Verbundname: **MIKROREAKTOR, AUSGESTATTET MIT NANOSKALIGEN QUANTENSENSOREN ZUR ÜBERWACHUNG DER PROZESSPARAMETER DRUCK, TEMPERATUR UND KONZENTRATION**
Akronym: **M i k Q S e n s**
Projektnummer: **13N15442 MikQSens**
Teilvorhaben 4: EINBINDUNG FUNKTIONALISIERTER NANODIAMANTEN IN KOMMERZIELL VERWENDETE SUBSTRATE UND MIKROREAKTOR-PLATTFORMENUND EVALUIERUNG DER FUNKTIONSMUSTER

MMT Teil I

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Das Ziel dieses Teilvorhabens bestand in der Einbindung von Diamantstrukturen mit quantensensorisch aktiven Farbzentren in kommerziell verwendete Substrate und Mikroreaktorplattformen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanodiamanten und mono- oder polykristallinen Diamantschichten oder -filmen, in deren Struktur Quantensensoren eingebaut sind, unterscheiden sich teilweise sehr deutlich von denen der kommerziell verwendeten Substrate wie Quarzglas, Saphir, Silizium, Edelstahl oder Nickelbasislegierungen. Hierbei bestehen zum Teil erhebliche Unterscheide in den Ausdehnungskoeffizienten.

Die Prozessüberwachung in Mikroreaktoren erfolgt derzeit mittels externer Sensorik, die auf bekannten Prinzipien beruht. Die Diamant-basierte Quantensensorik in Mikroreaktoren stellt somit einen völlig neuen Ansatz dar. Dafür gibt es auch bisher keine Vorarbeiten zur Fixierung von Nanodiamanten (Abmessung in der Größenordnung 100 nm) auf den Oberflächen verschiedener industriell genutzter Substrate.

In dem MMT-Teilvorhaben waren Mikroreaktor-Funktionsmuster zu entwickeln, speziell mit dem Ziel langzeitstabile Anordnungen mit einer robusten Fixierung herzustellen und diese einer umfassenden Evaluierung zu unterziehen. In einem Dauertest war zu prüfen, ob ein Temperaturbereich von -10 bis +200°C und Drücke bis zu 30 bar erreicht werden können.

Als Fremdsubstrate kamen Quarzglas, andere Glassorten und Silizium in Frage, die unser Unternehmen in das Verbundvorhaben eingebracht hat. Als weitere Fremdsubstrate wurden von dem assoziierten Vorhabenpartner EHRFELD Mikrotechnik GmbH Träger aus synthetischem Saphir, Edelstahl und Nickel-Basislegierungen geplant.

Die ursprünglich vorgesehene Route über das Einschmelzen der Nanodiamanten konnte nicht realisiert werden. Das Temperaturlimit der dotierten Nanodiamanten mit den aktiven Farbzentren sollte in den Folgeprozessen 700°Grad nicht wesentlich überschreiten. Damit blieben noch die Routen über die Applikation über Flüssigkeiten und chemische und chemisch/physikalische Bindungen. Abbildung 1 zeigt die Beschichtungsergebnisse von Nanodiamanten (Diamantan) unter Verwendung von n-Hexan auf unterschiedlichen Substraten.

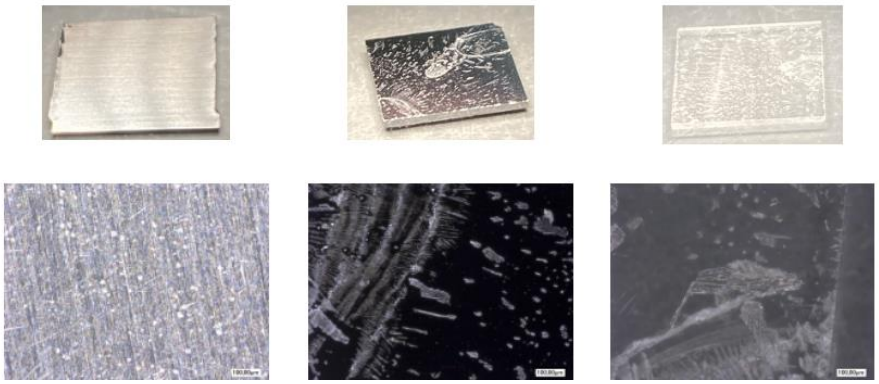

Abb. 1: Testsubstrate aus Edelstahl (links) Silizium (Mitte) und BF33 (rechts) sowie vergrößerte Aufnahmen der Beschichtung.

Für die Fixierung von Quantendiamanten mit aktiven Farbzentren wurde zum Einbau in einen Mikroreaktor sowohl die Fixierung durch Klemmen der Reaktorhälften als auch das thermische Bonden untersucht. Da die Auswertung über ein Fluoreszenzsignal vorgesehen war, ergaben sich hieraus weitere Einschränkungen. Die maximale Dicke über dem Quantendiamant sollte für den Testaufbau 300 µm Dicke nicht überschreiten. Dies bedeutete ein weiteres Limit für die Druckfestigkeit eines solchen Mikroreaktors. Für den gebondeten Mikroreaktor wurden Berstwerte von 25 bar und 27 bar ermittelt, für den geklemmten Mikroreaktor wurden maximal 3,5 bar ermittelt.

Für die Untersuchungen wurde ein Testreaktor entwickelt, der die geplanten Untersuchungen ermöglichte.

Messungen mit dem Testchip#4 mit applizierten Nanodiamanten zeigten eindeutig die unterschiedlichen Temperaturen bei der Auswertung der ODMR-Spektren (Abbildung 2). Änderungen in der Signalstärke zeigten, dass einige der Nanodiamanten wohl bei den Temperaturtests ausgewaschen wurden.

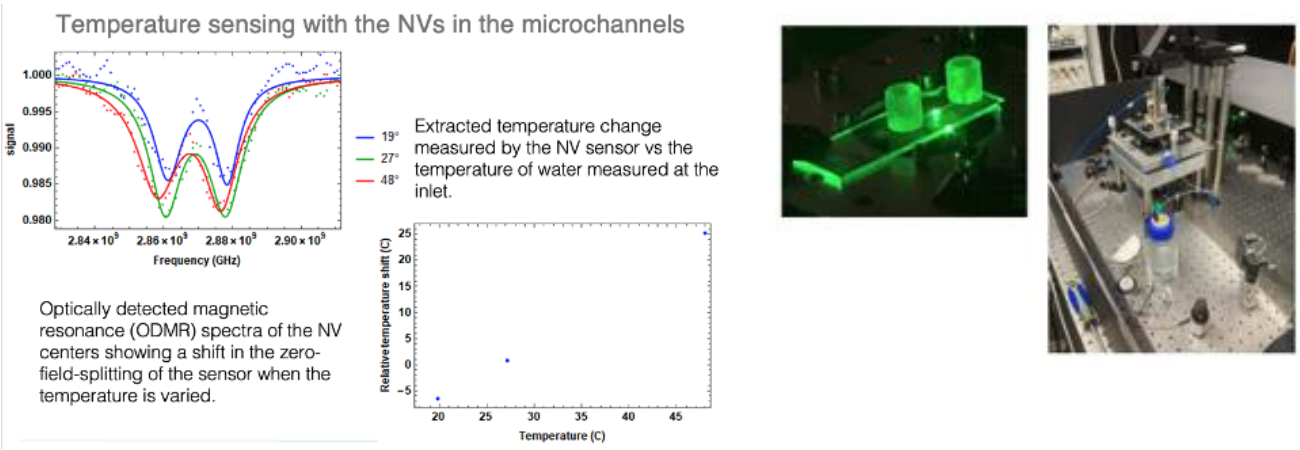

Abb. 2.: Temperaturmessung mit Nanodiamanten

Im Mai 2024 konnten diese Messungen mit einem eingebondeten Quantendiamanten (bulk NV) wiederholt werden. Der Temperaturbereich für die Messungen konnte hier noch einmal erweitert werden.

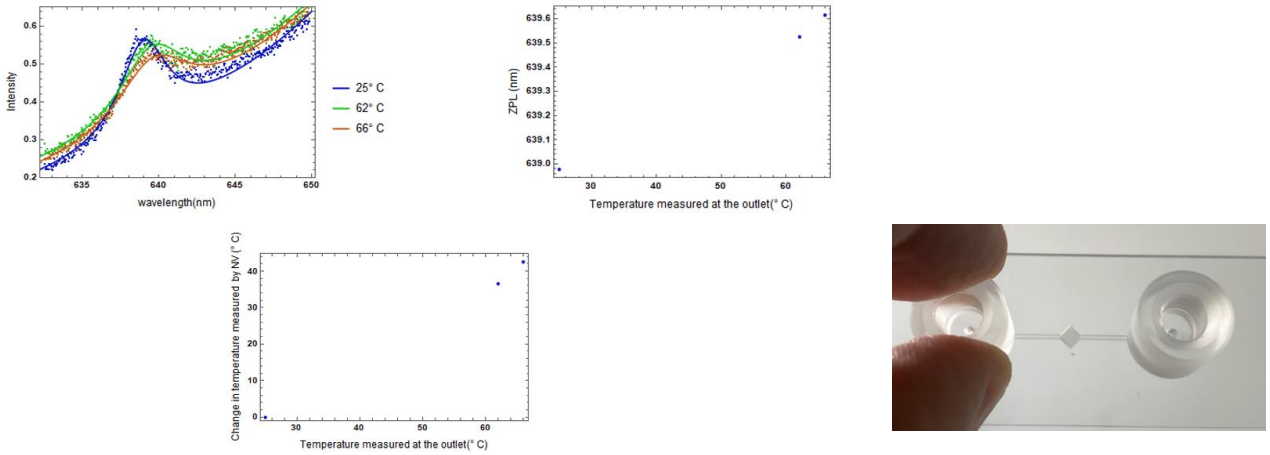

Abb. 3.: Temperaturmessung mit eingebondeten Quantendiamanten

Im Rahmen des MMT-Teilprojektes konnte die Einbindung von Diamantstrukturen in Mikroreaktoren erfolgreich demonstriert werden. Die Messungen beim Projektpartner Universität Ulm haben den Nachweis der Funktion erbracht.

„Anwendungsbezogene Forschung in der Quantensensorik, -metrologie sowie -bildgebung“

im Rahmen des Programms „Quantentechnologien – von den Grundlagen zum Markt“

Verbundname: **MIKROREAKTOR, AUSGESTATTET MIT NANOSKALIGEN QUANTENSENSOREN ZUR ÜBERWACHUNG DER PROZESSPARAMETER DRUCK, TEMPERATUR UND KONZENTRATION**

Akronym: **M i k Q S e n s**

Projektnummer: **13N15442 MikQSens**

Teilvorhaben 4: EINBINDUNG FUNKTIONALISIERTER NANODIAMANTEN IN KOMMERZIELL VERWENDETE SUBSTRATE UND MIKROREAKTOR-PLATTFORMEN UND EVALUIERUNG DER FUNKTIONSMUSTER

Teilprojektleiter:
Gavin Naeve
MMT GmbH
Eiserfelder Str. 316
57080 Siegen
Tel.: 0271 31382-200
Fax: 0271 31382-200
E-Mail: g.naeve@micromechatronic.de

Verbundname:	**MIKROREAKTOR, AUSGESTATTET MIT NANOSKALIGEN QUANTENSENSOREN ZUR ÜBERWACHUNG DER PROZESSPARAMETER DRUCK, TEMPERATUR UND KONZENTRATION**
Akronym:	**M i k Q S e n s**
Projektnummer:	**13N15442 MikQSens**
Teilvorhaben 4:	EINBINDUNG FUNKTIONALISIERTER NANODIAMANTEN IN KOMMERZIELL VERWENDETE SUBSTRATE UND MIKROREAKTOR-PLATTFORMENUND EVALUIERUNG DER FUNKTIONSMUSTER
Laufzeit	Auf Grund von Verzögerungen bei der Bereitstellung der Nanodiamanten mit NV's und der Diamanten mit NV's an MMT, hat MMT die Projektlaufzeit kostenneutral bis zum 31.06.2024 verlängert, um hier noch die entsprechenden Versuche durchführen und dokumentieren zu können.

MMT Teil II

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Das Ziel dieses Teilvorhabens bestand in der Einbindung von Diamantstrukturen mit quantensensorisch aktiven Farbzentren in kommerziell verwendete Substrate und Mikroreaktorplattformen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanodiamanten und mono- oder polykristallinen Diamantschichten oder -filmen, in deren Struktur Quantensensoren eingebaut sind, unterscheiden sich teilweise sehr deutlich von denen der kommerziell verwendeten Substrate wie Quarzglas, Saphir, Silizium, Edelstahl oder Nickelbasislegierungen. Hierbei bestehen zum Teil erhebliche Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten.

Die Prozessüberwachung in Mikroreaktoren erfolgt derzeit mittels externer Sensorik, die auf bekannten Prinzipien beruht. Die Diamant-basierte Quantensensorik in Mikroreaktoren stellt somit einen völlig neuen Ansatz dar. Die Messung von Druck, Temperatur und Konzentration direkt in einem Strömungskanal wäre ein Quantensprung in der Messtechnik für mikrofluidische Reaktoren, sollte dies aus einer einzigen Messstelle ermittelt werden können. Auch die optische Messung von Konzentrationen würde viele neue Applikationen erschließen. Zur Fixierung von Nanodiamanten (Abmessung in der Größenordnung 100 nm) auf den Oberflächen verschiedener industriell genutzter Substrate oder in fluidischen Kanälen gibt es auch bisher keine Vorarbeiten.

In dem MMT-Teilvorhaben waren Mikroreaktor-Funktionsmuster zu entwickeln, speziell mit dem Ziel langzeitstabile Anordnungen mit einer robusten Fixierung herzustellen und diese einer umfassenden Evaluierung zu unterziehen. In einem Dauertest war zu prüfen, ob ein Temperaturbereich von -10 bis +200°C und Drücke bis zu 30 bar erreicht werden können.

Als Fremdsubstrate kamen Quarzglas, andere Glassorten und Silizium in Frage, die unser Unternehmen in das Verbundvorhaben eingebracht hat. Als weitere Fremdsubstrate wurden von dem assoziierten Vorhabenpartner EHRFELD Mikrotechnik GmbH Träger aus synthetischem Saphir, Edelstahl und Nickel-Basislegierungen geplant.

Fixierung von nano-Diamanten und Quantendiamanten

Die Fixierung / Begrenzung von Diamantan gelöst in Hexan auf Glasoberflächen mit laserstrukturierten „Wassergräben“ zur Begrenzung des Applikationsbereiches zur Definition eines Messfeldes konnte nicht erfolgreich demonstriert werden. Die mit dem vorhandenen Laser herstellbaren Gräben sind für das vorgesehene Lösungsmittel Heptan nicht geeignet.

Auch die Fixierung der in Heptan gelösten dotierten Nanodiamanten durch einen Temperprozess im Ofen unter einer Abdeckung aus Quarz konnte nicht erfolgreich demonstriert werden. Das Temperaturlimit der dotierten Nanodiamanten mit den aktiven Farbzentren sollte in den Folgeprozessen 700°Grad nicht wesentlich überschreiten. Damit blieben für die Fixierung von Nanodiamanten noch die Routen über die Applikation über Flüssigkeiten und chemische und chemisch/physikalische Bindungen. Abbildung 1 zeigt die Beschichtungsergebnisse von Nanodiamanten (Diamantan) unter Verwendung von n-Hexan auf unterschiedlichen Substraten. Diese Versuche wurden mit dem noch undotierten

Versuchsmaterial der JLU durchgeführt. Als Substrate wurden 10x10mm große Stücke aus Edelstahl (0,1mm Dicke), Silizium und Borofloatglas (BF33) verwendet. Die Silizium und Glasmuster waren jeweils 0,7mm und 0,8mm dick. Die besten Ergebnisse wurden durch Eintauchen der Testsubstrate in Rollrandgläser mit der Lösung von Diamantane und Heptan mit anschließendem Eintrocknen erzielt.

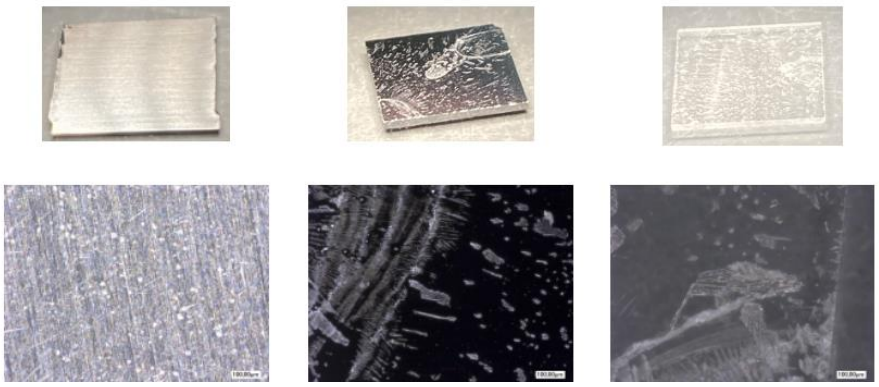

Abb. 1: Testsubstrate aus Edelstahl (links) Silizium (Mitte) und BF33 (rechts) sowie vergrößerte Aufnahmen der Beschichtung.

Auf Grund des bei Projektbeginns definierten Temperaturlimits wurde ein Testchip und Halterungen entworfen, die es ermöglichen sollten, Nanodiamanten in dem Kanal zu fixieren als auch Quantendiamanten in den Kanal einzulegen. Durch die Halterung sollte der Kanal ohne den thermischen Bondprozess verschlossen werden, um die Temperaturbelastung zu vermeiden. Da die Auswertung über ein Fluoreszenzsignal vorgesehen war, ergaben sich hieraus weitere Einschränkungen. Die maximale Dicke über dem Quantendiamant sollte für den Testaufbau 300 µm Dicke nicht überschreiten. Dies bedeutete ein weiteres Limit für die Druckfestigkeit eines solchen Mikroreaktors.

Die Abbildung 2 zeigt den Aufbau des Testchips für die Untersuchungen. Der Testchip weist einen Kanal mit zwei Anschlüssen auf. In der Mitte des Kanals wurde eine Kavität vorgesehen, in den die Quantendiamanten mit einer typischen Größe von 2mmx2mmx0,5mm eingelegt werden können.
Ausgehend von einem Druckbereich bis 30 bar wurde hierfür ein Setup aus drei Lagen vorgesehen. Geplant wurde den Bottom-Layer und den Middle-Layer vorab thermisch zu verbinden. Nach dem Einlegen des Quantendiamanten wurde vorgesehen diesen thermisch mit dem Top-Layer zu verschließen, um die geforderte Druckfestigkeit zu erreichen. Für die Versuche mit Nanodiamanten und der Applikation über Flüssigkeiten wurden die drei Lagen des Testchips vorab gebondet.

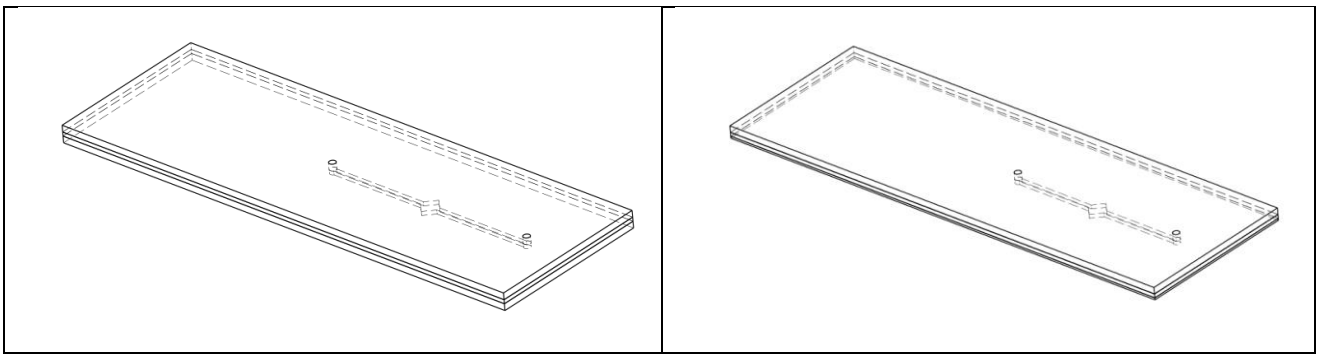

Abb. 2: Konzept für einen Testchip aus 3 Lagen für den Druckbereich von 30 bar (links) und angepasstes Layout mit einem nur 300 µm dicken Fenster für die optische Auswertung (rechts)

Für die Versuche ohne Temperaturbelastung der dotierten Quantendiamanten und Nanodiamanten wurde eine Halterung entworfen, die es ermöglichen sollte, einen Quantendiamanten einzulegen und dann druckdicht einzukammern. Abbildung 3 zeigt das ursprünglich geplante Setup. Auf der rechten Seite sieht man die Anschlüsse für den Zulauf und den Ablauf als auch einen Anschluss für die Faser für die optische Auswertung über der Kammer mit dem Quantendiamanten. Durch Drehung des Chips sollten Untersuchungen zu unterschiedlichen Anregungen der Quantendiamanten in dem großen Fenster ermöglicht werden.

Diese Klemmhalterung sollte auch weitere Applikationsmöglichkeiten für Nanodiamanten in einem offenen Kanal ermöglichen.

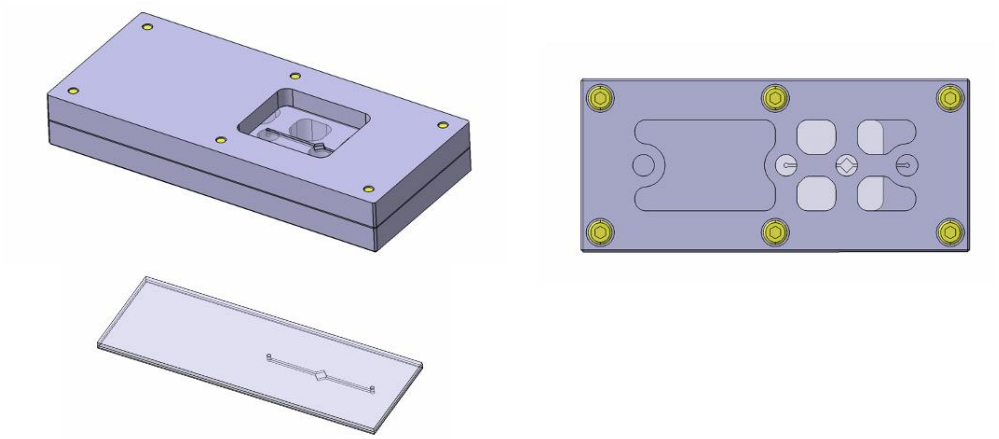

Abb. 3: Ursprüngliches Konzept für die Klemmhalterung. Auf der rechten Seite sieht man die Anschlüsse für den Zulauf und den Ablauf als auch einen Anschluss für die Faser für die optische Auswertung. Durch Drehung des Chips sollten Untersuchungen in dem großen Fenster ermöglicht werden.

Auf Grund der für die Fluoreszenzauswertung reduzierten Deckglasdicke auf 0,3mm konnten mit diesem Setup nur sehr geringe Druckfestigkeiten erreicht werden. Schon bei einem Druck von 1 bar wurde dieses Setup undicht und es kam zu Rissen in der dünnen Glasplatte (siehe auch Abbildung 4). Zur Verbesserung der Druckstabilität wurde daher ein neues Unterteil hergestellt mit einer besseren Unterstützung der dünnen Glasplatte (rot umrandet).

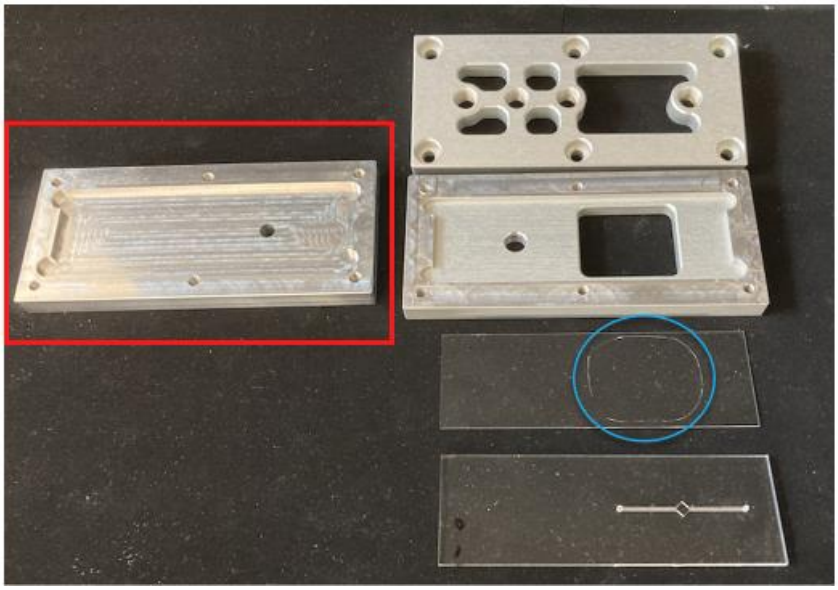

Abb. 4: Modifizierte Klemmhalterung zur besseren Unterstützung der dünnen Deckglasplatte (rot umrandet). Blau umrandet die Rissbildung in der 0,3 mm dicken Deckglasplatte bei 1 bar Druck in der ursprünglich vorgesehenen Halterung darüber.

Zur Erhöhung der Druckfestigkeit für den geklemmten Testchip war es notwendig den Dichtdruck um den Kammerbereich weiter zu erhöhen. Final wurde dazu eine 25µm dicke PEEK-Folie zwischen dem Unterteil und der 0,3mm dicken Glasscheibe eingelegt. Zur Abdichtung der Kammer war noch das Einlegen einer 100µm dicken Teflonfolie in dem Unterteil notwendig, um den Druck auf 3,5 bar erhöhen zu können bis zum Auftreten von Undichtigkeiten (siehe Abbildung 5).

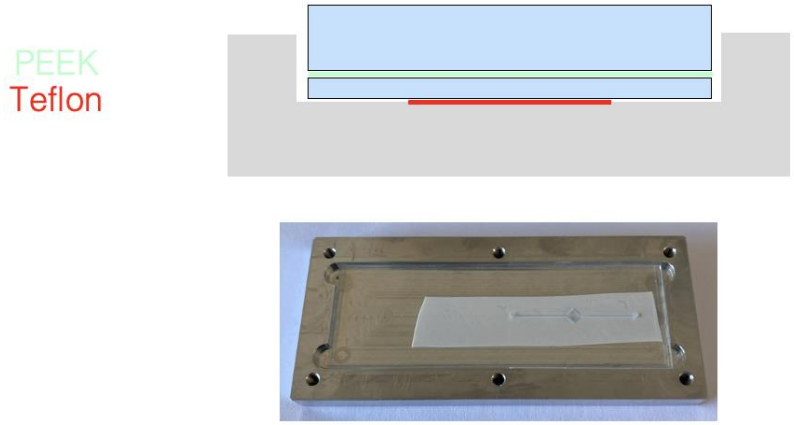

Abb. 5: Modifizierte Klemmhalterung zur Erhöhung des Dichtdruckes um den Kammerbereich. Durch das Einlegen einer PEEK-Folie und einer Teflonfolie konnte der Druckbereich bis auf 3,5 bar erhöht werden.

Bei der Besprechung in Kassel im Dezember 2023 wurden Muster für das Einbonden von Quantendiamanten übergeben. Dabei handelte es sich um Muster für Vorversuche / Bondversuche ohne implantierte Farbzentren. Das Format dieser Diamanten variierte von 2,1mmx2,1mmx0,6mm (D#2 Lot 4059065-01) zu 2,1mmx1mmx0,6mm (D#3 und D#4 Lot 4059065-02a). Mit diesen konnten Versuche für die Fixierung der Quantendiamanten im Borofloatglas durchgeführt werden. Abbildung 6 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieser Versuche.

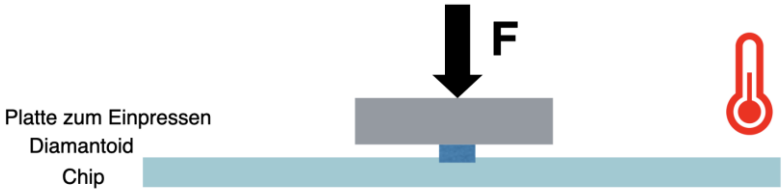

Abb. 6: Setup für das Fixieren der Quantendiamanten in eine Glasplatte.

Die Temperatur bei diesen Versuchen wurde stufenweise bis zu dem angegebenen Limit von 700°C erhöht. Der Bonddruck betrug 0,1N/mm^2. Die Quantendiamanten wurden danach ausgesägt für weitere Untersuchungen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7 dargestellt.

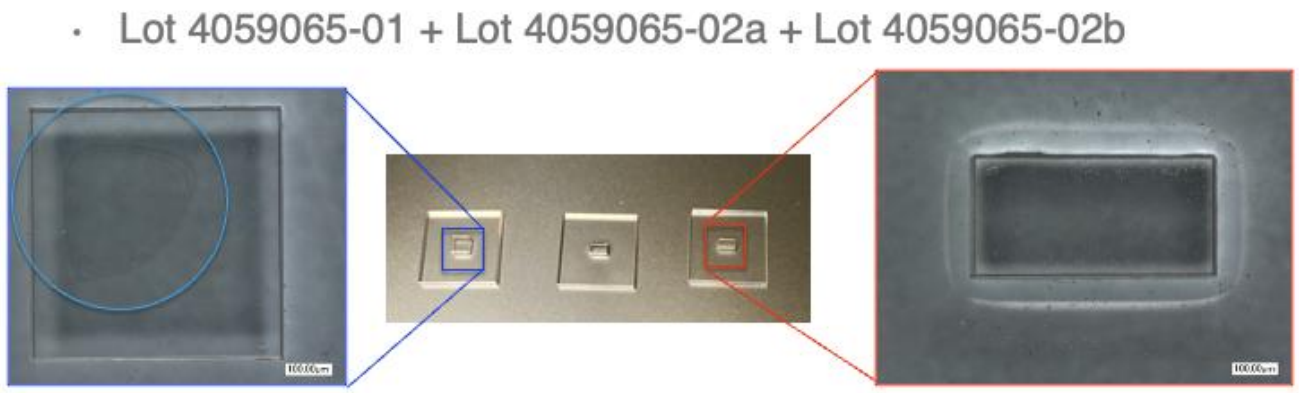

Abb. 7: Ergebnisse der Bondversuche von Quantendiamanten in Borofloatglas. Der quadratische Diamant (D#2, Lot 4059065-01) konnte mit dem verwendeten Bonddruck nicht vollständig mit dem Glas verbunden werden (blauer Kreis).

Die Quantendiamanten mit dem rechteckförmigen Format (Lot 4059065-02a und Lot 4059065-02a) konnten mit den Bondparametern vollflächig haftfest verbunden werden, der quadratische Diamant (Lot 4059065-01) war nur in dem blau umrandeten Bereich haftfest verbunden. Die erzielten Ergebnisse ermöglichen die Fixierung von Quantendiamanten auf Glassubstraten für die Integration in größere Reaktoren.

Druckbereich der Chips mit NV-Quantendiamanten

Für die Fixierung von Quantendiamanten mit aktiven Farbzentren wurde zum Einbau in einen Mikroreaktor neben der Fixierung durch Klemmen der Reaktorhälften auch ein Klebeprozess mit UV-Kleber untersucht, um die thermische Belastung der NV-Diamanten gering zu halten. Der Bersttest wurde nicht in der Klemmhalterung durchgeführt, um eine Unterstützung durch die Klemmhalterung zu vermeiden und die Visualisierung beim Versagen zu verbessern (siehe Abbildung 8). Dieser Chip wurde bei 27 bar undicht, das mittlere Bild zeigt den Austritt der Flüssigkeit. Das Bild rechts zeigt die Delamination, ausgehend von der Kammer. Der sichere Bereich dürfte bei 10 bar liegen bei Verwendung der Klemmhalterung und der Eignung des Klebers für die eingesetzte Chemie.

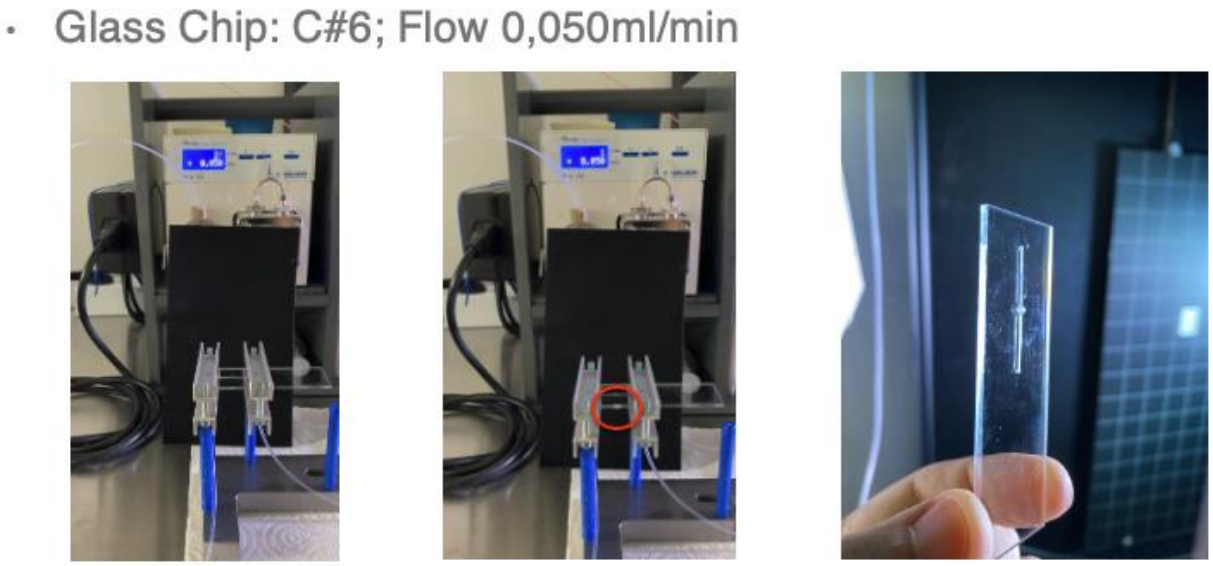

Abb. 8: Ergebnisse des Bersttests des Testchips C#6, bei dem das dünne Deckglas mittels UV-Kleber verbunden wurde. Dieser Chip wurde bei 27 bar undicht, das Bild rechts zeigt die Delamination um die Kammer.

Um den im Antrag genannten Druckbereich von 30 bar zu erreichen, wurde auch das thermische Bonden untersucht. Für die Bestimmung des maximalen Druckbereiches mit einer so dünnen Abdeckung von 0,3mm über einer Kammer von 2,2mm x 2,2mm wurden Chips als Muster hergestellt für die Ermittlung der Berstwerte (Abbildung 9). Zuerst wurde ein pneumatisches Setup verwendet, das einen Maximaldruck von maximal 4bar zulässt. Dieser Druck führte noch nicht zum Versagen der 0,3mm dicken Glasmembran, daher wurde ein Setup mit einer Mr.-Q Pumpe verwendet. Die in dieser Pumpe eingesetzten Glasspritzen dürfen bis 10 bar belastet werden. Auch dieser Druck führte noch nicht zum Versagen der dünnen Glasmembran. Daher wurde ein Setup mit einer HPLC-Pumpe verendet. Diese erlaubt Drücke bis 400 bar. Diese Pumpe wird für den Test von Kundenreaktoren eingesetzt. Hier sind Drücke von 30bar und 40 bar übliche Druckbereiche. Diese Reaktoren bestehen dann aber typischerweise aus zwei 3mm dicken Layern. Im Bereich der Objektträger-Formate werden üblicherweise zwei 1mm dicke Layer aus Glas verwendet. Die Kanalbreiten liegen dann aber üblicherweise unter 100µm, in einigen Fällen auch bis 400µm.

Der Druckaufbau erfolgte über Standard IDEX-Verschraubungen und Klemmhalterungen. LTF verfügt über ein Verfahren zum Aufbonden von Glasgewinden mit dem Format 1/4“ UNF-28 für diese IDEX-

Gewinde. Um eine weitere Temperaturbelastung für die 0,3mm dicke Glasmembran auszuschließen wurde zu diesem Zeitpunkt noch darauf verzichtet. Die Chips werden für diese Art von Drucktest typischerweise mit einer Flussrate von 0,5 bis 0,6 ml/min gefüllt. Danach wird das Ventil am Auslass geschlossen. Für die Ermittlung der Berstwerte wird dann eine Flussrate von üblicherweise 0,1ml/min verwendet, um einen Druckbereich von 30 bar anzufahren. Auf Grund der sehr dünnen Glasmembran wurde in einem ersten Versuch dieser Wert auf 0,05ml/min abgesenkt. Mit diesen Parametern wurde bei dem Chip#1 ein Berstwert von erstaunlichen 23bar erzielt (siehe Abbildung 9). Bei einem zweiten Chip wurde die Flussrate auf 0,025 ml/min abgesenkt. Hier wurde ein Berstwert von 25 bar erzielt (Abbildung 9). Die Ermittlung der maximalen Druckwerte erfolgte durch die Auswertung der Videosequenzen die für die Dokumentation und die Auswertung erstellt wurden.

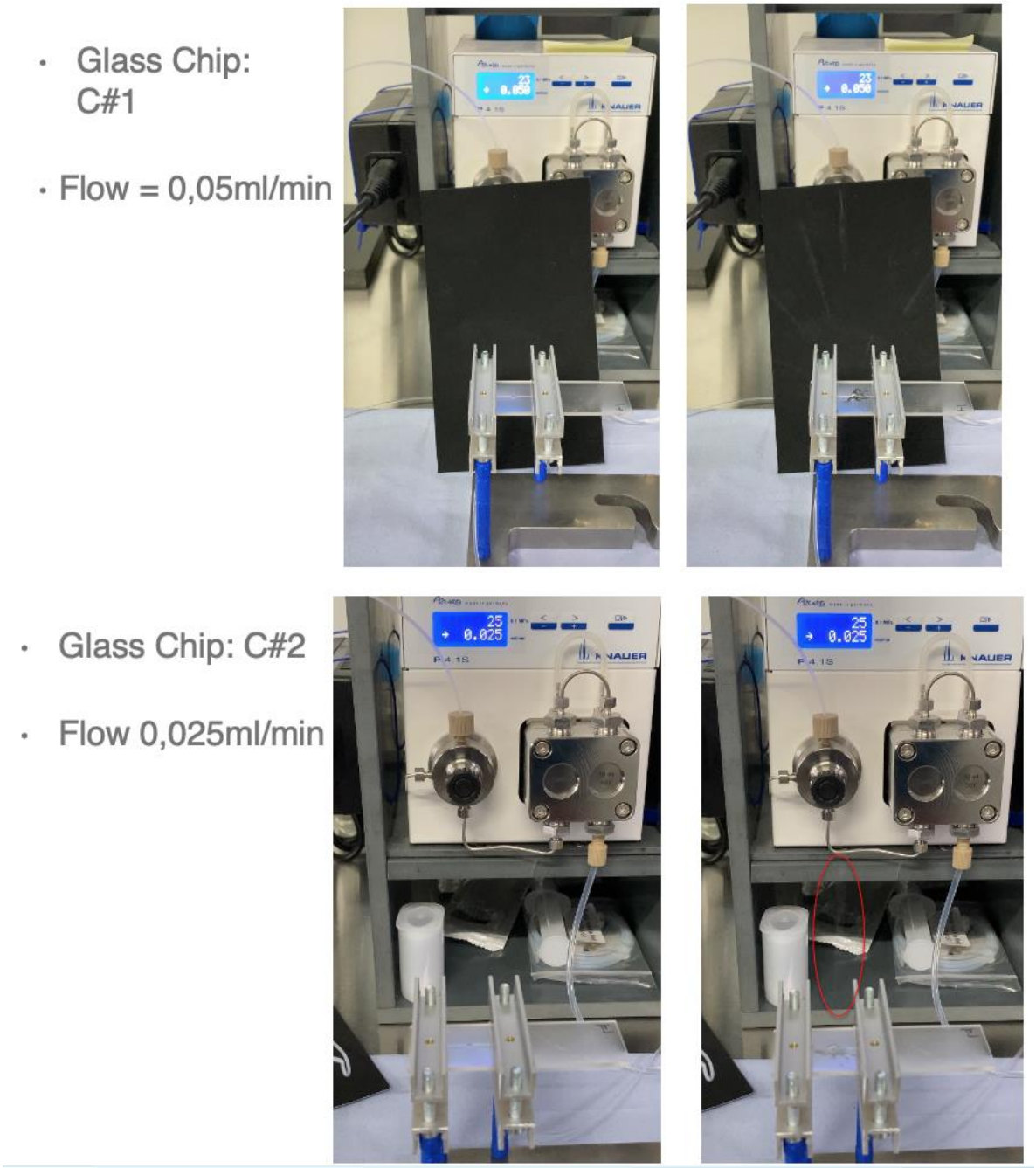

Abb. 9: Ergebnisse der Bersttests der thermisch gebondeten Testchips C#1 (oben, 0,05ml/min) und C#2 (unten, 0,025ml/min). Der maximale Druck wurde aus dem jeweils aufgenommen Video zur Dokumentation aus den aufeinanderfolgenden Bildern extrahiert.

Für die gebondeten Testchips wurden somit Berstwerte von 23 bar und 25 bar ermittelt, die für dieses Projekt aufgebauten Testschips mit der nur 0,3mm dicken Glasmembran für die optische Auswertung sind somit für erste Versuche ausreichend druckfest. Für einen geklemmten Mikroreaktor mit einer so dünnen Abdeckung der Kammer wurden nur maximal 3,5 bar ermittelt (siehe oben). Für die Versuche mit NV-Diamanten wurden die thermisch gebondeten Chips favorisiert.

Mit solchen Testchips wurden ebenfalls Druck-Fluss-Kurven ermittelt. Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse für den Chip C#4 und Test Chip C#5. Auf diese Chips wurden Glasgewinde aufgebondet, um einen einfachen Anschluss für die später geplanten Beschichtungen mit den NV-Diamanten als auch die darauffolgenden Temperatur-Messungen beim Projektpartner Universität Ulm zu ermöglichen. Die Durchfluss-Messungen ergaben einen Druckabfall von weniger als 1bar bei der maximalen Flussrate von 100ml/min mit der eingesetzten Mr. QD-Pumpe mit den 100 ml Spritzen.

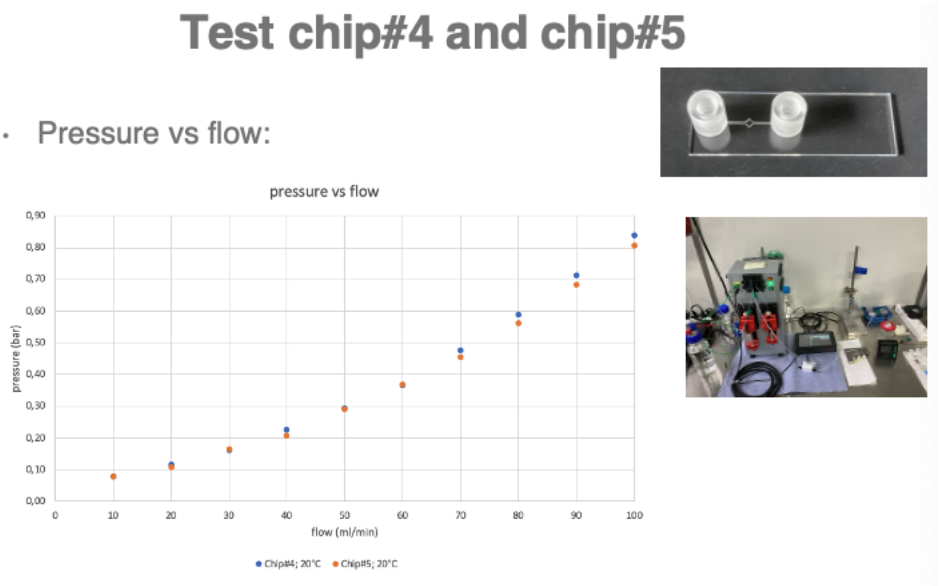

Abb. 10: Druck-Fluss-Kurve für die Chips C#4 und C#5 mit den aufgebondeten Glasgewinden und dem Setup mit einer Mr. QD Pumpe.

Mit dem im Meeting in Kassel übergebenen Quantendiamanten (D#1), noch ohne aktive Farbzentren, wurde der erste Bondtest durchgeführt, um einen Quantendiamanten durch den Bondprozess hermetisch in der Kammer einzuschließen (siehe auch Abbildung11).

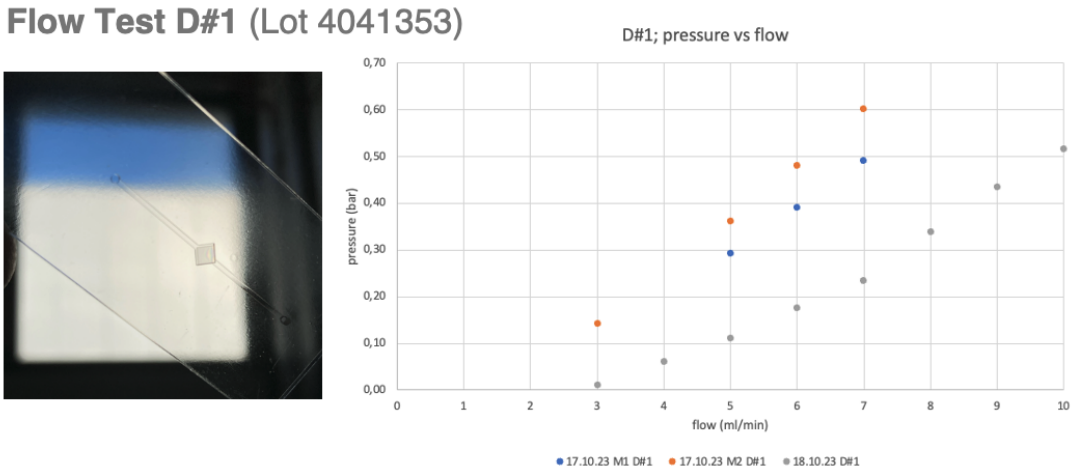

Abb. 11: Druck-Fluss-Kurven für den Quantendiamant D#1 hermetisch fixiert in einem Testchip (D#1)

Mit diesem wurden mehrfach Druck-Fluss-Kurven aufgenommen. Wie aus der Abbildung 11 erkennbar ist, wurden hier jeweils unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Dies deutet auf unterschiedliche Positionen des Quantendiamanten in der Kammer hin. Im Anschluss an die Versuche wurde die Position in der Kammer nochmals bestimmt (Abbildung12). Wie daraus zu erkennen ist, hat sich der Quantendiamant in der Kammer zu der Position nach dem Bonden in Richtung Auslass der Kammer verschoben. Für den späteren Einsatz eines solchen Quantensensors sind die Toleranzen zwischen Quantendiamant und Kammerwandung anzupassen. Durch den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten muss vielleicht eine speziell angepasste Aufnahme integriert werden für den Einsatz bei tiefen Temperaturen.

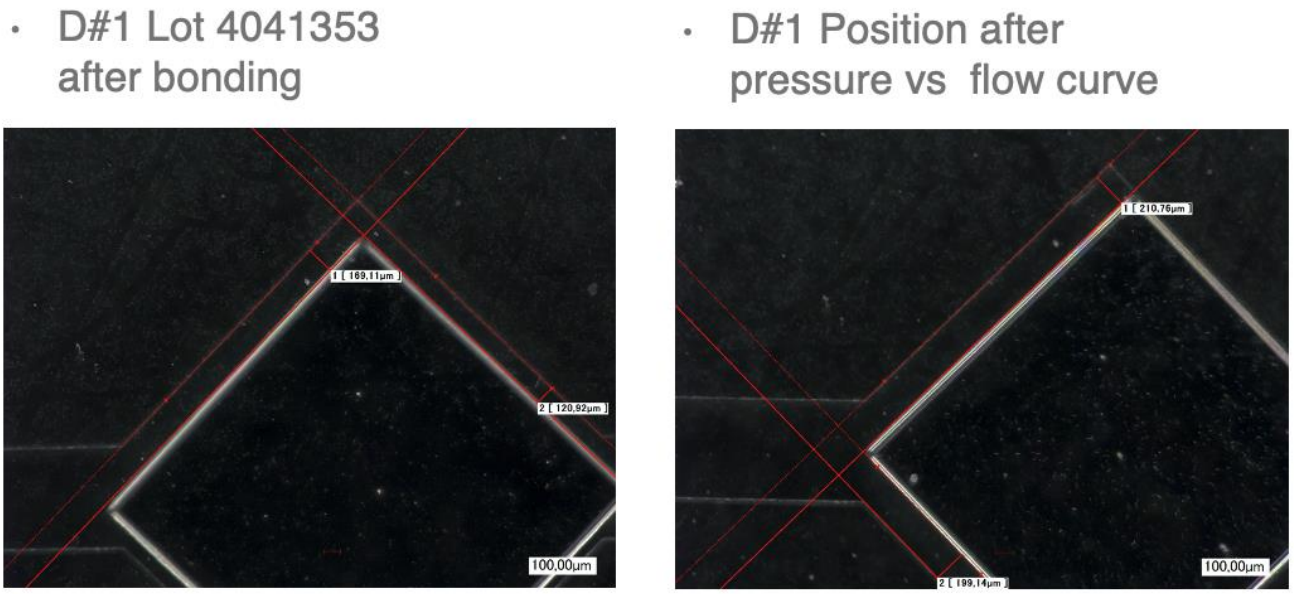

Abb. 12: Quantendiamant D#1 fixiert in dem Testchip vor und nach der Aufnahme der Druck-Fluss-Kurven

Mit dem in einen Chip eingebondeten Diamanten D#1 wurde erste Versuche unternommen für die Realisierung einer Temperaturmessung mit Quantendiamanten. Ausgehend von dem Setup eines hermetisch in einen Kanal eingebondeten Diamantens, oder von Nanodiamanten, die auf die Kanalwände appliziert werden sollten, wurde eine Pumpe vorgesehen und eine Wärmequelle, mit dem eine Flüssigkeit erwärmt und dann durch den Kanal mit den Quantendiamanten gepumpt werden sollte. Dies versprach geringere Wärmeverluste als eine elektrische Heizung und eine direktere Heizung des umströmten Diamantens und mehr Freiheit für den Messaufbau auf dem Messtisch. Die Wärmeleitung des verwendeten Borofloatglas BF33 (1.2 W/(m*K) versprach geringe Wärmeverluste in den Messtisch. Abbildung 13 zeigt den ersten Aufbau mit einem auf 65 °C heizbaren Ultraschallbecken und einem Mr-Lab-VS Reaktor als Wärmetauscher.

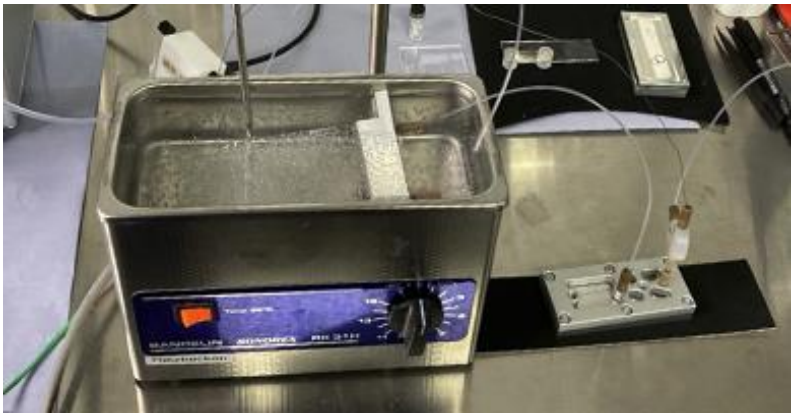

Abb. 13: Erstes Setup für die Temperierung des Quantendiamanten D#1 im Kanal mit einem Mr. Lab-VS Reaktor als Wärmetauscher. Im Ausgang ist ein Temperaturfühler integriert zur Ermittlung der Temperatur die der Diamant als Sensor gesehen hat.

Im Ausgang wurde ein Temperaturfühler integriert zu Ermittlung der Temperatur die der Diamant als Sensor gesehen hat. Die für diese Versuche verwendete Mr. QD-Pumpe verfügt über einen solchen K-Typ Sensor mit 0.5mm Durchmesser. Dieser konnte somit in den Ablauf des Chips integriert werden, um die von dem Quantensensor gesehene Temperatur aufzunehmen.

Nach den ersten Versuchen mit unterschiedlichen Flussraten wurde zur Erhöhung der erzielbaren Ausgangstemperatur statt eines Mr. Lab-V Reaktors mit einer Kanallänge von 1.7m eine 3 Meter lange Edelstahlkapillare verwendet (siehe auch Abbildung 14).

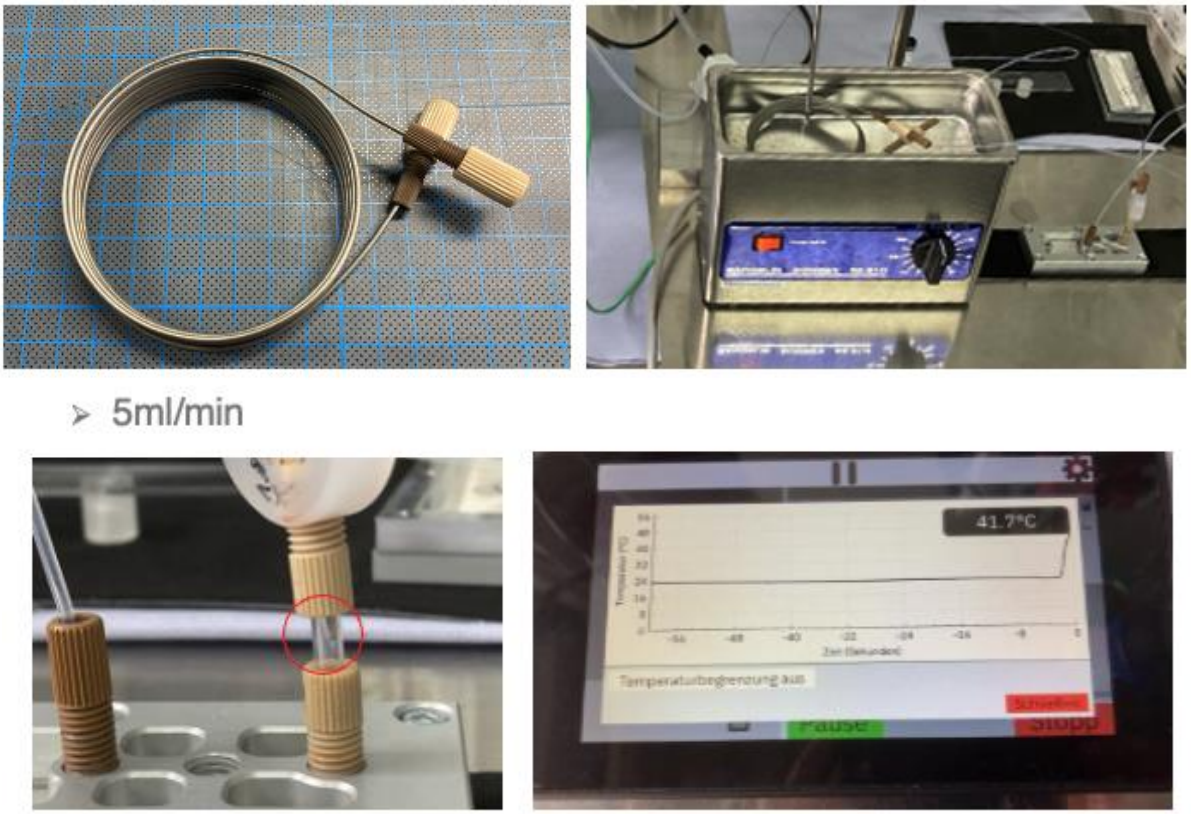

Abb. 14: Finales Setup für die Temperierung des Quantendiamanten D#1 im Kanal mit einer 3 Meter langen Edelstahlkapillare (oben). Darunter die Temperaturmessung mit der Mr. QD Pumpe und die Sensorposition im Ausgang. Innerhalb von 10 Sekunden liegt die Temperatur im Ausgang an bei einer Flussrate von 5ml/min.

Gegen Ende der ursprünglich geplanten Projektzeit standen ein NV-Quantendiamant (D#5) und 2 mg NV-Nanodiamanten für weitere Versuche zur Verfügung. Mit diesen wurden weitere Muster aufgebaut für die Vermessung beim Projektpartner Universität Ulm. Für die Messung mit NV-Nanodiamanten wurde der Chip C#4 beschichtet und ein Setup für die Temperaturmessung mit diesem Chip entwickelt. Final wurde hierfür wieder ein Heizbecken verwendet, das bis auf 65 Grad hochgeheizt werden kann. Die NV-Nanodiamanten im Kanal wurden mit entsprechend temperierten DI-Wasser aufgeheizt, das durch eine Spritzenpumpe und einen entsprechend dimensionierten Wärmetauscher auf Temperatur gebracht wird. Abbildung 15 zeigt das Setup. Final wurde auch hier eine 3 Meter lange Edelstahlkapillare mit 3,2mm Außendurchmesser und 1,6mm Innendurchmesser verwendet, mit dem die Versuche von dem C#4 Chip erfolgreich durchgeführt werden konnten. Die Messung der Temperatur im Heizbecken und im Auslass des Chips erfolgte durch ein digitales Thermometer mit zwei Anzeigen (Proster PST DE). Die kontinuierliche fördernde Spritzenpumpe aus den Versuchen mit dem Chip D#1 wurde durch eine kompakte Spritzenpumpe ersetzt (A-300). Damit war man bei den Versuchen mit dem Chip C#4 auf 20 ml begrenzt.

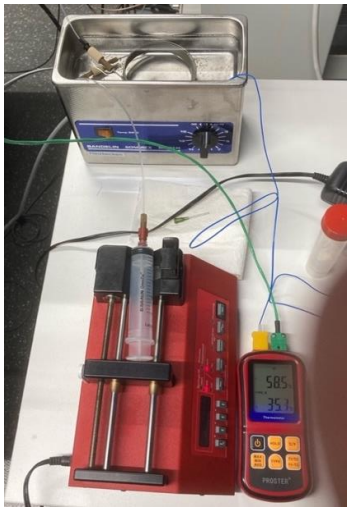

Abb. 15: Setup für die Temperierung des mit den NV-Nanodiamanten beschichteten Testchip C#4. Für die Versuche wurde eine kompaktere Spritzenpumpe A300 verwendet. Die Anzeige der Temperatur im Heizbecken als auch im Auslass erfolgte über ein digitales Thermometer für beide Kanäle.

Versuche zur Temperaturmessung mit NV-Quantendiamanten

Die Vermessung des Testchips C#4 mit den NV-Nanodiamanten wurde Anfang Dezember 2023 beim Projektpartner Universität Ulm durchgeführt. Abbildung 16 zeigt den Aufbau des konfokalen Mikroskopes, das benutzt wurde, um die Aufnahmen der einzelnen NV-Zentren zu machen. Der Strahlengang des grünen Lasers und der Detektionspfad (rot) sind entsprechend dargestellt. Die HF-Anregung wurde benutzt, um die richtige Anregung für die Fluoreszenz zu erhalten. Auf eine Anregung mit HF kann verzichtet werden, wenn die Fluoreszenz-Abklingzeiten ausgewertet werden.

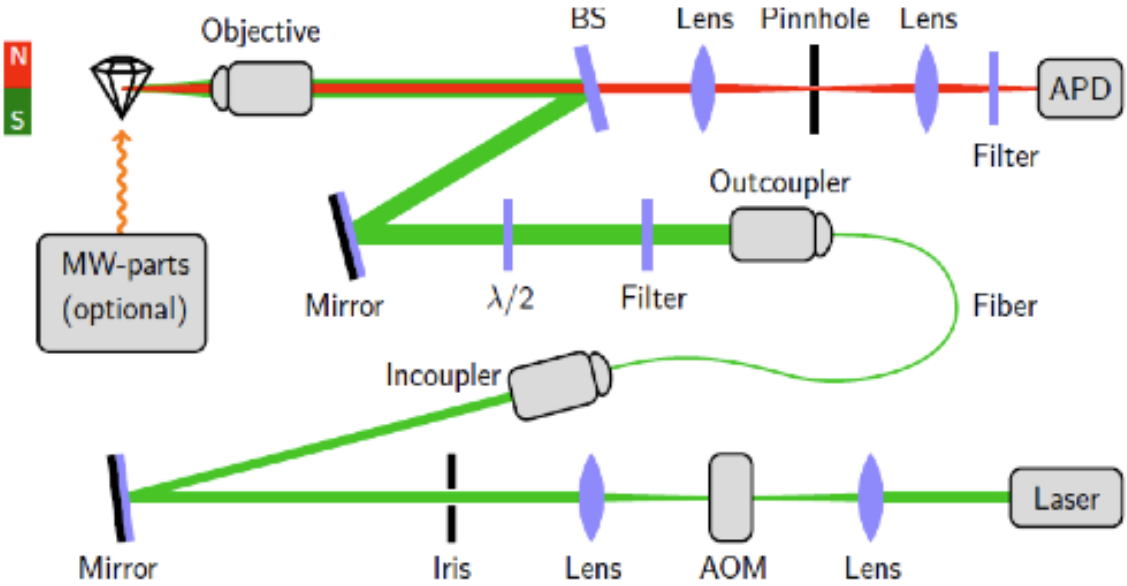

Abb. 16: Setup für die Temperaturmessung an der Universität Ulm auf dem konfokalen Mikroskop (unten) und Verlauf der Strahlengänge (oben). Die richtige Anregung der NV-Nanodiamanten erfolgte durch Einspeisung eines Hochfrequenzsignals. Für die Ermittlung des Temperatureinfluss wurde heißes DI-Wasser durch den Kanal gepumpt. Die Referenzmessung erfolgte im Auslass mit Hilfe eines in der Strömung platzierten K-Sensors.

Zuerst erfolgte eine optische Charakterisierung der Nanodiamanten auf dem Chip C#4. Einige der hellen Flecken sind native NV-Zentren (markiert mit einem blauen Kreis) im Diamanten (siehe Abbildung 17). Andere helle Flecken sind wahrscheinlich Schmutz, der sich während des Prozesses auf der Oberfläche festgesetzt hatte. Die Probe war so weit sauber, ohne hellen Hintergrund, geeignet für einzelne NV-Erfassungsexperimente. Die Fluoreszenz wird mit einem Objektiv mit niedriger NA erfasst, daher sind die Fluoreszenzzahlen niedrig. Für die Sensorexperimente wurde ein Objektiv mit hoher NA verwendet, das das Signal von den NV-Zentren verbessert hat.

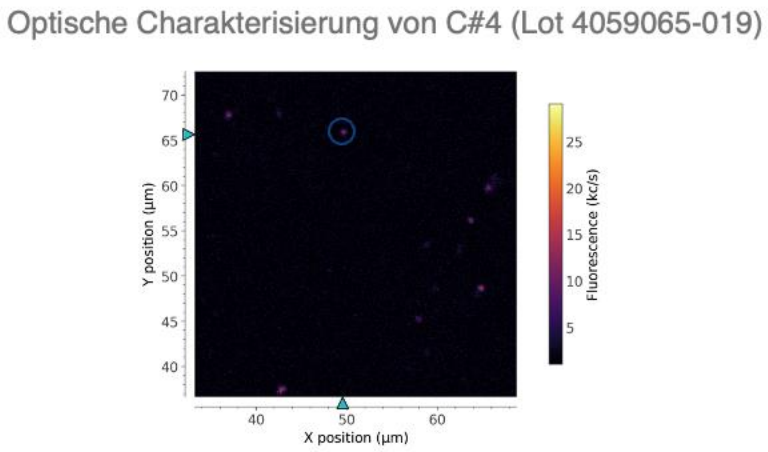

Abb. 17: Ergebnis der optischen Charakterisierung. Einige der hellen Flecken sind native NV-Zentren (markiert mit einem blauen Kreis) im Diamanten. Die Fluoreszenz wird mit einem Objektiv mit niedriger NA erfasst, daher sind die Fluoreszenzzahlen niedrig. Für die Sensorexperimente wurde ein Objektiv mit hoher NA verwendet, das das Signal von den NV-Zentren verbessert.

Danach erfolgte ein Umbau auf ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur, um die Signalstärke der NV-Zentren zu erhöhen und die Montage eines Drahtes, um mit Hochfrequenz den richtige Spin zu aktivieren zu können.

Im Anschluss daran erfolgte ein Anbau der Verschlauchung und die Inbetriebnahme des Systems für die Temperierung der Nanodiamanten. Abbildung 18 zeigt den finalen Aufbau mit allen Anschlüssen.

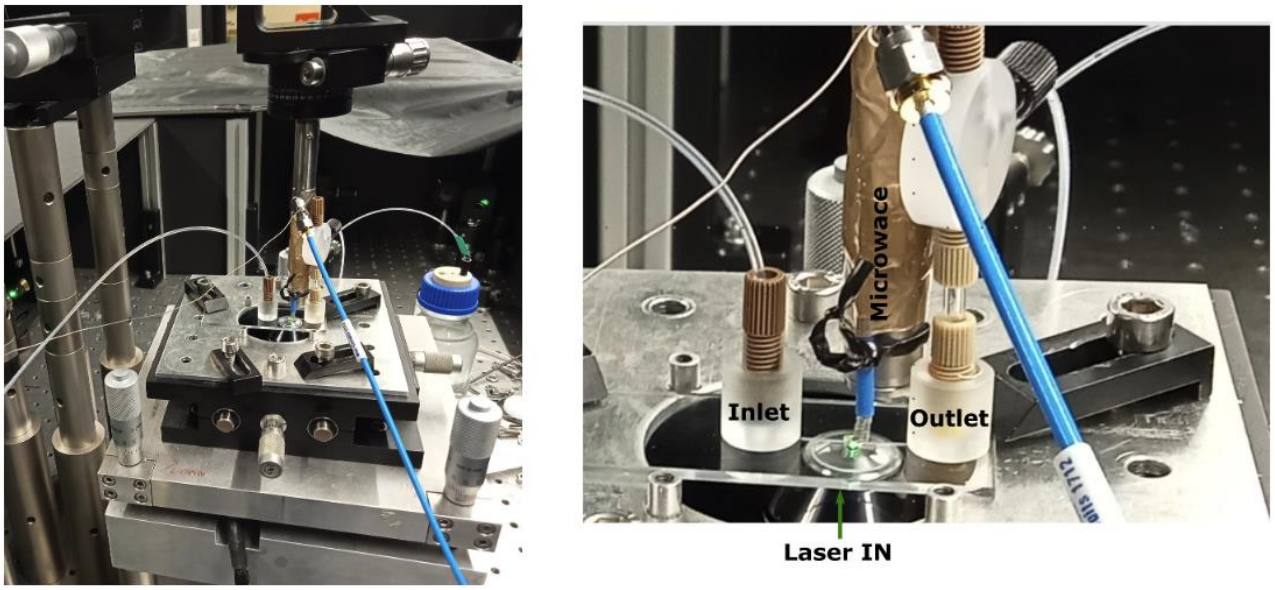

Abb. 18: Aufbau von Chip C#4 auf dem konfokalen Mikroskop (links) und finale Setup mit allen Anschlüssen an dem Chip für die Thermalisierung der Nanodiamanten und der Hochfrequenz zur Aktivierung des Spins

Nach der Justierung der Laserleistung wurden mehrere der hellen Spots untersucht. Abbildung 19 zeigt Spektren aufgenommen von dem Chip C#4. Die an ausgewählten hellen Flecken aufgenommenen Photolumineszenzspektren bestätigen, dass es sich bei den hellen Flecken tatsächlich um Nanodiamanten mit NV-Zentren handelt.

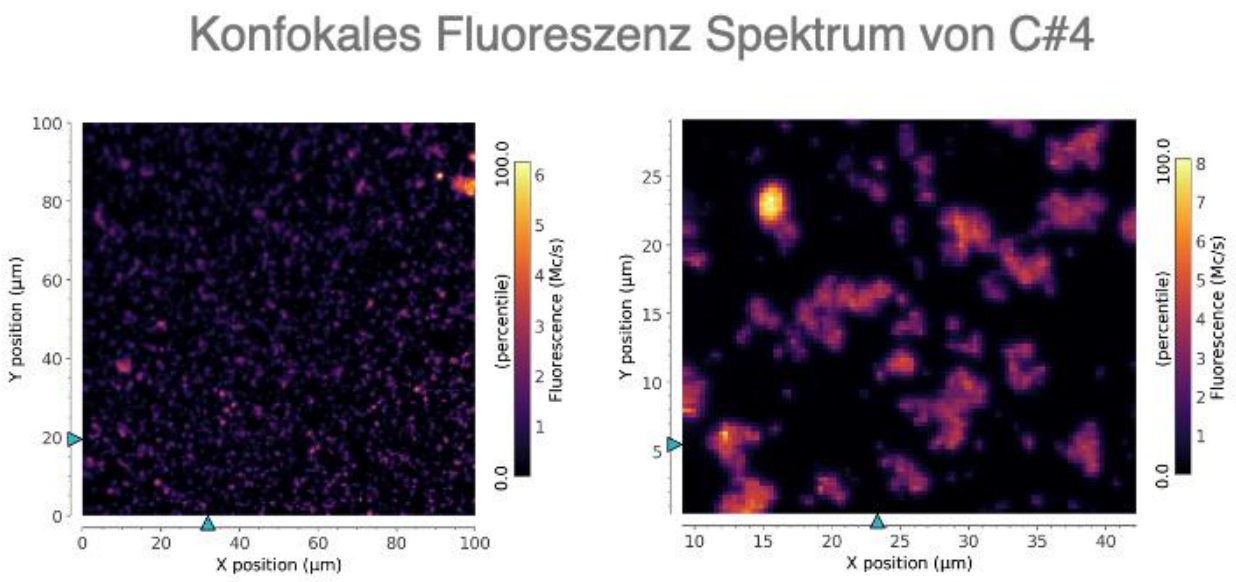

Abb. 19: An ausgewählten hellen Flecken aufgenommenen Photolumineszenzspektren bei dem Chip C#4 bestätigen, dass es sich bei den hellen Flecken tatsächlich um Nanodiamanten mit NV-Zentren handelt.

In einer anderen Darstellung der spektroskopischen Untersuchung zeigen sich in der Fluoreszenz-aufnahme eines NV-zentrums die beiden Ladungszustände des Zentrums an den beiden Peaks (siehe Abbildung 20)

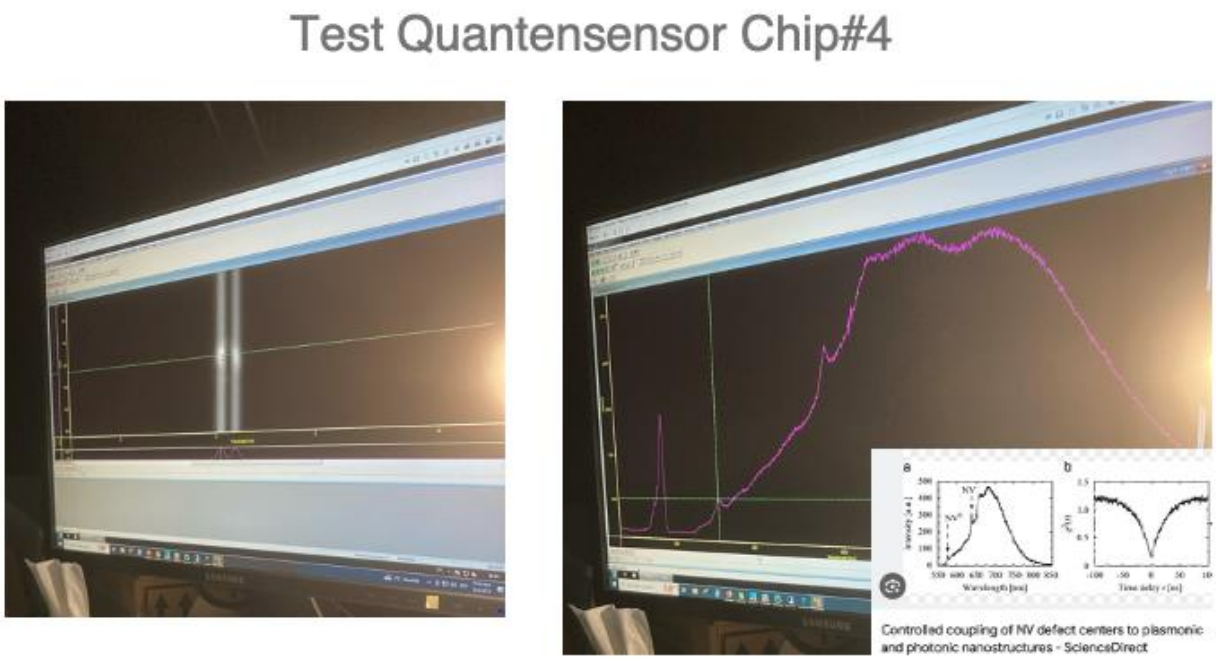

Abb. 20: Spektroskopische Untersuchung eines NV-Zentrums zeigt das Vorliegen von zwei verscheiden Ladungszuständen (Peaks) und damit einen dotierten Nanodiamanten.

In Folge wurde mehrere Durchgänge mit unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Photolumineszenzspektren aufgenommen. Die Messungen mit dem Testchip C#4 mit applizierten Nanodiamanten zeigten eindeutig die unterschiedlichen Temperaturen bei der Auswertung der ODMR-Spektren (Abbildung 21).

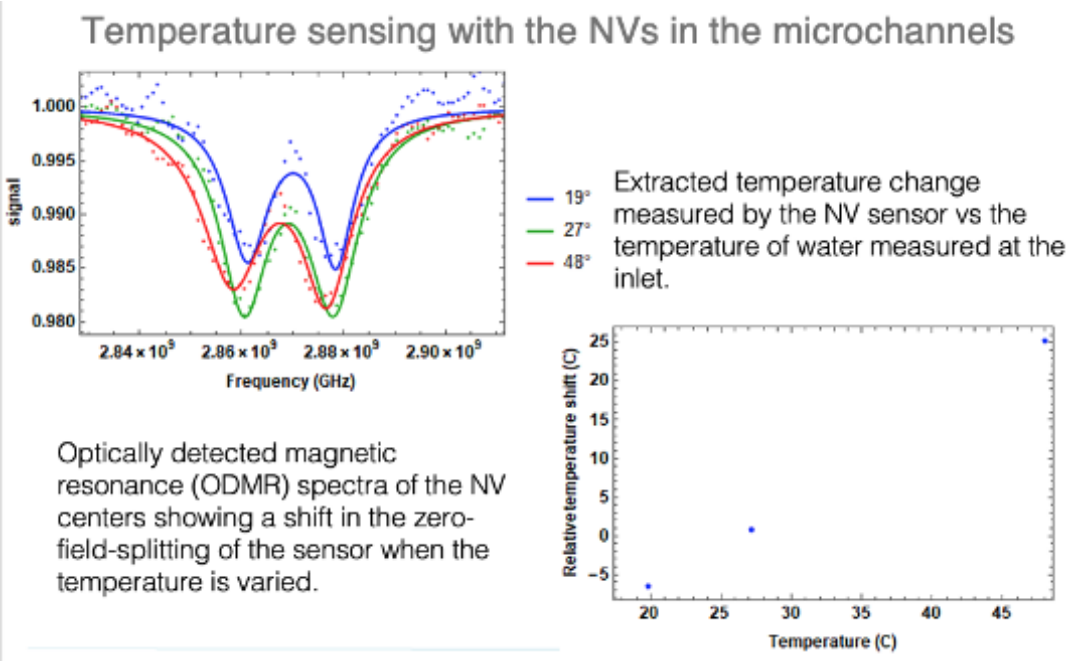

Abb. 21.: Ergebnisse der Temperaturmessung mit dem Testchip C#4 mit NV-Nanodiamanten.

NV-Quantendiamant D#5

Zur Vorbereitung einer Messserie mit dem dotierten Quantendiamant D#5 wurde dieser in einen Chip eingebondet und dieser Chip dann mit Glasgewinden versehen. Hierbei war zu beachten, dass der Diamant mit der richtigen Seite in den Kanal eingelegt wird, damit die dotierte Seite auf die Seite mit dem 0.3mm dicken Glaslayer zeigt für die Fluoreszenzmessungen. Abbildung 22 zeigt den Chip mit den Gewinden und die Durchflussmessungen mit dem eingebondeten Diamanten D#5. Ermittelt wurde ein Druckverlust von 0,61 bar bei 10ml pro Minute DI-Wasser bei 20°C.

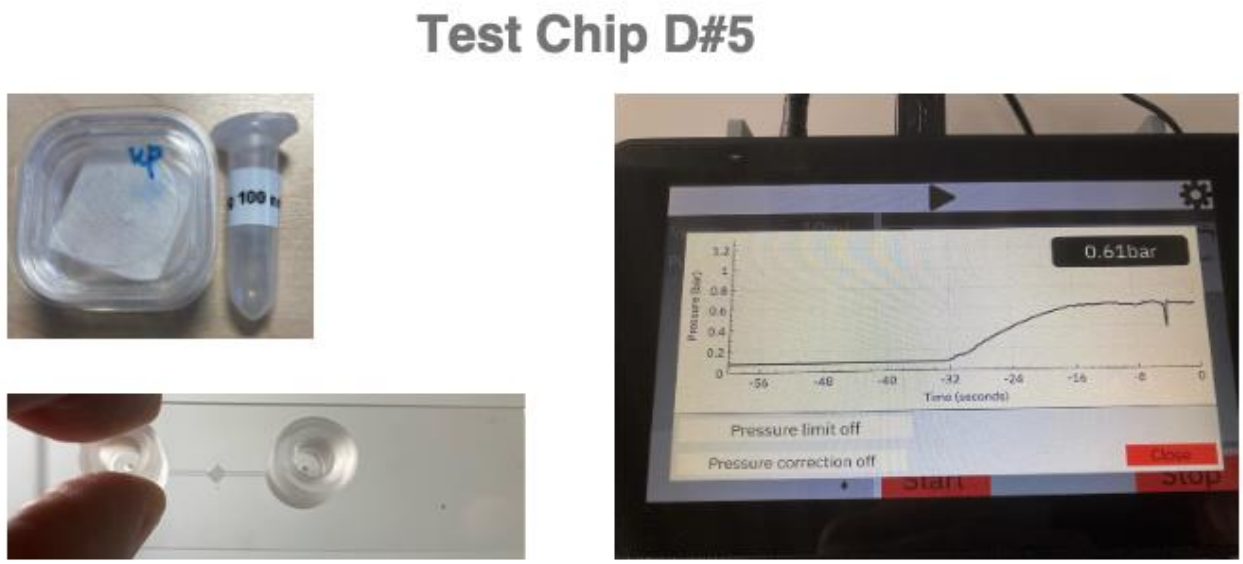

Abb. 22.: Ergebnisse der Durchflussmessungen mit dem Chip D#5

Zur Erweiterung des Messbereichs wurden Modifikationen an dem Heizbad und an der Pumpe verwendet. Durch die Verwendung eines speziell angefertigten Deckels für das Heizbad konnte die Temperatur bis auf 80 °C erhöht werden, die Verwendung einer 50ml Spritze in einer modifizierten Halterung erlaubte Pumpzeiten in einem Messdurchgang bis zu 5 Minuten (siehe auch Abbildung 23).

Abb. 23.: Vorbereitung der Messserie mit dem Chip D#5. Um die Messzeit bei ml bis auf 5 Minuten zu erhöhen wurde eine 50 ml Spritze beschafft.

Im Mai 2024 konnten diese Messungen mit dem eingebondeten NV-Quantendiamanten D#5 beim Projektpartner Universität Ulm wiederholt werden. Auch diese Messerien wurden wieder von Priyadharshini Balasubramanian durchgeführt.

Das Auffinden der Bereiche mit den Kristalldefekten erwies sich als schwierig, da diese nur einen Durchmesser von 200µm aufweisen. Nach längerem Suchen nach einem der dotierten Bereiche wurde durch Drehen des Chips um 45 Grad der NV-Quantendiamant parallel zum Antrieb des x-y-Tisches ausgerichtet. Einer der dotierten Bereiche konnte dann mit den Koordinaten aus der Implantation-Map entsprechend angefahren werden (siehe Abbildung 24).

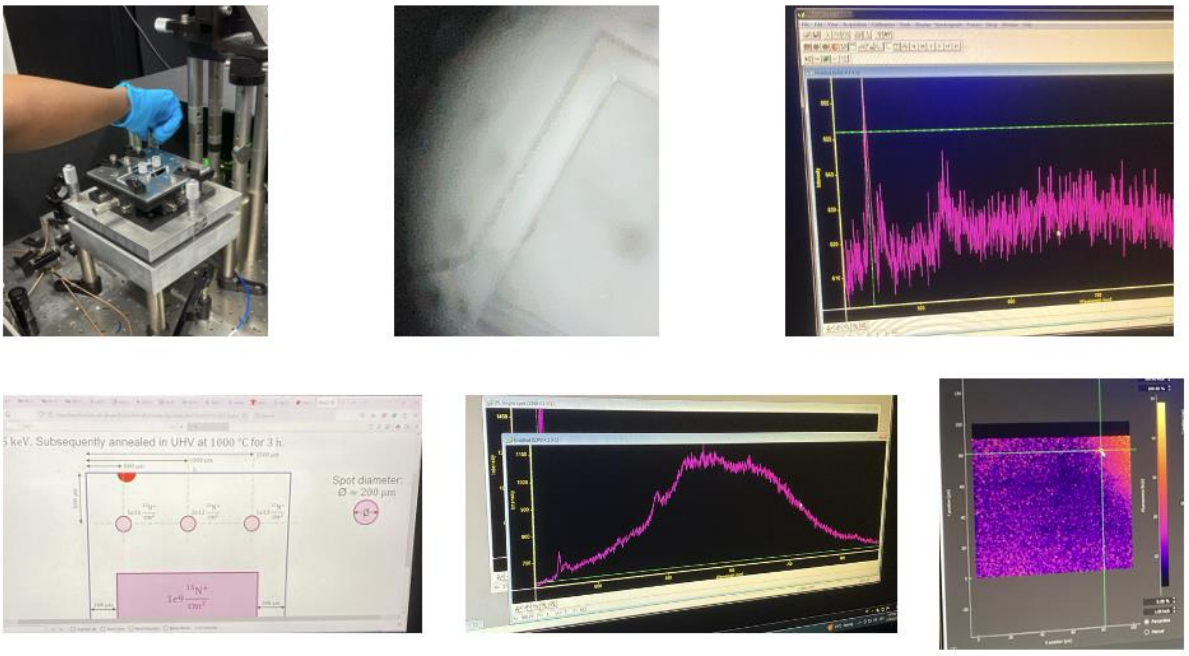

Abb. 24.: Temperaturmessung mit dem NV-Quantendiamant D#5. Blick auf den Diamanten im Kanal (oben Mitte) und die Kontrolle der Ramanlinien (oben rechts). Mit Hilfe der Implantation-Map (unten links) wurde einer der dotierte Bereiche (orange, unten rechts) angefahren.

Beim Festziehen der Verschraubungen für die Thermalisierung wurde die eine Seite des Chips abgebrochen. Nach dem Ankleben von zwei Objektträgern musste die Prozedur leider wiederholt werden. Abbildung 25 zeigt den dotierten Bereich (orange) der für die Messungen verwendet wurde.

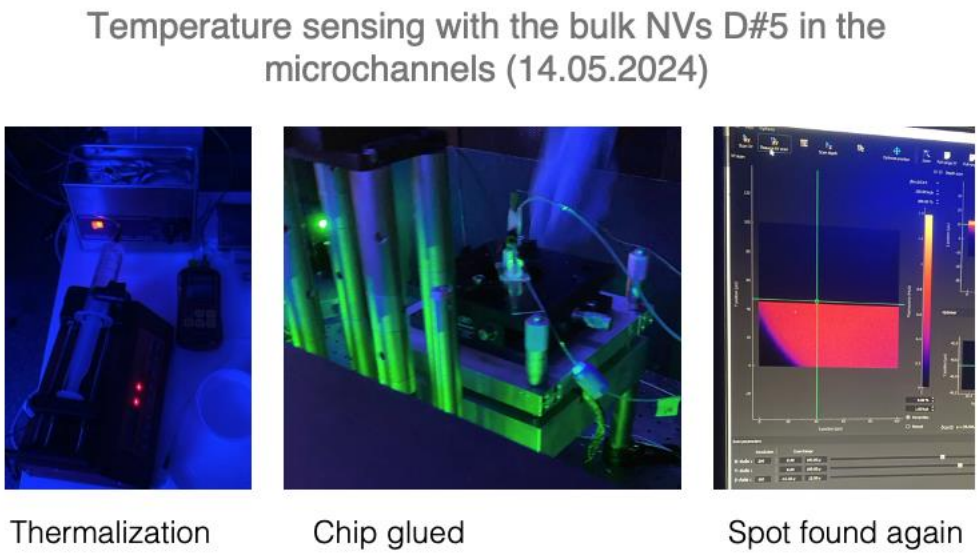

Abb. 25.: Temperaturmessung mit dem NV-Quantendiamant D#5. In der Mitte die geänderte Ausrichtung des reparierten Chips, rechts zeigt die orange Fläche des dotierten Spots.

Mit diesem Setup wurden mehrere Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen als auch eine Messserie durchgeführt (Abbildung 26).

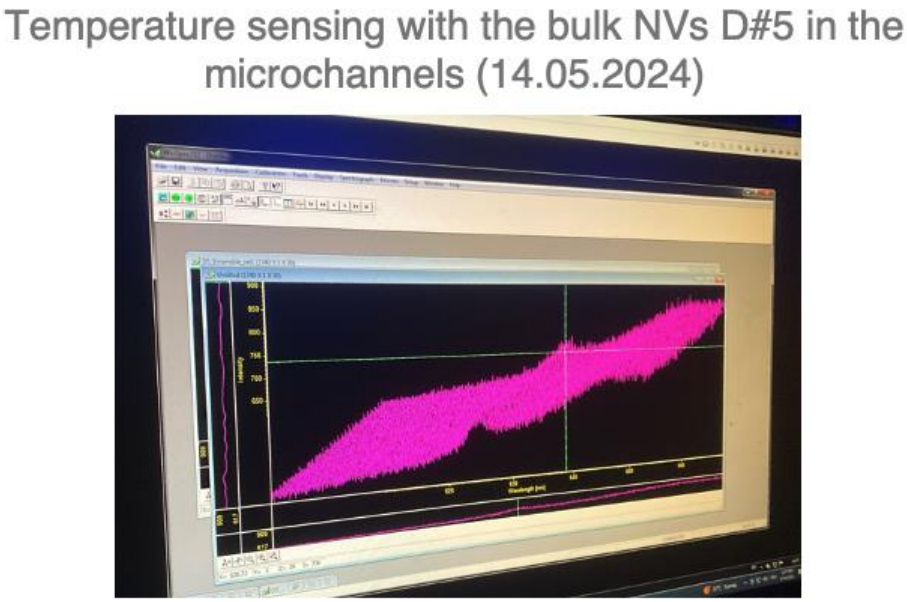

Abb. 26.: Messserie mit D#5

Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit dem NV-Quantendiamanten D#5 über die verschiedenen Temperaturen von 25°C bis 66°C.

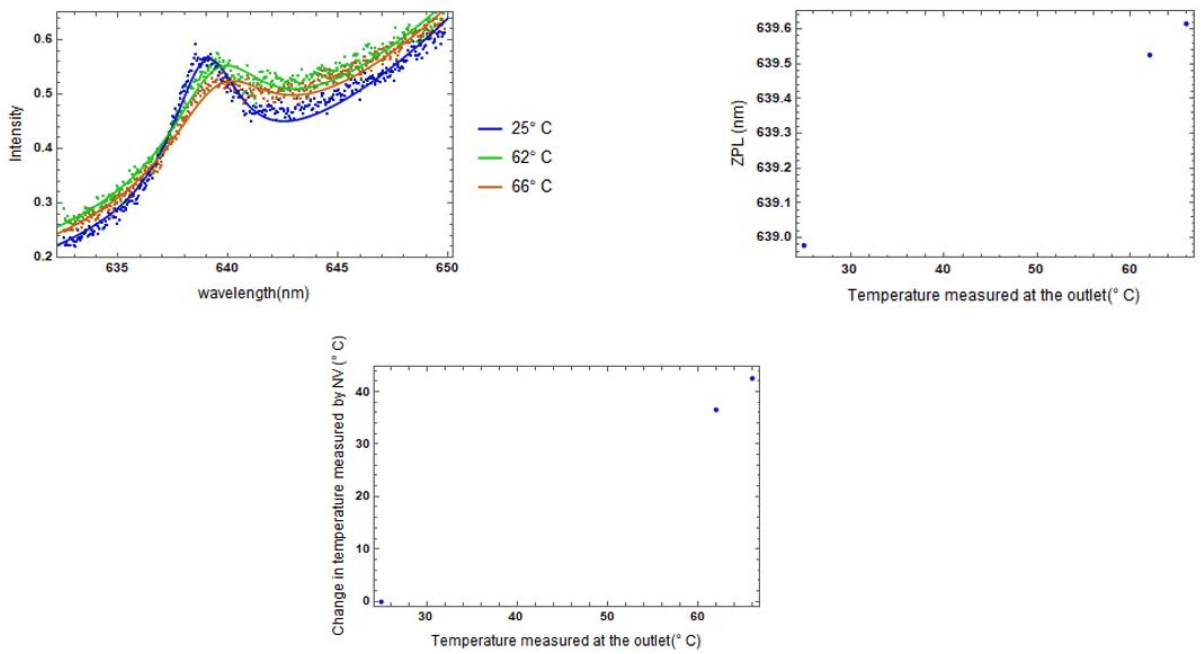

Abb. 27.: Temperaturmessung mit dem in den Kanal eingebondeten Quantendiamanten D#5. Der untersuchte Temperaturbereich konnte für diese Messreihen auf 66 °C erhöht werden

Zusammenfassung

Im Rahmen des MMT-Teilprojektes konnte die Einbindung von Diamantstrukturen in Mikroreaktoren erfolgreich demonstriert werden. Die Messungen beim Projektpartner Universität Ulm bei unterschiedlichsten Temperaturen haben den Nachweis der Funktion erbracht.

Die zur Verfügung gestellten Bulk-Quantendiamanten konnten mit dem vorgegebenen Temperaturlimit von 700°C robust in Kanälen von Borofloatwafern fixiert werden. Die Funktion konnte nach dem Bondprozess der 0,3mm dicken Deckplatte als auch nach Bonden der Gewinde nachgewiesen werden. Die Toleranzen für das Einbonden von einem Diamanten in einen Kanal sind hier noch weiter zu verringern, um eine mögliche Verschiebung des dotierten Bereiches aus dem Focus auszuschließen.

Der Signalabfall beim Testchip C#4, bei dem der Kanal mit den NV-Nanodiamanten beschichtet wurde zeigt, dass hier noch weitere Versuche notwendig sind, um eine haftfestere Verbindung der NV-Nanodiamanten im Kanal für eine Anwendung zu erreichen.

In der Physik ist optisch detektierte Magnetresonanz (ODMR) eine Doppelresonanztechnik, bei der der Elektronenspinzustand eines Kristalldefektes (hier durch Stickstoff Implantation in dem Diamanten erzeugte Kristalldefekte) zur Auslesung optisch gepumpt wird. Ausgewertet wird die Änderung der Frequenz, 1°C erzeugt eine Änderung von ca. 80kHz, eine Druckänderung von einem Bar würde eine Änderung von ca. 16 kHz erzeugen. Änderungen in der Signalstärke im Verlauf der Messungen zeigten aber, dass einige der Nanodiamanten bei den Temperaturtests noch ausgewaschen wurden.