3,4 eV in den Core-Shell-Proben (blau) eine breite Bande bei 3,0 eV, die den dicken InGaN-Schichten zugeordnet wird. Confinement-Effekte führen zu einer leichten Blauverscheibung der InGaN-Lumineszenz in den Quantum-Well-Proben (grün) um etwa 50 meV zu höheren Energien. Dominiert wird das PL-Spektrum dieser Proben jedoch durch ein Band bei 3,2 eV. Wir ordnen diese Lumineszenz Fehlstellen zu, vermuten, dass diese beim Wachstum der GaN-Shell entstehen und modifizierten das Wachstumsprotokoll so, dass nach der InGaN-Schicht das Wachstum zunächst gestoppt wird und dem Substrat genügend Zeit gegeben wird, um wieder die für GaN optimale Temperatur anzunehmen.

Mithilfe von Photothermischer Deflektionsspektroskopie (PDS) lässt sich komplementär auch die optische Absorption der Nanodraht-Arrays bestimmen. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung der Quantum-Well-Arrays. Neben der auch in der PL sichtbaren Bande bei 3,0 eV erkennt man eine weitere Struktur bei 2,5 eV, die wir In-reichen InGaN-Ausscheidungen zuordnen.

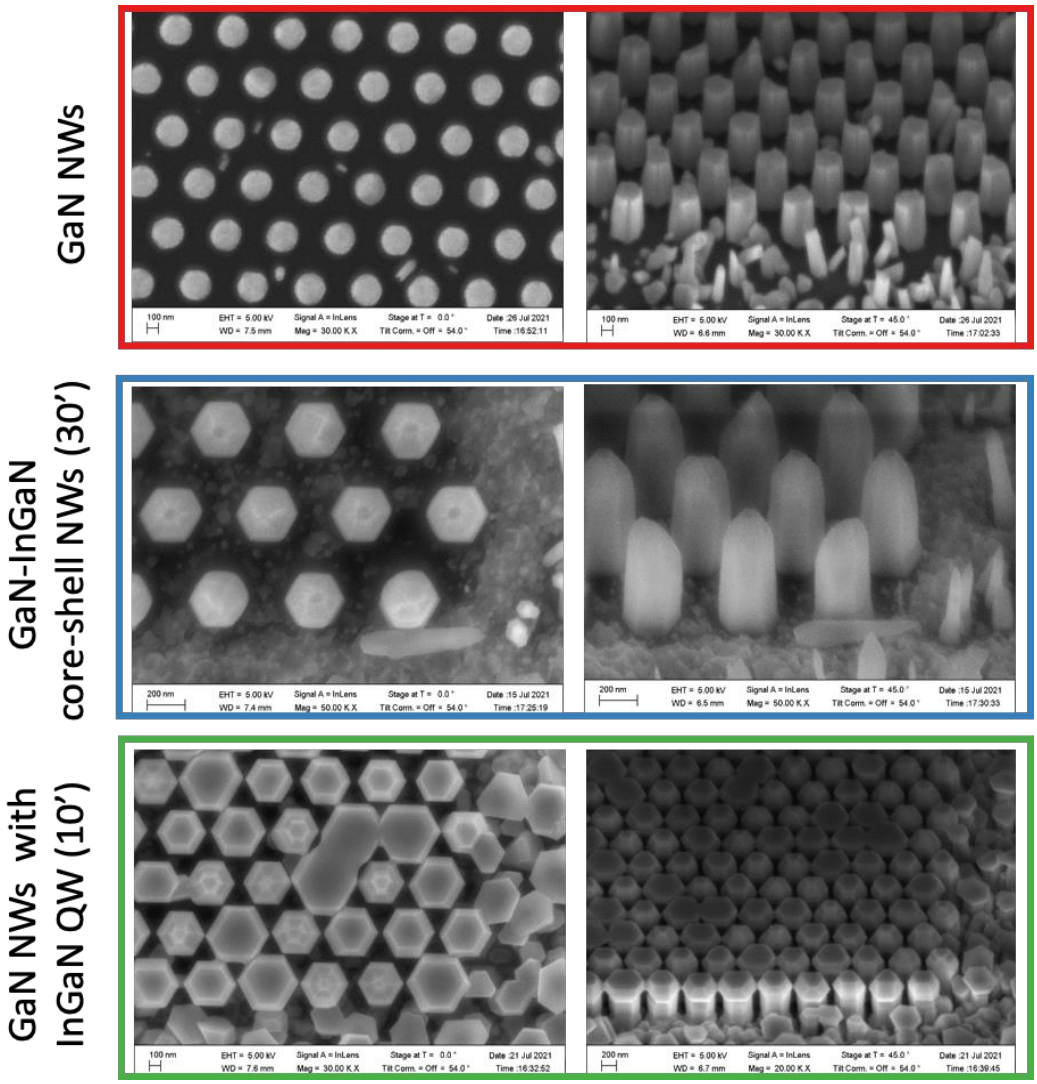


**Abbildung 1:** Vergleich der Morphologie unterschiedlicher stehender GaN/InGaN-Nanodraht-Arrays.

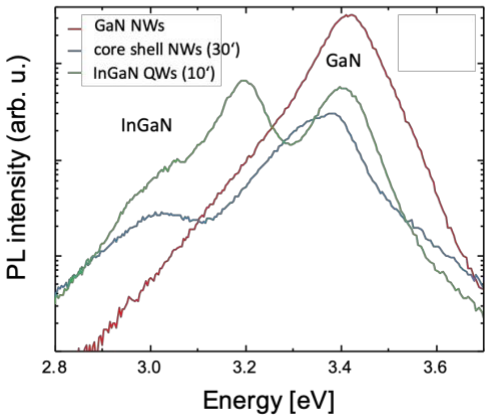


**Abbildung 2:** Vergleich der Photolumineszenz der drei Arrays aus Abb. 1.

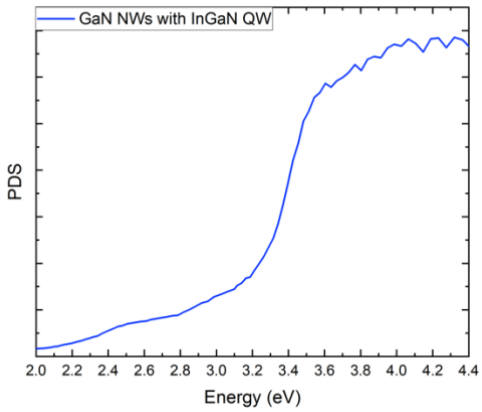


**Abbildung 3:** Optische Absorption des InGaN-Quantum-Well-Arrays.

Parallel zu diesen Arbeiten an stehenden Nanodrähten haben wir erste analoge GaN/InGaN-Nanofin-Heterostrukturen hergestellt. Abbildung 4 zeigt zunächst den Herstellungsprozess schematisch in einer Serie von Aufsichten auf ein Diamant-Substrat. Wieder unter Verwendung von Ti-Masken werden zunächst n-dotierte GaN-Fins hergestellt (schwarzen Streifen links). Dann wird die obere Hälfte des Substrats mit einer neuen Maske bedampft, die insbesondere auch die obere Hälfte der bestehenden Fins überdeckt. Auf diese Struktur wird nun die InGaN-Emitterschicht sowie der p-dotierte Kontakt aufgewachsen. Nach Entfernung der Ti-Maske werden n- und p-GaN metallisiert.

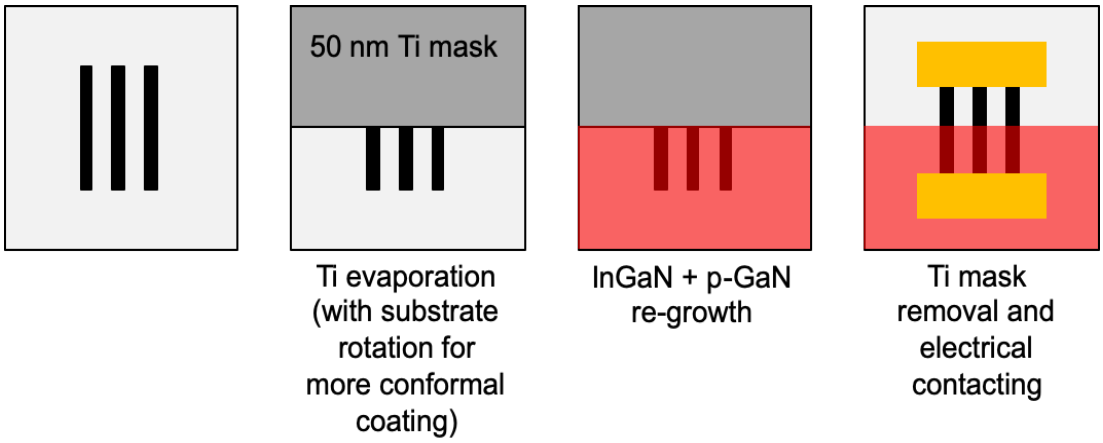


**Abbildung 4:** Schematische Schritte der Herstellung von GaN-Nanofins.

Abbildungen 5 und 6 zeigen Aufsichten auf so hergestellte Nanofin-Heterostrukturen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops bzw. eines optischen Mikroskops. Die Ti-Masken sind mit einer Dicke von 50 nm nicht dick genug, um ein Nitrid-Wachstum sicher zu unterdrücken. Daher kann es zu einem parasitären Wachstum auch im eigentlich maskierten oberen Bereich kommen, wie es in dem REM-Bild links deutlich erkennbar ist, das aber den Betrieb des Nanofins nicht stört.

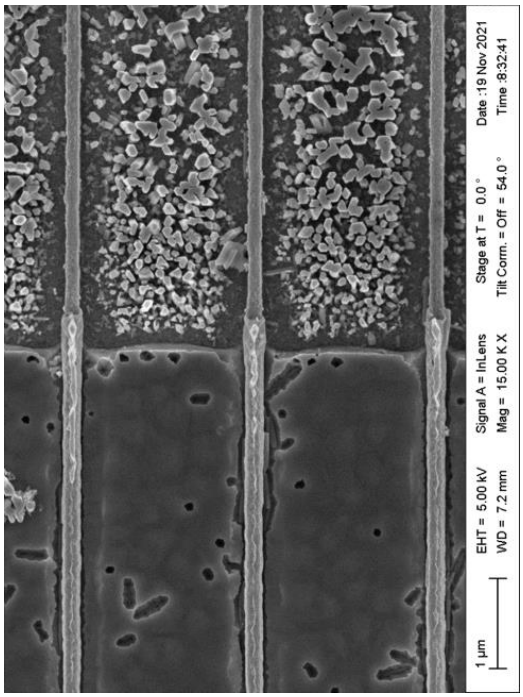


**Abbildung 5:** REM-Bild von drei parallelen GaN/InGaN-Nanofins. Die Orientierung entspricht der in Abb. 4.

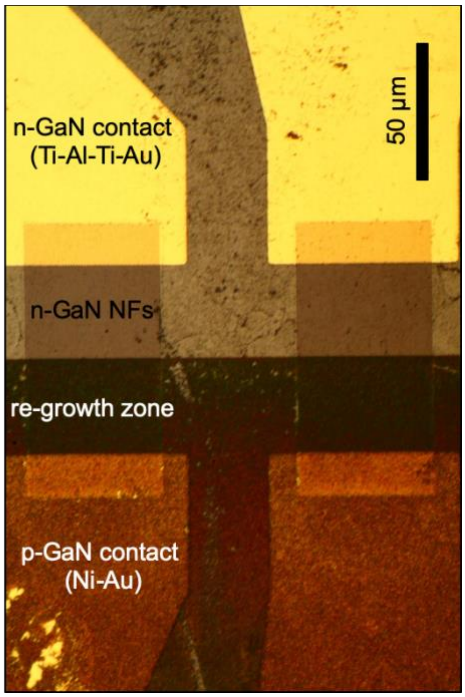


**Abbildung 6:** Optische Mikroskopieaufnahme derselben Struktur.

Die Nanofin-Teststrukturen beinhalteten nur dicke InGaN-Emitterschichten mit sehr ähnlichen nominellen In-Konzentrationen wie die entsprechenden stehenden Nanodrähte. Die Zimmertemperatur-PL-Spektren ähneln sich deshalb. Auch in den Nanofins beobachten wir eine breite PL-Bande bei etwa 3 eV, die auf die Rekombination in InGaN zurückgeht (Abb. 7).

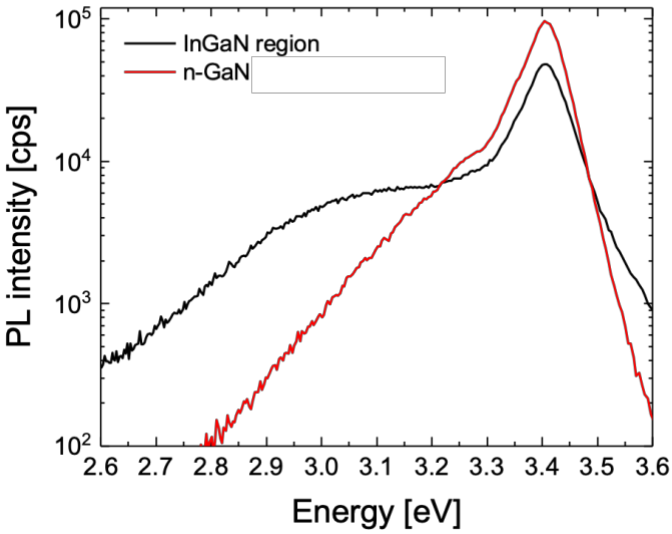


**Abbildung 7:** Photolumineszenz der GaN/InGaN-Nanofins, gemessen an unterschiedlichen Stellen der Probe.

Allerdings ist es uns trotz größter Anstrengungen nicht gelungen, die Nanofins mittels Magnesiums p-Typ zu dotieren. Die Bestimmung des Dotiertyps in eindimensionalen Nanostrukturen ist für sich genommen bereits eine Herausforderung, da ein klassisches Hall-Experiment zumindest eine zweidimensionale Nanostruktur erfordert. In eindimensionalen Strukturen möglich ist aber eine Messung der Thermokraft, deren Vorzeichen Auskunft darüber gibt, ob der Ladungstransport durch Elektronen oder

durch Löcher geschieht. Wir haben einen entsprechenden Messaufbau realisiert, in dem der notwendige Temperaturgradient durch zwei Heizwendeln erzeugt wird. Leider zeigen alle untersuchten Mg-dotierten Proben ein n-Typ-artiges Verhalten. Wir schließen daraus, dass eine p-Typ-Dotierung mit einer guten morphologischen Form der Nanostrukturen unvereinbar ist, die Mg-Dotanden scheinen an die Oberfläche zu wandern.

Im Rahmen des Wissenschaftlichen Vorprojekts konnte deshalb eine Elektroluminezenz aus Gruppe III-Nitriden, die epitaktisch auf Diamant gewachsen wurden, nicht erreicht werden.

**Optimierung der Kontaktkonfiguration (AP2)**

Zweites Hauptziel des Projektes war die Optimierung der Kombination Diamant/Kontakt für das elektrische Auslesen der NV-Zentren, der sog. elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (EDMR), insbesondere im Hinblick auf den sog. Kontrast, die relative Änderung des Photostroms in Resonanz. Wir haben festgestellt, dass

- das zur Herstellung der elektrischen Kontakte verwendete Metall,
- die Oberflächenterminierung des Diamanten,
- die Art des Diamant-Substrats (am besten beschrieben durch die Methode des Wachstums),
- die Konzentration an NV-Zentren und deren typischer Ladungszustand,
- die Konzentration an Stickstoff als Hintergrunddonator,
- das Vorhandensein anderer Defekte wie NVH oder SiV und
- die Nachbehandlung der Proben durch Bestrahlung z.B. mit Elektronen oder Heliumionen

entscheidenden Einfluss auf den Kontrast, aber auch auf den absoluten Photostrom, haben. Im Einzelnen:

Es wurden drei Typen von Metallkontakten für die Herstellung sog. Metall-Halbleiter-Metall-Photoleiter (engl. metal-semiconductor-metal, MSM) getestet: Ti/Pt/Au, reine Gold- und reine Aluminium-Kontakte. Auch mechanisch am stabilsten erwiesen sich getemperte Ti/Pt/Au-Kontakte, bei denen es durch die Temperung zur Bildung eines Titan-Karbids kommt. Fast alle damit kontaktierten Diamantsubstrate zeigten die für eine MSM-Struktur erwartete IV-Kennlinie zweier gegeneinander geschalteter Schottky-Barrieren. Kommt es zu Tunnelprozessen durch die Barrieren, ändern sich die Kennlinien erheblich. Ein solches Verhalten beobachtet man häufig bei hochdotierten Ib-Diamanten. IIa-Material, das wie unten diskutiert für die EDMR zu bevorzugen ist, zeigt jedoch durchweg die „korrekte“ Signatur sperrender Schottky Dioden.

Als sehr wichtig stellte sich heraus, dass die Oberfläche zwischen den Kontakten sauber O-terminiert ist. Wir haben dies durch Behandlung in einem Sauerstoff-Plasma sicherstellen können. Andere Terminierungen führen ggf. zu einem Kurzschluss aufgrund der Ausbildung eines leitenden Oberflächenkanals. Auch stabilisiert eine Sauerstoff-Terminierung den negativen Ladungszustand der NV-Zentren, der entscheidend für die EDMR ist.

Kommerziell erhältlich für unsere Untersuchungen waren Diamantproben, die mittels Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) oder des Hochdruck-

Hochtemperatur-Verfahrens (HPHT) hergestellt wurden. Sie unterscheiden sich deutlich im Hinblick auf die Konzentration an Stickstoff, an NV-Zentren und an anderen Defekten. CVD-Material enthält wachstumsbedingt viele Leerstellen, die als Akzeptoren wirken, HPHT-Material ist im Gegensatz dazu fast frei von diesen Defekten, kann aber Spuren von Bor-Akzeptoren beinhalten. Kommerziell erhältlich ist HPHT-Material entweder mit sehr hohen Konzentrationen an substitutionellem Stickstoff (etwa 100 ppm) oder defacto gar keinem Stickstoff. CVD-Material lässt sich hingegen leicht mittels Zugabe von $NH_3$ Stickstoff-dotieren, man erhält Proben mit Konzentrationen zwischen einigen ppm und wenigen ppb.

Abbildung 8 zeigt einen Vergleich des mit gepulster EDMR gewonnenen Kontrasts (bei Zimmertemperatur und unter Anregung mit einem grünen Laserstrahl). Man sieht sofort, dass CVD-Proben mit 0.2 ppm Stickstoff den höchsten EDMR-Kontrast zeigen. HPHT-Proben zeigen hingegen effektiv keine EDMR. Bei ihnen liegt zum einen ein sehr hoher Hintergrund-Photostrom vor, der durch optische Anregung der Stickstoff-Donatoren erzeugt wird, zum anderen haben diese Proben ohne eine Nachbehandlung keine nennenswerte Konzentration an NV-Zentren.

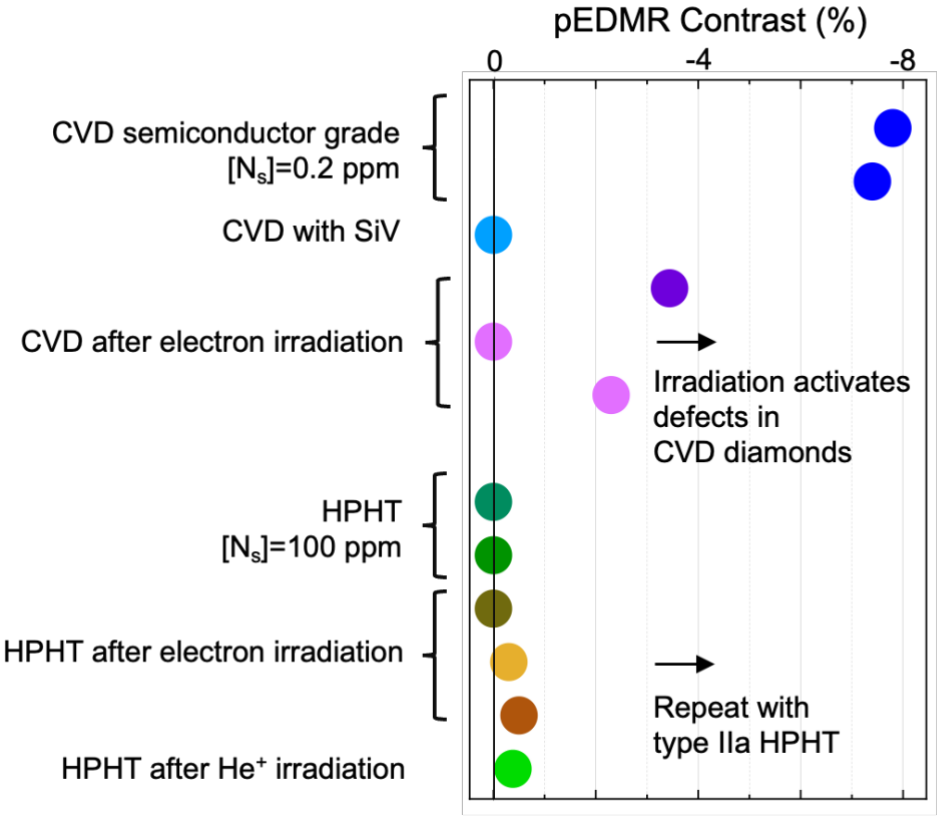


**Abbildung 8:** Vergleich des erzielten EDMR-Kontrasts der untersuchten IIa-CVD- und Ib-HPHT-Proben. Kommerziell erhältliche IIa-CVD-Diamanten ohne weitere Nachbehandlung zeigen den höchsten Kontrast.

Nachbehandlung dieser Ib-HPHT-Diamanten durch Bestrahlung mit Elektronen oder Heliumionen führt jedoch zu einem geringen Kontrast auch in der EDMR. Hier wäre es wichtig, IIa-HPHT-Ausgangsmaterial zu erhalten, das zwar Stickstoff für die Bildung von NV-Zentren bereithält, aber zu nur wenig Hintergrundphotostrom aus eben diesem Stickstoff führt.

Eine entsprechende Nachbehandlung von CVD-Material führt eher zu einer Reduktion des Kontrasts verglichen mit unbehandeltem Material direkt aus der CVD-Apparatur. Dies führen wir auf eine Aktivierung von CVD-typischen Defekten wie des NVH-Komplexes zurück, die insbesondere die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass die NV-Zentren ihren neutralen Ladungszustand einnehmen. Während solche Proben häufig für das optische Auslesen in der ODMR verwendet werden und kommerziell erhältlich sind, sind sie für EDMR zur Zeit nicht geeignet.

Auch hohe Hintergrundkonzentrationen anderer Akzeptoren wie z.B. von $SiV^-$ führen zu hauptsächlich neutralen NV-Zentren, die sich nicht für eine Beobachtung von EDMR eignen.

Abbildung 9 zeigt schließlich eine Übersicht über den für EDMR verwendeten Messaufbau. Im Zentrum sitzt ein elektronenbestrahlter HPHT-Diamant, die rote Lumineszenz der NV-Zentren ist klar erkennbar. Auf dem Diamanten ist eine Fingerstruktur aufgebracht, die zur Messung des Photostroms verwendet wird. Anschlüsse zur Messung des Photostroms sieht man unscharf im Hintergrund. Die breiten Zuleitungen rechts und links sind Mikrostreifenleiter für die Zuleitung der Mikrowelle.

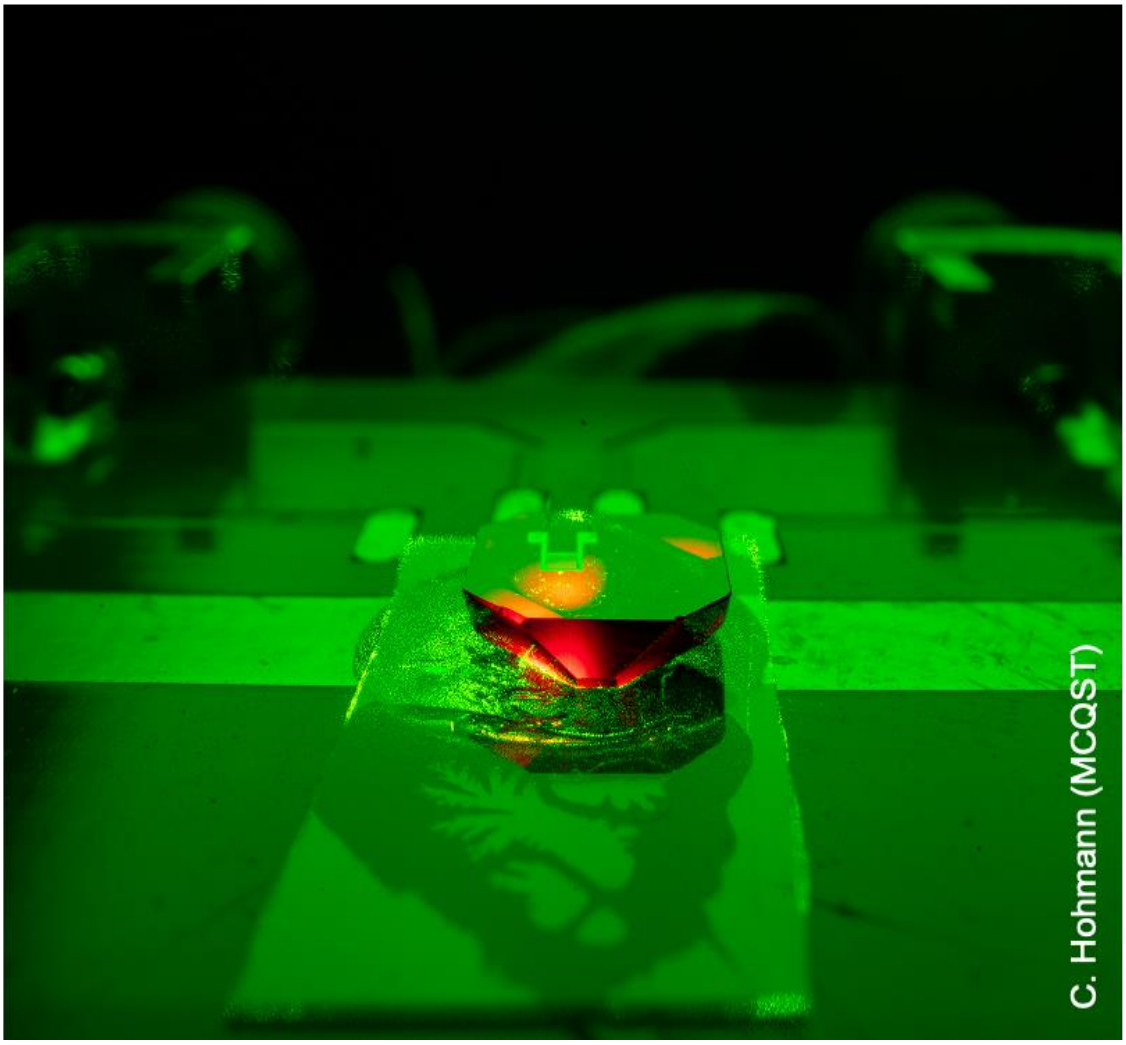


**Abbildung 9:** Aufnahme eines elektronenbestrahlten HPHT-Diamanten in einer Messapparatur für EDMR.

## Auswirkungen der Ørsted-Felder (AP3)

Dieses Arbeitspaket sollte sich insbesondere damit befassen, zu verstehen, inwieweit sich die vermutlich hohen Ströme zum Treiben der integrierten optischen Anregung auf eine Magnetfeldmessung durch den NV-basierten Sensor auswirken. Als Ursache eines Quersprechens haben wir die sog. Ørsted-Felder vermutet, die einen stromdurchflossenen Leiter umgeben. Wir hatten deshalb Simulationen vorbereitet, mit denen wir die Führung der Zuleitungen hin zu den Nanodraht LEDs optimiert hätten. Wir haben stattdessen Simulationen des in Abb. 9 gezeigten EDMR-Aufbaus ohne LED durchgeführt. Abbildung 10 zeigt die Vorhersage des Betrags des Mikrowellen-magnetfeldes in einer der gedruckten Schaltungen, die wir typischerweise für die Montage der zu untersuchenden Diamantproben verwenden und die auch die Zuleitungen für die Strommessungen und für die Beaufschlagung mit Mikrowelle bereitstellen. Die eigentliche Mikrowellenantenne hat die Form eines Drahtes und sitzt über dem zentralen Loch, dass die optische Anregung ermöglicht.

Diese Simulationen erlauben einen Vergleich mit Messungen der Mikrowellentransmission durch das Printed Circuit Board. Ein Vergleich zwischen Experiment (schwarz) und Simulation (rot) ist in Abb. 11 dargestellt. Das Simulationsergebnis stimmt gut mit den Mikrowellenmagnetfeldern überein, die wir aus den Messungen von Rabioszillationen erhalten.

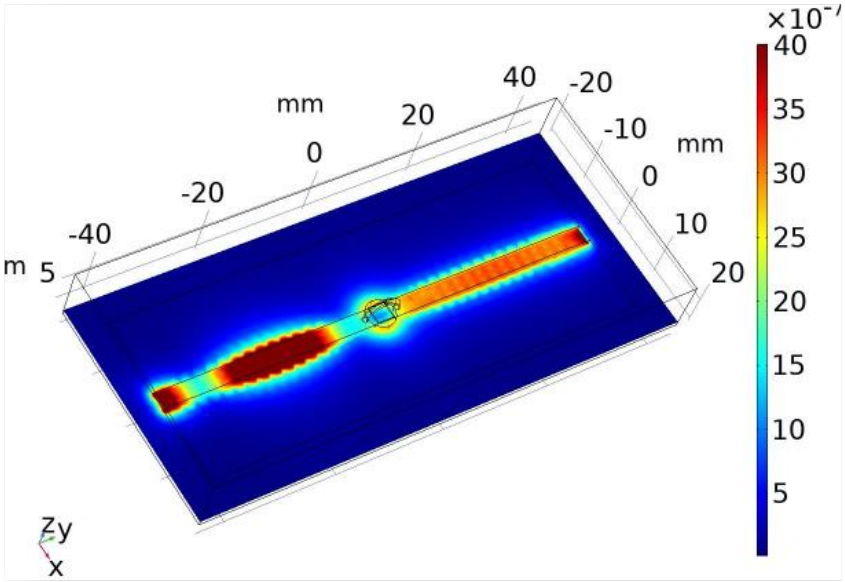


**Abbildung 10:** Simulation des Betrags des Mikrowellenmagnetfeldes eines PCB in Tesla.

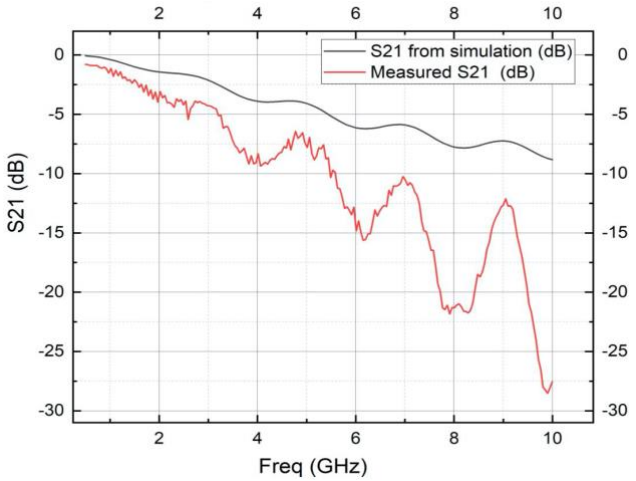


**Abbildung 11:** Vergleich der simulierten Mikrowellentransmission mit der experimentell gemessenen Transmission.

**Sensorintegration (AP4)**

Auch wenn Nanodraht-LEDs auf Diamant noch erfolgreich umgesetzt werden müssen, konnten schon einige Aspekte der Integration und der Charakterisierung des gesamten angestrebten Sensors untersucht werden. So sollte sich ein integrierter Sensor, wenn schon nicht mit einer epitaktisch gewachsenen Leuchtdiode, so doch wenigstens mit einer Lichtquelle wie z.B. einer Laserdiode betreiben lassen, die direkt auf dem Diamantchip aufgesetzt wird. Ein Proof-of-Principle wird nun kurz beschrieben.

Abbildung 12 zeigt links eine 3D-Skizze einer kommerziellen InGaN-Laserdiode in einem sog. TO-Package nach Entfernen des Deckels. Abbildung 12 zeigt auch zwei Aufsichten auf den Laser, in der Mitte in einem Bild eines optischen Mikroskops, rechts als REM-Aufnahme. Der Laser emittiert zwischen den beiden hellen Streifen im oberen Bereich des grauen Dyes (Abb. 12 rechts).

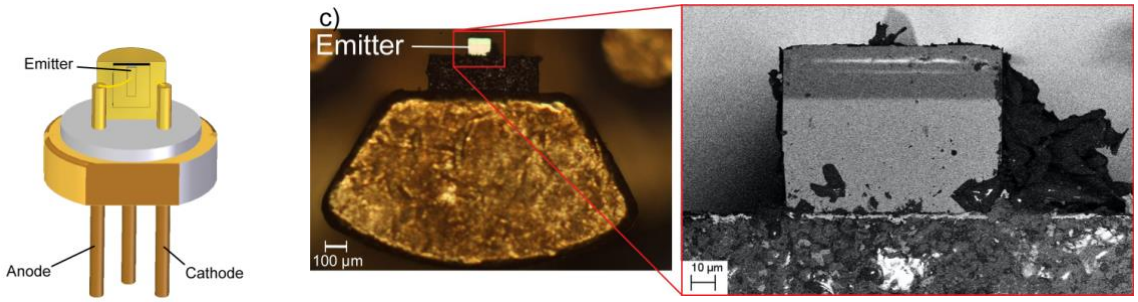


**Abbildung 12:** Skizze einer InGaN-Laserdiode in ihrem TO-Package (links), Aufsicht auf das geöffnete Package (Mitte) und REM-Aufsicht auf den Laserdye (rechts).

Wenn man diese Laserdiode direkt auf einem CVD-Diamanten mit einer Fingerstruktur platziert, wie sie in Abb. 9 gezeigt wurde, so konnten wir einen EDMR-Kontrast von etwa 1% beobachten (Dauerstrichexperimente). Jedoch bedarf eine entsprechende Integration noch weiterer Optimierung. Hohe EDMR-Kontraste beobachten wir bei optischen Anregungsleistungen im Bereich von 10 mW/$\mu$m$^2$, mit der Laserdiode oben erreicht man aber nur etwa 0,4 mW/$\mu$m$^2$. Zudem könnte die Geometrie der Fingerstruktur noch besser an die Abstrahlung der Diode angepasst werden. Dieses Experiment zeigt aber, dass eine direkte Integration von optischer Anregungsquelle und Diamantsensor möglich ist!

Integration ist aber nicht nur für die Anregung wichtig. Die elektrische Auslese passiert zur Zeit häufig im Labor nur über Transimpedanzverstärker, die über Koaxialkabel mit den Kontakten auf dem Diamantsensor verbunden sind. Diese Kabel belasten den Eingang kapazitiv, die Detektion wird langsam. Man kann dann zwar immer noch z.B. mit kurzen Laserpulsen arbeiten, die Stromantwort auf einen einzelnen Puls aber nicht mehr separat beobachten. Das würde man aber gerne tun, um unter anderem schnelle Lock-In-Verstärkung zusammen mit Phase Cycling durchzuführen und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des elektrischen Auslesens zu verbessern. Wir haben erste Integrationen eines kommerziellen Transimpedanzverstärker-Chips mit unseren CVD-Diamanten durchgeführt Zeitauflösungen von besser als 100 Hz erreichen können. Entwicklungen auch in dieser Richtung sollten unbedingt durchgeführt werden, um das komplette Potential des elektrischen Auslesens in der EDMR im Gegensatz zum optischen Gegenstück in der ODMR bestimmen zu können und der Industrie eine fundierte Empfehlung geben zu können, welche Methode sie weiter verwenden sollte.

**Sensorcharakterisierung und -optimierung (AP5)**

Im Bereich der Charakterisierung und Optimierung des elektrischen Auslesens wurde der Schwerpunkt der Arbeiten auf die Beantwortung der Frage gelegt, bei welcher Wellenlänge die EDMR am besten optisch getrieben wird. Abbildung 13 gibt einen Überblick über die im Ganzen vier Übergänge im NV-Zentrum, die am elektrischen Auslesen beteiligt sind: (i) die Anregung des $NV^-$ in seinen angeregten Zustand (in dem dann das spinabhängige Intersystemcrossing stattfindet), die Ionisation des $NV^{-*}$ zu $NV^0$, verbunden mit der Anregung des Elektrons in das Leitungsband, die Anregung des $NV^0$ in seinen angeregten Zustand und schließlich die Wiederbeladung des $NV^{0*}$ mit einem Elektron, das aus dem Valenzband angehoben wird. Die beiden Anregungen des $NV^-$ bzw. des $NV^0$ in ihre jeweiligen angeregten Zustände haben charakteristische Null-Phononen-Linien bei 637 bzw. 575 nm. Jeder dieser vier Übergänge hat seine eigene charakteristische Energie und könnte selektiv getrieben werden. Obwohl solche Experimente langfristig ebenfalls von hohem Interesse wären, haben wir zunächst systematisch untersucht, mit welcher Wellenlänge alle vier Prozesse zusammen am besten getrieben werden.

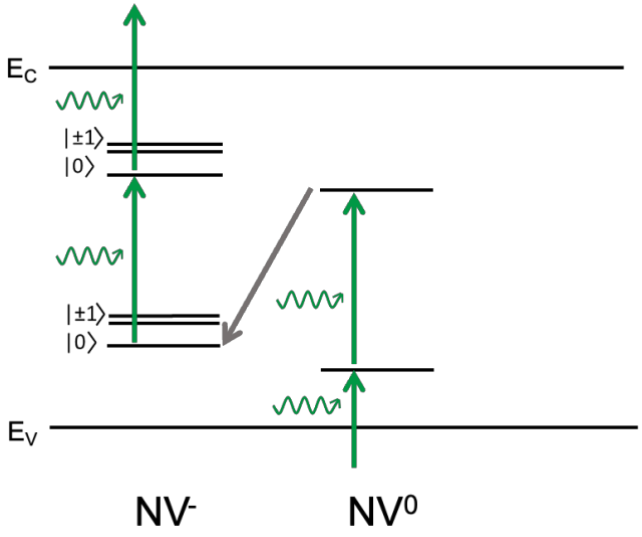


**Abbildung 13:** Übergänge im NV-Zentrum, die in der EDMR getrieben werden müssen.

Wir haben dazu Dauerstrich- oder continous wave-Experimente (cwEDMR bzw. cwODMR) durchgeführt, bei denen die Proben mit einem Dauerstrich-Laser variabler Wellenlänge bestrahlt wurden und die EDMR bzw. ODMR ebenfalls im Dauerstrichmodus gemessen wurde. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, an einer Vielzahl von Proben zeigt Abb. 14.

Die untersuchten Proben umfassen mehrere einzelnen NV-Zentren mit der Bezeichnung NV1, NV2 und NV3, zwei IIa-Standardproben aus CVD-Material, die eine NV-Konzentration von etwa 1 ppb haben (sparse ensembles sE1 and sE2) sowie eine Ib-Probe aus HPHT-Material, die mit Elektronen bestrahlt wurde und eine NV-Konzentration von etwa 4 ppm hat (dense ensemble dE). Einzelne NV-Zentren sind für Anwendungen z.B. in der Quantenkommunikation wichtig, während bestrahlte HPHT-Proben häufig für Quantensenorik verwendet werden. Die IIa-CVD-Proben sind hingegen interessant, weil sie wie oben an gepulsten Experimenten gezeigt, den höchsten elektrischen Spinkontrast zeigen.

Abbildung 14a vergleicht zunächst die Effizienz, mit der an einzelnen NV-Zentren Photolumineszenz bzw. Photostrom angeregt werden kann. Bereits in diesen Spektren

sieht man scharfe Maxima bei 575 nm, die die Bedeutung der Anregung des $NV^0$ bei dieser Wellenlänge deutlich machen. Abbildung 14b vergleicht dann den ODMR-Kontrast, der in den drei Probentypen gemessen wird. Wir finden jeweils ein globales ODMR-Maximum um 540 nm und ein scharfes lokales Minimum bei 575 nm. Jenseits von 575 nm findet man für einzelne NV-Zentren und in den Proben mit den dünnen Ensemblen keine ODMR. In der bestrahlten HPHT-Probe findet man im Gegensatz dazu eine ODMR bis hin zur Null-Phononen-Linie des $NV^-$ bei 637 nm. Grund dahinter ist die Möglichkeit einer Wiederbeladung der $NV^0$ durch Tunnelprozesse aus benachbarten substitutionellen Stickstoff-Donatoren, die in Ib-Diamant in hoher Konzentration vorhanden sind

Abbildung 14c zeigt schließlich Spektren des maximalen EDMR-Kontrasts dieser drei Probentypen. Die bestrahlte Probe mit der hohen NV-Konzentration hat zu viele weitere Strahlungs-induzierte Defekte und zeigt weder eine nennenswerte Photoleitfähigkeit noch einen großen EDMR-Kontrast. Das globale Kontrastmaximum der EDMR ist bei 575 nm. Zu kürzeren Wellenlängen nimmt der EDMR Kontrast stark ab, insbesondere in den IIa-Ensembleproben sE. Das liegt an der bei höheren Photonenenergien zunehmenden Anregung von Photoleitung aus den Stickstoff-Donatoren. Diese Photoleitung ist nicht abhängig von der Spinphysik der NV-Zentren und reduziert als Hintergrundstrom den Kontrast, wie schon mehrmals angesprochen.

Dieses Verhalten kann man auch in der Leistungsabhängigkeit der Photoleitung sehen (Inset in Abb. 14c). Während die Erzeugung einer Photoleitung aus NV-Zentren zwei Photonen benötigt und damit quadratisch von der optischen Anregungsleistung abhängt, erfolgt die Anregung einer Photoleitung aus Donatoren durch Absorption eines einzelnen Photons. Und in der Tat beobachtet man bei kurzen Wellenlängen eine hauptsächliche lineare Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Anregungsleistung, während bei Anregung in der Nähe der Null-Phononen-Linie des $NV^0$ der Photostrom quadratisch mit der Leistung zunimmt.

Diese Messungen an den drei Anwendungs-relevanten Probentypen sind 2025 in Applied Physics Letters publiziert worden und frei verfügbar. Ein Link auf diese Veröffentlichung befindet sich im Literaturverzeichnis am Ende dieses Berichts. Für weitere Details dieser Experimente und für genauere Analysen sei auf diese Publikation verwiesen. Die spektrale Lücke in den Abbildungen ist auf die Bauweise des verwendeten Lasers zurückzuführen, der etwa zwischen 525 und 540 nicht anschwingt.

Ein zweites, lokales Maximum des EDMR-Kontrasts beobachtet man bei 521 nm. Während bei 575 nm sowohl EDMR wie ODMR ein Maximum im Kontrast zeigen, finden wir bei 521 nm zwar ein lokales Maximum, in der ODMR hingegen ein klares Minimum im Kontrast. Wir führen dieses Verhalten in Anlehnung an Beham et al. auf einen weiteren angeregten Zustand des $NV^-$ zurück, der resonant im Leitungsband liegt und die Ionisation erleichtert.

Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse analoger Experimente unter etwas anderen dynamischen Bedingungen. Das sind zum einen übliche gepulste Experimente (pEDMR und pODMR), die wir insbesondere verwenden, um Beleuchtung und magnetische Resonanz zu trennen. Zudem vergleichen wir Ergebnisse, die wir mit einem Superkontinuums-Laser erhalten haben, der nur gepulst betrieben werden kann. In beiden Fällen finden wir erneut das globale EDMR-Maximum bei der Wellenlänge von 575 nm. Die Anregung des $NV^0$-Zustandes ist also klar ratenbegrenzend, ein zukünftiger Sensor auf der Basis eines elektrischen Auslesens von NV sollte daher wenn irgend möglich mit Licht dieser Wellenlänge betrieben werden.

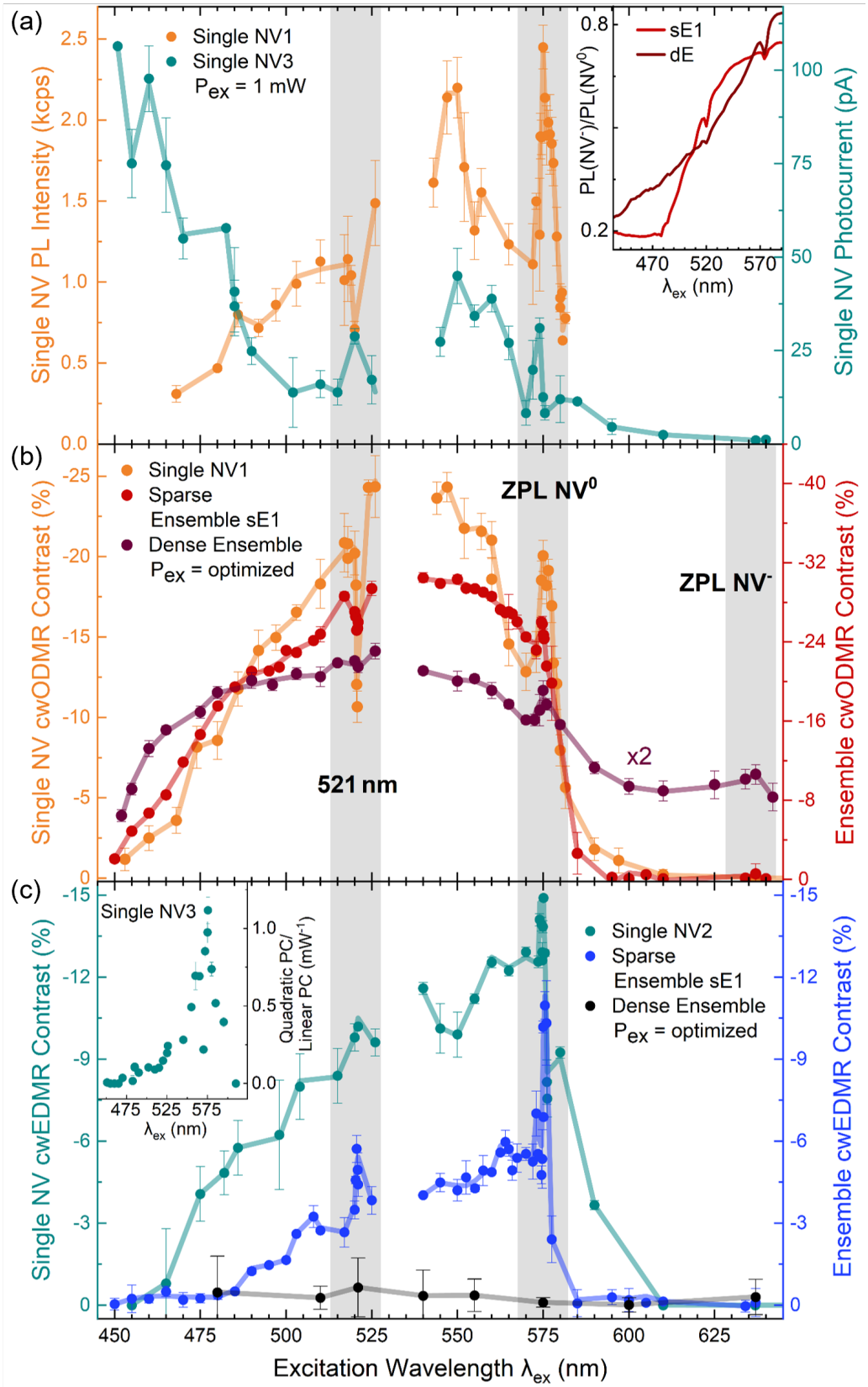


**Abbildung 14:** Abhängigkeit (a) der Effizienz der Anregung der Photolumineszenz und der Photoleitfähigkeit, (b) des ODMR-Kontrast und (c) des EDMR-Kontrast von der Anregungswellenlänge. Untersucht wurden einzelne NV-Zentren, verdünnte Ensemble in IIa-CVD-Diamanten (1 ppb NV) und ein dichtes Ensemble (4 ppm NV) in einem bestrahlten Ib-HPHT-Kristall.

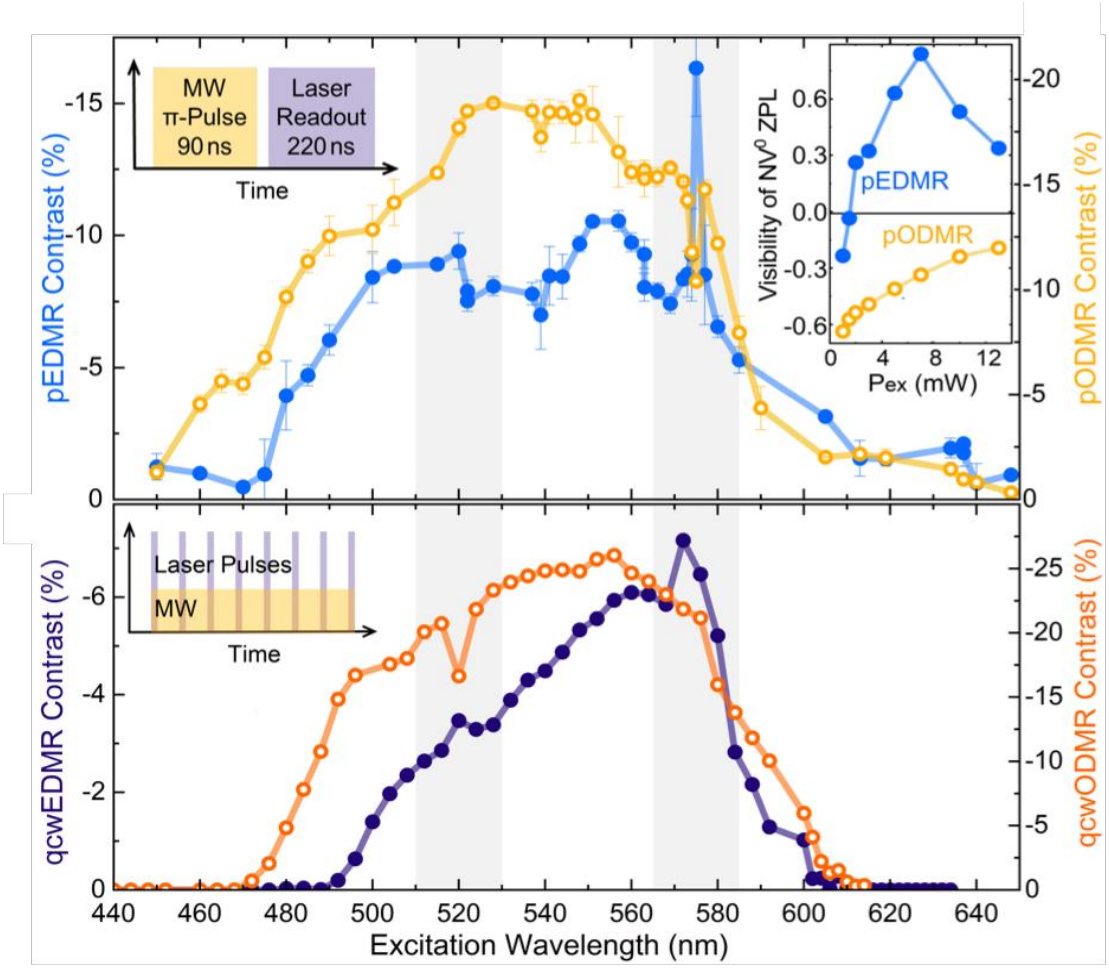


**Abbildung 15:** Vergleich der EDMR- und ODMR-Kontraste kommerzieller IIa-CVD-Diamanten mit verdünnten Ensemblen bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen. Dargestellt sind Messungen basierend auf einem Dauerstrichlaser, der mit Hilfe eines akustooptischen Modulators gepulst wird, sowie basierend auf einer Superkontinuumsquelle. In beiden Fällen sieht man erneut die lokale Struktur bei 521 nm und das globale Maximum der EDMR bei 575 nm.

Abbildung 13 zeigte bereits Daten zur EDMR an einzelnen NV-Zentren. Einzelne NV-Zentren lassen sich in der Tat hervorragend mit Hilfe von EDMR studieren, mit Photoströmen im Bereich von etlichen Pikoampere. Ein Beispiel zeigt Abb. 16, in der laterale Karten der Photolumineszenz-Intensität (links) und des Photostroms (rechts) dargestellt sind. Die Zählrate zwischen 20.000 und 30.000 Photonen pro Sekunde zeigt, dass hier in der Tat ein einzelnes NV-Zentrum beobachtet wird. Die Halbwertsbreite der Emission entspricht der Auflösung, die man mit dem verwendeten Objektiv erreichen kann. Interessant ist insbesondere, dass die Anregung des Photostroms lokaler passiert. Der Grund dahinter ist der zweistufige Anregungsprozess, der Anregungsspot ist dem entsprechend um den Faktor $1/2^{1/2}$ schmäler. EDMR erlaubt damit in der Bildgebung eine Superresolution.

Inzwischen wurde ein weiterer Hersteller von CVD-Material gefunden, der Proben mit Stickstoffkonzentrationen um 1 ppm herstellt. Jüngste Messungen an diesen Proben zeigen bei 545 nm in der gepulsten EDMR und bei 575 nm in der Dauerstrich-EDMR Kontraste von etwas über 30%. Diese CVD-Proben zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität des negativen Ladungszustandes der NV-Zentren aus. Durch die systematische Optimierung von Material und Wellenlänge haben wir so

EDMR-Kontraste erreicht, die dem Vergleich mit den besten Werten aus der ODMR standhalten.

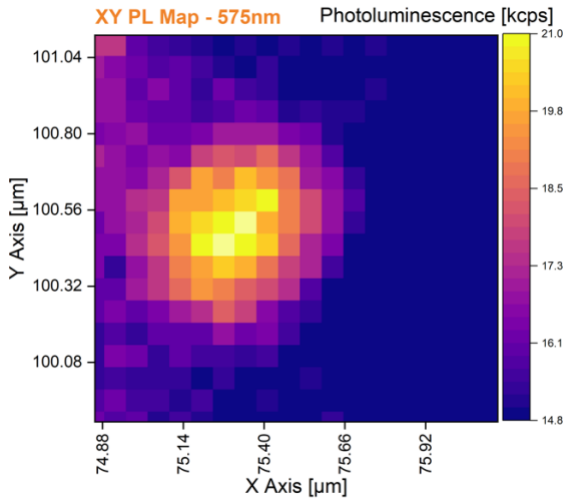


**Abbildung 16a:** xy-Map der Photolumineszenz eines einzelnen NV-Zentrums.

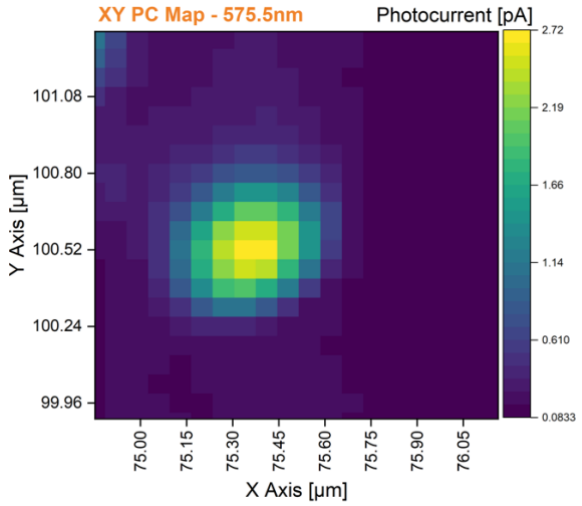


**Abbildung 16b:** xy-Map des Photostroms desselben einzelnen NV-Zentrums. Deutlich sichtbar ist der wesentlich schmälere Bereich, in dem der Strom angeregt wird.

### Entwicklung von Pulssequenzen zur Unterdrückung des Quersprechens von Ørsted-Feldern (AP6)

### Explorativer Test von InN für optisches Auslesen (AP7)

Diese beiden (kleinen) Arbeitspakete konnten nicht durchgeführt werden, da in AP1 keine Elektrolumineszenz aus Nanodraht-LEDs erzielt werden konnte. Die nicht verbrauchten Personalmittel wurden umgewidmet in Verbrauchsmittel.

### Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Aus den bewilligten Mittel wurden hauptsächlich Gehälter von Doktorandinnen und Doktoranden bezahlt, die die oben zusammengefassten Untersuchungen durchgeführt haben.

Die Optimierung der Kontakte und insbesondere des verwendeten Diamantmaterials hat es erfordert, eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Diamanten (u.a. gewachsen mit Chemical Vapor Deposition (CVD) bzw. High Pressure-High-Temperature (HPHT), zum Vergleich auch von verschiedenen Herstellern, mit unterschiedlicher Dotierung und ggf. nach Bestrahlung mit Elektronen oder Heliumionen) zu untersuchen. Die Kosten für diese Diamanten wurden von den zur Verfügung gestellten Verbrauchsmitteln zusammen mit Aufdampfmaterial und optischen, elektrischen und Mikrowellen-Kleinteilen bestritten.

Für die Versuche, die GaN-Nanodrähte p-Typ zu dotieren, musste eine eigene Mg-Effusionszelle für die Molekularstrahlepitaxie beschafft werden.

### Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Untersuchungen waren erforderlich, um die im Projektantrag skizzierten Studien hinsichtlich der Machbarkeit einer integrierten optischen Anregung und der

Optimierung der Diamantsensoren im Bezug auf Kontakte und Diamantmaterial durchzuführen. Der Sachbericht zeigt, dass die Förderung der Arbeit zur Optimierung der Sensoren angemessen war. Es wurde darüber hinaus demonstriert, dass GaN/InGaN-Nanodraht-Heterostrukturen auf Diamant mittels Selective-Area-Epitaxy gewachsen werden können, jedoch konnte mangels erfolgreicher p-Typ-Dotierung keine Elektroluminezenz erreicht werden. Es sind daher wesentlich umfassendere Untersuchungen der Dotierung in solchen Nanostrukturen notwendig also durch den Antragsteller beantragt wurden, um dieses Ziel langfristig doch zu erreichen.

**Nutzen**

Nachdem 2015 erstmals gezeigt wurde, dass NV-Zentren elektrisch nachgewiesen werden können, 2017 demonstriert wurde, dass damit auch kohärente Kontrolle beobachtet werden kann, und 2019 schließlich, dass der Spinzustand auch einzelner NV-Zentren elektrisch bestimmt werden kann, wurden im Rahmen dieses Wissenschaftlichen Vorprojektes nun wesentliche Schritte hin zu einer wirklichen Verwendung dieser Methode in der Quantensensorik gemacht. So wurde sehr systematisch untersucht, welcher Typ Diamant für diese Methode geeignet ist, und unbestrahltes CVD-Material als am besten geeignet identifiziert. Dies ist gerade nicht das Material, das für das optische Auslesen entwickelt wurde. Zudem wurde hier gezeigt, dass die Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 575 nm bei weitem am besten geeignet ist, um EDMR an NV-Zentren zu messen. Die damit erreichten Kontraste von knapp über 30% machen EDMR zu einem ernstzunehmenden Wettbewerber.

Jedoch muss in einem nächsten Schritt auch die Empfindlichkeit der EDMR nachgewiesen werden. Dazu ist zunächst eine hohe Bandbreite der elektrischen Detektion notwendig. In der ODMR sind Verfahren wie phase cycling gang und gäbe, mit denen auf kürzest möglichen Zeitskalen Referenzexperimente im Sinne eines Lock-In-Verstärkers durchgeführt werden. Um entsprechende Vorteile auch in der EDMR realisieren zu können, ist ein Bandbreite von wenigstens 1 MHz notwendig. Dazu muss eine kapazitive Belastung des Eingangs des Transimpedanzverstärkers soweit wie möglich vermieden werden, der Verstärker also eng mit dem Diamantchip verbunden werden. Zudem muss geklärt werden, ob in der EDMR womöglich die Bewegung der photoangeregten Ladungsträger einen nennenswerten Einfluss auf Dephasierung und Dekohärenz hat. Wenn nicht, ließen sich die bekannten Methoden der ODMR auf das elektrische Analogon übertragen und es könnte eine grundlegende Studie zum Vergleich der Empfindlichkeiten folgen, nicht nur der Kontraste.

Erst mit diesen Anschlussuntersuchungen wird sich abschließend klären lassen, ob ein elektrisches Auslesen dem herkömmlichen optischen Auslesen äquivalent ist. Wenn ja, würden diese Untersuchungen in vielen Fällen dazu motivieren, die weitere Entwicklung von Quantensensorik auf der Basis von NV-Zentren auf diese Methode des Auslesens umzustellen, da hier kein Photodetektor benötigt wird.

**Arbeiten anderer Gruppen**

Die Methode der elektrischen Detektion der magnetischen Resonanz von NV-Zentren findet weltweit Interesse, ersichtlich an einer zunehmenden Zahl an Gruppen, die zu dem Thema publizieren.

Es gibt zunächst etliche Arbeiten von der Universität Hasselt, die auch die erste Beobachtung publiziert hatte, dass sich die magnetische Resonanz von NV-Zentren elektrisch beobachten lässt. Eine Publikation stellt einen ersten Überblick über die

verschiedenen Diamantsubstrate vor, die dort für elektrisch detektierte magnetische Resonanz (EDMR) verwendet wurden (Bourgeois et al., Adv. Quantum Technol. **5**, 2100153 (2022)). Die Arbeitsgruppe vergleicht zudem die optische Anregung bei 532 und 561 nm und beobachtet ähnlich wie wir, dass die langwelligere Anregung vorzuziehen ist (Hruby et al., Appl. Phys. Lett. **120**, 162402 (2022)). Diese Arbeit untersucht aber nur diese beiden Wellenlängen und erkennt daher noch nicht den besonderen Vorteil einer Anregung der Null-Phononen-Linie bei 575 nm. Die Mehrzahl der jüngeren Publikationen aus Hasselt befasst sich mit der Fragestellung des Wiederbeladens des NV-Zentrums, meist mit Hilfe von umfangreichen Modellen z.B. auf der Basis von Ratengleichungen, siehe z.B. Bourgeois et al., Adv. Quantum Technol. **5**, 2100153 (2022) oder Soucek et al., arXiv:2511.19583 (2025).

Eine Arbeit des Kollegen Morishita aus Sendai befasst sich mit der Frage des Vorzeichens des EDMR-Effekts und beobachtet einen positiven Kontrast. Auch er simuliert die Übergänge im $NV^-/NV^0$-System und kommt zu dem Schluss, dass die Zeitkonstanten der inneren Übergänge des NV-Zentrums auch einen positiven Kontrast zulassen und dass es nicht notwendig ist, die Beteiligung anderer Defekte wie z.B. Akzeptoren zu postulieren (Phys. Rev. Applied **19**, 034061 (2023)).

Zwei Publikationen befassen sich mit den Kontakten für das elektrische Auslesen. Murooka et al. haben zunächst demonstriert, dass ein elektrisches Auslesen der NV-Zentren auch in pn-Dioden gelingt, die ausschließlich aus Diamant bestehen. Die Gruppe ist weltweit führend in der Herstellung von Phosphor-dotiertem n-Typ Diamant. Murooka et al. beobachten wie wir einen Kontrast von etwa 10 %. (Appl. Phys. Lett. **118**, 253502 (2021)). Eine alternative MSM-Struktur auf der Basis graphitisierter Kontakte stellen Le et al. vor (arXiv:2504.11192 (2025)). Becker et al. demonstrieren schließlich wie wir, dass EDMR davon profitiert, die NV-Zentren größtenteils im negativen Ladungszustand zu halten, und erreichen dies durch Koimplantation von Schwefel (AIP Advances **13**, 035304 (2023)).

Zwei Gruppen berichten über erste Versuche, Verstärker mit dem eigentlichen Diamantsensor zu integrieren (Wirtitsch et al., arxiv:2403.03090 (2024) und Reinhardt et al., Adv. Quantum Technol. **7**, 2400237 (2024)). Während in beiden Publikationen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bereits deutlich steigt, benutzen beide noch nicht Lock-In-Frequenzen oder Phase Cycling im Bereich von MHz, was der eigentliche Vorteil der Verstärkerintegration wäre. Reinhardt et al. verwenden zudem einen Kondensator im Feedback des Transimpendanzverstärkers zur Signalverbesserung.

EDMR äußert sich nicht nur in einem Photostrom, sondern auch in einer Photospannung, zum Beispiel an Schottky-Kontakten. Ortsaufgelöst lassen sich Photospannunngen auch mittels sog. Kelvin-Probe-Kraftmikroskopie (KPFM) beobachten. Eine Gruppe des Hahn-Meitner-Instituts zeigte an NV-Zentren erstmals, dass KPFM mit magnetischer Resonanz verkoppelt werden kann (Trofimov et al., Nature Commun. **16**, 3518 (2025)).

### Eigene Publikationen

Im Berichtszeitraum konnten die Arbeiten dieses WiVoPros auf sechs Konferenzen vorgestellt werden, und zwar

- dem CECAM Flagship Workshop „Defects in Solids for Quantum Technologies“ vom 12. bis 17. Juni 2022 in Stockholm (1 Vortrag)
- der International Conference on the Physics of Semiconductors vom 27. bis 30. Juni 2022 in Sydney (1 Poster)

- der Gordon Research Conference on Quantum Sensing vom 23. bis zum 28. Juli 2023 in Les Diablerets (1 Poster)
- der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 17. bis zum 22. März 2024 in Berlin (1 Vortrag und 3 Poster)
- der Munich Conference on Quantum Science and Technology vom 14. bis zum 17. Mai 2024 in Sonthofen (1 Poster) und
- dem Hasselt Diamond Workshop 2025 (SBDD XXIX) vom 19. bis zum 21. März 2025 in Hasselt/Belgien (1 Poster).

Die Arbeiten zur Bestimmung der optimalen Wellenlängen zur Messung von EDMR, dem Kern der Untersuchungen in diesem Wissenschaftlichen Vorprojekt, wurden Open-Access-veröffentlicht unter

Lina M. Todenhagen und Martin Brandt, Wavelength Dependence of the Electrical and Optical Readout of NV Centers in Diamond, arXiv:2307.11830 (2023) und

Lina M. Todenhagen und Martin S. Brandt, Optical and electrical readout of diamond NV centers in dependence of the excitation wavelength, Applied Physics Letters **126**, 194003 (2025).

Aus Diskussionen der an diesem Projekt beteiligten Forscher mit Kollegen des Walter Schottky Institut hat sich die Fragestellung ergeben, ob womöglich auch $SiV^-$-Zentren elektrisch ausgelesen werden können. Die Antwort scheint zur Zeit eher nein zu sein. Trotzdem haben die Kollegen mehrere Veröffentlichungen geschrieben, in denen sie die Dynamik des SiV-Zentrums unter Beleuchtung und unter elektrischen Feldern studieren, und in denen Bezug auf dieses Wissenschaftliche Vorprojekt genommen wird:

Manuel Rieger, Viviana Villafañe, Lina M. Todenhagen, Stephan Matthies, Stefan Appel, Martin S. Brandt, Kai Müller und Jonathan J. Finley, Fast optoelectronic charge state conversion of silicon vacancies in diamond, Science Advances **10**, eadl4265 (2024),

Manuel Rieger, Nori N. Chavira Leal, Rubek Poudel, Tobias Waldmann, Lina M. Todenhagen, Stefan Kresta, Viviana Villafañe, Martin S. Brandt, Kai Müller und Jonathan J. Finley, Second-order Stark shifts exceeding 10 GHz in electrically contacted $SiV^-$ centers in diamond, arXiv:2510.25543 (2025) und

Manuel Rieger, Rubek Poudel, Tobias Waldmann, Lina M. Todenhagen, Stefan Kresta, Nori N. Chavira Leal, Viviana Villafañe, Martin S. Brandt, Kai Müller und Jonathan J. Finley, Mitigating the Transition of $SiV^-$ in Diamond to an Optically Dark State, arXiv:2512.06389 (2025).