

東海大學應用物理學系
碩士論文

指導教授：林宗欣 博士

微波對螢光奈米鑽石膜螢光的影響

Effect of Microwave on Fluorescent Nanodiamond Films

研究生：鄭翔名

中華民國一〇六年七月

東海大學應用物理學系
碩士論文

論文題目

(中文) 微波對螢光奈米鑽石膜螢光的影響

(英文) Effect of Microwave on Fluorescent Nanodiamond
Films

指導教授：林宗欣 博士

研究生：鄭翔名

中華民國一〇六年七月十三日

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 鄭翔名 君所提之論文

論文題目：

(中文) 微波對螢光奈米鑽石膜螢光的影響

(英文) Effect of Microwave on Fluorescent Nanodiamond
Films

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 林景欣 (簽章)

106 年 7 月 13 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 鄭翔名 君所提之論文

(中文) 微波對螢光奈米鑽石膜螢光的影響

(英文) Effect of Microwave on Fluorescent Nanodiamond
Films

論文口試委員會

召集人 利見興 (簽章)

委員

林宗欣
柯景元

中華民國 106 年 7 月 13 日

誌謝

這兩年來走來，首先要謝謝我的指導教授林宗欣老師。回想當初剛進研究所的我遇到問題時便會不知所措，只想向老師尋求幫助與解答。不過承蒙恩師林宗欣老師引導、鼓勵與啟發，教導了如何尋找相關知識與解決問題的邏輯架構，使我在這些年中獲益匪淺。

然後我要感謝在研究所的兩年中和我一起奮鬥的冠豪。感謝他在我實驗數據出現問題時，不厭其煩地跟我一起討論，陪我尋找解決問題的辦法，也要感謝在課餘之時約我一起健身，使我身體保持健康。在此也要好好感謝健源，你時常與我分享你那深厚的電腦知識，每次與你聊 3c，次次讓我大開眼界。感謝學弟妹們在我課業繁忙之時，幫我分擔實驗室的工作，讓我能專心處理我的事物。

兩年的日子說長不長，說短不短，但實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、毫無邏輯的閒扯、讓人又愛又恨的宵夜以及趕作業的革命情感等。這些回憶我無法忘懷，這都是有你們的陪伴，讓兩年的研究生生活變得絢麗多彩。

中文摘要

本研究將 100nm 螢光奈米鑽石懸浮液滴在微帶天線上製作成螢光奈米鑽石膜，利用 532nm 雷射激發螢光奈米鑽石，使其發出螢光，再以微帶天線施加微波於螢光奈米鑽石薄膜上研究微波對螢光的影響，並以氮空中心模型的數值模擬分析及探討。實驗上我們發現在 2.64GHz 到 2.93GHz 的微波頻率範圍螢光會受微波的影響而下降，並在 2.81GHz 時有最大的下降幅度。我們發現微波強度越強螢光下降的幅度就越大，其反應時間約為 20 秒。除此之外，最大下降幅度也與激發雷射的強度有關。數值模擬的結果與實驗的結果定性上大致相符。不過在最大下降幅度以及反應時間上實驗與數值模擬的結果兩者的數值相差較大，這是需要再進一步去探討的。

關鍵字：螢光奈米鑽石、氮空中心、微帶天線、數值模擬

英文摘要

Abstract

In this study, we dropped suspension of 100nm fluorescent nanodiamonds (FNDs) onto the microstrip antenna to make FND films. We used 532nm laser to excite the films to produce fluorescence and applying microwave to them with the microstrip antenna to study the effect of microwave on the fluorescence of FNDs and used the numerical simulation of the nitrogen-vacancy center model to do further analysis and exploration. In the experiment, we found that the fluorescence decreases under the influence of microwave within the range of 2.64GHz to 2.93GHz and has a largest decrease at 2.81GHz. The stronger the microwave intensity is the more the fluorescence decreases and the response time is about 20 seconds. In addition, the maximum decrease is also relevant with the intensity of the excitation. The results of numerical simulation are in agreement with the experimental results qualitatively. However, values of the maximum decrease and the response time have bigger differences between experimental and numerical results. This should be further investigated.

Keywords: fluorescent nanodiamond, nitrogen vacancy center, microstrip antenna, numerical simulation

目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iii
目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目標	3
1.3 本文架構	4
第二章 實驗相關技術與理論	6
2.1 螢光奈米鑽石製備	6
2.2 NV ⁻ 中心之能階結構與光探測磁共振	7
2.3 微帶天線	10
第三章 研究方法	12
3.1 實驗流程	12
3.2 實驗樣品與製備	14
3.3 實驗設備	14

3.3.1	共焦式螢光顯微鏡.....	14
3.3.2	雷射.....	16
3.3.3	微波產生器與微波訊號放大器.....	16
3.4	實驗架構.....	19
3.5	NV-中心之七能階的速率方程式.....	20
第四章	結果與討論.....	23
4.1	天線設計模擬與量測結果.....	23
4.2	微波對螢光奈米鑽石螢光的影響.....	25
4.2.1	不同頻率的微波對奈米鑽石的影響.....	26
4.2.2	不同強度的微波對奈米鑽石的影響.....	27
4.3	微波與螢光奈米鑽石的反應時間.....	29
4.4	雷射激發功率之微波與螢光奈米鑽石表現變化.....	33
第五章	結論.....	36
	參考文獻.....	38

表目錄

表 3-1 躍遷速率值	22
表 4-1 微帶天線設計參數	24

圖目錄

圖 1-1 螢光奈米鑽石與染料高分子的比較.....	2
圖 1-2 NV 示意圖	3
圖 1-3 本文架構	5
圖 2-1 螢光奈米鑽石製備流程示意圖	6
圖 2-2 NV-center 的螢光光譜.....	7
圖 2-3 NV ⁻ 中心的能階	8
圖 2-4 螢光奈米鑽石之光探測磁共振光譜.....	9
圖 3-1 實驗流程圖	13
圖 3-2 共焦式螢光顯微鏡原理圖	15
圖 3-3 雷射型號 lsr532nl-200.....	16
圖 3-4 微波產生器型號 ESG-A series-E4421B.....	17
圖 3-5 微波訊號放大器型號 ZHL-16W-43+.....	18
圖 3-6 微波訊號輸出穩定性	19
圖 3-7 實驗架構圖	20
圖 4-1 微帶天線示意圖	24
圖 4-2 實際量測與模擬微帶天線的反射損耗.....	25
圖 4-3 100nm 螢光奈米鑽石的螢光強度變化.....	27
圖 4-4 不同強度的微波對螢光奈米鑽石的影響.....	28

圖 4-5 不同強度的微波對螢光奈米鑽石的影響之模擬.....	29
圖 4-6 微帶天線磁場強度分佈圖的理論模擬.....	30
圖 4-7 螢光奈米鑽石在微帶天線上位置圖.....	30
圖 4-8 位置 A、B、C 點之螢光奈米鑽石與微波反應時間的關係....	31
圖 4-9 螢光奈米鑽石與微波反應時間的模擬.....	32
圖 4-10 雷射功率之微波對螢光奈米鑽石螢光的影響.....	34
圖 4-11 模擬激發強度之微波對螢光奈米鑽石螢光的影響 (RF=10、 200).....	35



第一章 緒論

1.1 研究背景

奈米科技的出現，打破了各個領域的界限，被譽為二十一世紀最重要的前瞻技術之一[1-4]。在奈米科技的研究不斷進步的同時，科學家發現奈米科技結合奈米材料有無可限量的發展潛力與想像空間。螢光奈米鑽石是一種優秀的奈米材料。在近年來的研究顯示，其具有優異的生物相容性、表面容易修飾、光穩定度佳、化學穩定度高又能發出多彩的螢光[5, 6]等優點。螢光奈米鑽石受到綠色光(500-600 nm)照射時，會發出波長為 637 nm 左右的紅光。這些螢光非常穩定，不會有光漂白和光閃爍的現象，很容易以光學顯微鏡偵測到[6]。由圖 1-1 觀察螢光奈米鑽石和染料高分子的比較[6]，發現有機螢光分子具有光閃爍(圖 1-1 紅色箭頭)和光漂白(圖 1-1 綠色箭頭)的現象，而螢光奈米鑽石沒有這兩種缺點。

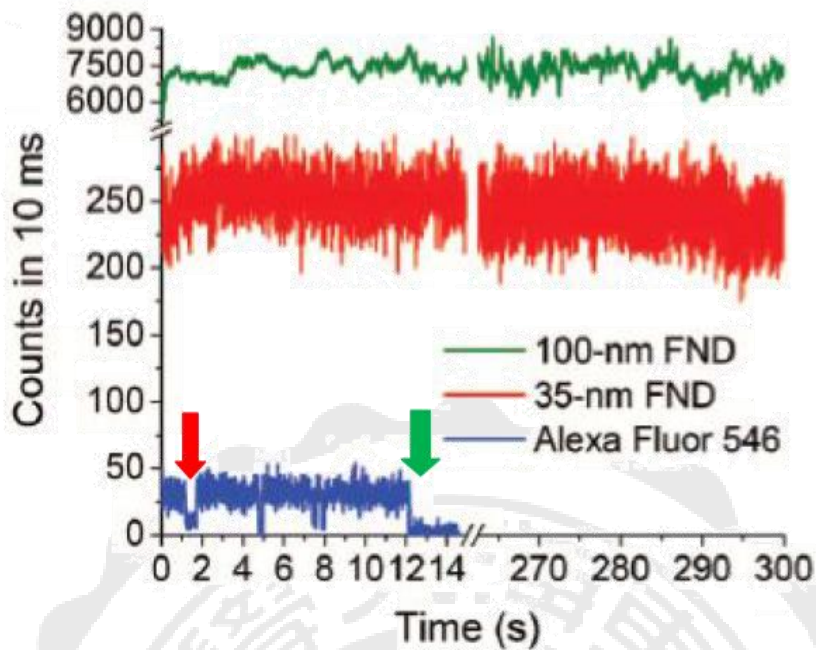


圖 1-1 螢光奈米鑽石與染料高分子的比較[6]

螢光奈米鑽石之所以會發出螢光，主要在於螢光奈米鑽石在製程時所產生的缺陷[7][8]，缺陷在接受可見光激發後便會發出螢光。螢光奈米鑽石的缺陷包含氮-空缺(圖 1-2)[9]、矽-空缺，以及鎳-空缺和鉻-空缺，其中矽-空缺發光效率較差，而鎳和鉻的缺陷則在製程方面較困難[10][11]，不同的缺陷所發出來的螢光都不一樣。由於螢光奈米鑽石中的氮-空缺中心的螢光性質比起其它的缺陷來說其性質非常穩定，故研究螢光奈米鑽石的團隊大部分都是都是以氮-空缺中心為主，因此本實驗以含有氮-空缺中心的螢光奈米鑽石來作為研究項目。

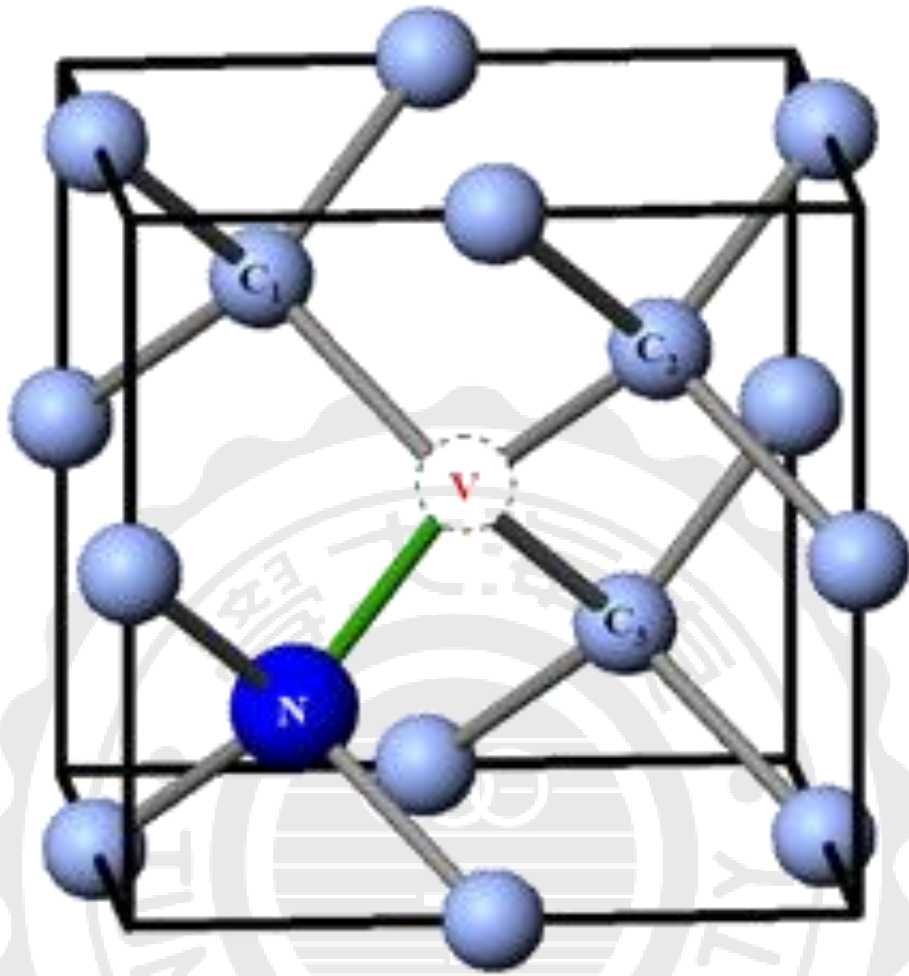


圖 1-2 NV 示意圖[9]

1.2 研究目標

本研究以 100nm 螢光奈米鑽石膜為樣品，採用不同頻率、強度之微波施加於螢光奈米鑽石，來觀察微波對螢光奈米鑽石的影響，並對螢光奈米鑽石動態與靜態的反應做分析。

1.3 本文架構

本研究整體架構如(圖 1-3)，本研究之內容分為五個章節，內容如下：

第一章 緒論：首先蒐集國內外微波對螢光奈米鑽石影響的相關文獻，接著介紹本論文之研究動機、研究目的及全文架構。

第二章 實驗相關技術與理論：蒐集本論文之相關文獻，了結其基礎原理對本文進行比較與應用。

第三章 研究方法：詳細敘述實驗設備及儀器的介紹，並說明實驗的操作方式。

第四章 結果與討論：將實驗結果以圖表方式呈現，對不同的實驗條件進行說明及綜合討論。

第五章 結論：綜合各項結果與討論。

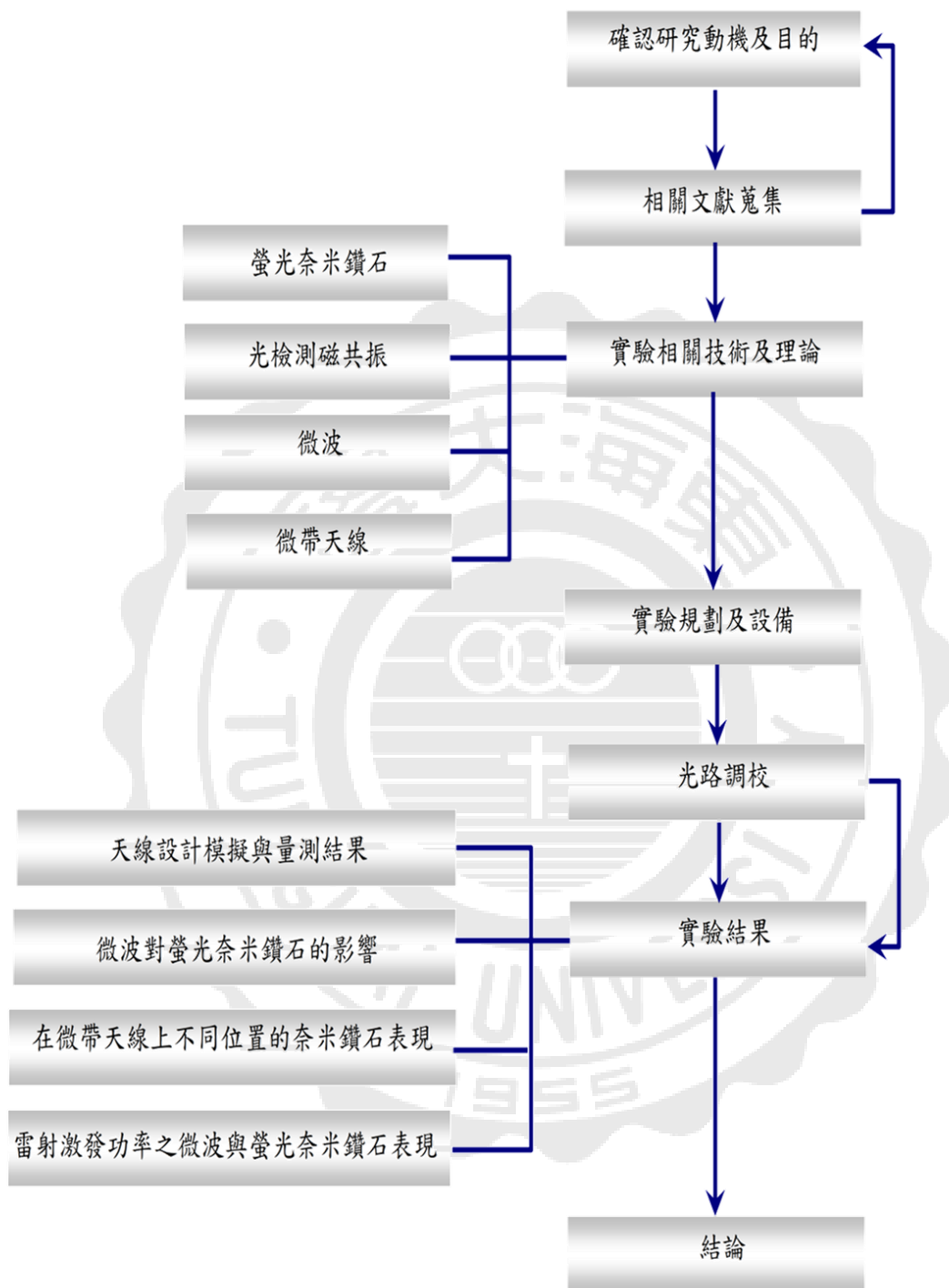


圖 1-3 本文架構

第二章 實驗相關技術與理論

2.1 螢光奈米鑽石製備

製備螢光奈米鑽石需選用含有氮雜質的奈米鑽石 [12]。利用高能粒子束把奈米鑽石轟出空缺，然後把鑽石拿去高溫退火(annealing) 在 800°C，讓鑽石裡面的氮原子(N)和空缺(V)相遇而產生鍵結[13-15]，形成螢光奈米鑽石(圖 2-1)。

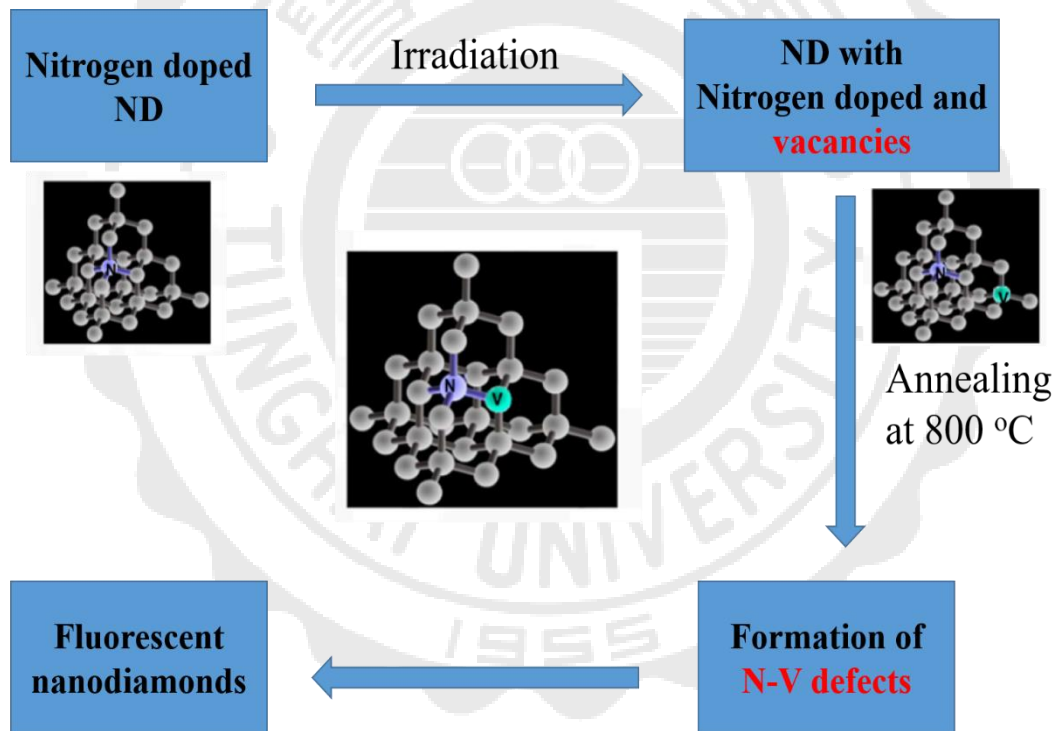


圖 2-1 螢光奈米鑽石製備流程示意圖

2.2 NV⁻中心之能階結構與光探測磁共振

螢光奈米鑽石中N-V中心存在著兩種型態，一為電中性的NV⁰，另一為帶負電荷的NV⁻。這兩種缺陷皆具有螢光特性，如圖 2-2 所示，波長分佈範圍介於 575 nm 到 800 nm [16]，其中NV⁰位於 575nm 的位置，而NV⁻位於 575nm 的位置。並且由圖中可以看出粒子主要分佈在NV⁻，所以螢光奈米鑽石的螢光主要以NV⁻為主，而粒子少部分為NV⁰，所以NV⁰螢光所佔的比例比較少。

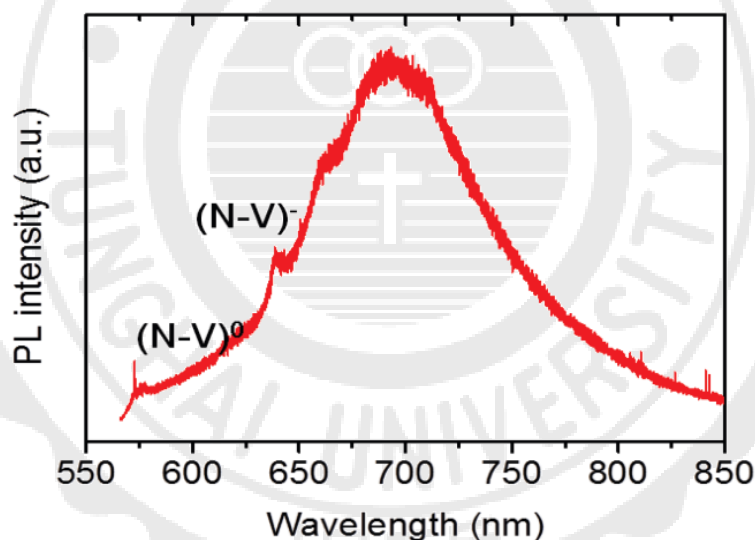


圖 2-2 NV-center 的螢光光譜[17]

NV⁻中心的能階可以用三能階模型描述，包含三重基態，三重激發態以及單重態[17-19]，如圖 2-3 所示。由於零場分裂的因素，基態會因為電子與電子耦合之下，由簡併態分裂成 $m_s=0$ 、 $m_s=\pm 1$ 其中

$m_s = \pm 1$ 依舊為簡併態，而 $m_s = 0$ 與 $m_s = \pm 1$ 之間的能階差為 2.87GHz。

當雷射激發螢光奈米鑽石，在基態($m_s = 0$)的粒子會躍遷到激發態 $m_s = 0$ ，最後會回到基態 $m_s = 0$ ，此時會發光。在基態($m_s = \pm 1$)的粒子會躍遷到激發態 $m_s = \pm 1$ ，接著粒子會回到基態 $m_s = \pm 1$ 而發光，或者由激發態 $m_s = \pm 1$ 遷移到單重態再回到基態 $m_s = 0$ ，此時不會發光，經過雷射激發一段時間在基態 $m_s = \pm 1$ 的粒子會大部分遷移到基態 $m_s = 0$ 此過程我們稱之為自旋極化。基態 $m_s = 0$ 會有最亮的螢光，這是因為此態的粒子完全激發到激發態，然後完全回到基態 $m_s = 0$ 。基態 $m_s = \pm 1$ 會有較暗的螢光，這是為此態的粒子有部分粒子回到基態 $m_s = \pm 1$ ，部分遷移到單重態再回到基態 $m_s = 0$ 而不發光。

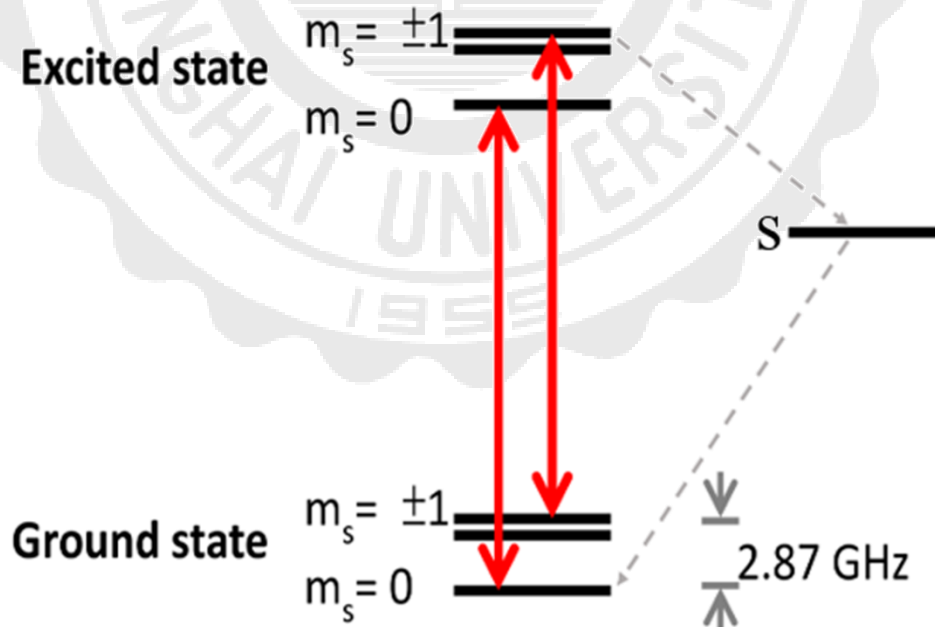


圖 2-3 NV⁻中心的能階。虛線表示不發光，基態 $m_s = 0$ 、 $m_s = \pm 1$ 之

間的能量差約 2.87GHz。

當照射 NV 中心的微波，其頻率和 NV 中心的基態的分裂能級能量差(基態 $m_s=0$ 與 $m_s=\pm 1$ 之間的差)一致時，粒子會從 $m_s=0$ 躍遷到 $m_s=\pm 1$ ，進而減少了基態 $m_s=0$ 的粒子，再由前述得知基態 $m_s=\pm 1$ 的能階躍遷會發出較暗的螢光，因此會觀察到 NV 中心的螢光強度會有衰減(圖 2-4)[20]，此過程稱為光探測磁共振。

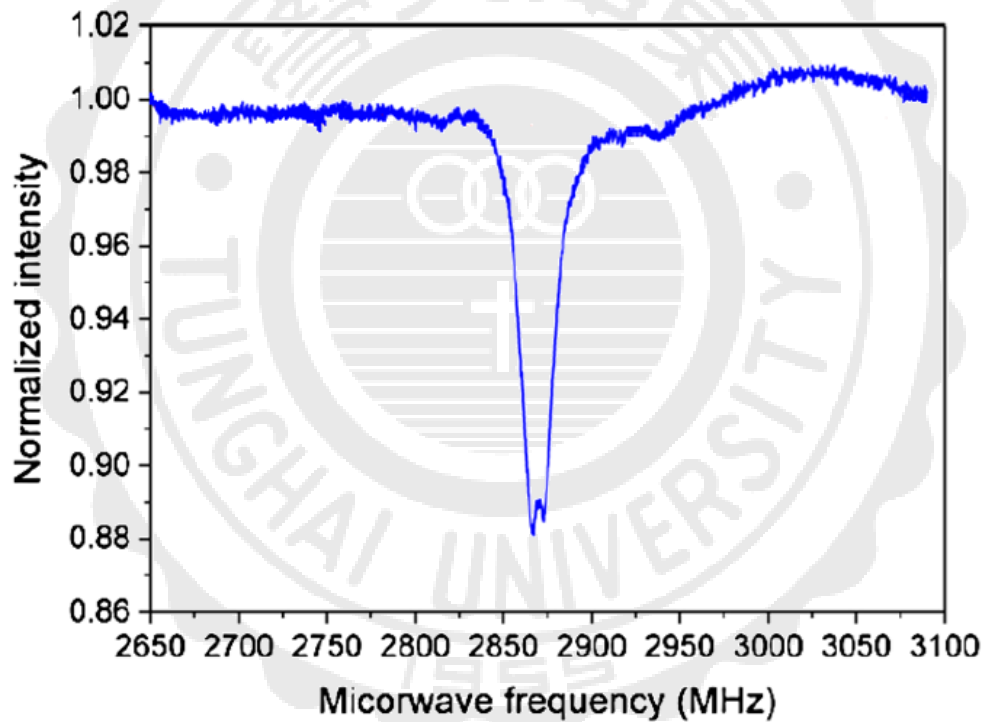


圖 2-4 螢光奈米鑽石之光探測磁共振光譜。

2.3 微帶天線

1953 年，Deschamps 首先提出了微帶輻射器的概念，使得微帶天線的研究引起了廣泛的重視。其結構包含了輻射金屬片、介電質基板、接地金屬面和饋入電路。一般而言，輻射金屬片的形狀有矩形、環形、三角形、圓形等等。而饋入的方法有微帶線饋入，同軸線饋入，槽孔耦合饋入等方法。

基板(substrate)影響天線效能較大的有三個參數[21]：損耗角正切值($\tan\delta$ ， δ 為損耗角：在交變電場作用下，介質電內流過的電流相量和電壓相量之間的餘角 δ)、介電常數(ϵ_r)以及天線基板厚度(h)。損耗角正切值 $\tan\delta$ 其表示介質電在交流電壓下的有功損耗和無功損耗之比，它反映了介質電在交流電壓下的損耗性能，因此損耗角正切值越小越好，如此可以提高天線效率及增益，但相對的成本也較高；而介電常數大能減小貼片尺寸，但通常介電常數大微帶天線的帶寬則會變窄；厚度則是越大越好，如此可以提高天線效率及增益，但厚度太大則容易產生表面波，使得部分能量被束縛在基板中，無法輻射出去。設計微帶天線前要事先決定使用的基板材料及樣式，此時損耗角正切 $\tan\delta$ 、基板的介電常數 ϵ_r ，以及基板厚度 h 則可確定。接著再決定微帶天線的共振頻率 f_r ，然後利用下式先求出平板金屬的寬度 W [22]:

$$W = \frac{v_0}{2 f_r} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_r + 1}} \quad (3-1)$$

其中 v_0 是指自由空間的光速。以下列式子求出傳輸線長度 ΔL :

$$\frac{\Delta L}{h} = 0.412 \frac{(\epsilon_{\text{reff}} + 0.3) \left(\frac{W}{h} + 0.264 \right)}{(\epsilon_{\text{reff}} - 0.258) \left(\frac{W}{h} + 0.8 \right)} \quad (3-2)$$

其中 ϵ_{reff} 為等效介電常數

$$\epsilon_{\text{reff}} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + 12h/W}} \quad (3-3)。$$

最後再計算平板金屬的長度 L

$$L = \frac{v_0}{2 f_r \sqrt{\epsilon_r}} - 2\Delta L \quad (3-4)。$$

利用(3-1)式-(3-4)式計算出來的尺寸參數則可得到共振頻率為 f_r 的微帶天線。

如今，微帶天線已大量地應用於衛星通信、雷達、導彈、環境測試、生物醫學、無線設備等領域。微帶天線的典型優點是：重量輕、體積小、剖面薄；製造成本低，適於大量生產。但微帶天線也有如下缺點：工作頻帶窄；損耗大，增益低；大多微帶天線只在半空間輻射；端射性能差；功率容量低；性能受基板材料影響大。

第三章 研究方法

3.1 實驗流程

本實驗流程如圖 3-1 所示。先準備實驗設備及實驗樣品後，再進行雷射功率及光路調校之確認並找到合適的微波參數、雷射功率大小。利用連續波雷射(532nm)在 100nm 螢光奈米鑽石樣品表面做光激發後，然後在共焦顯微鏡中放置濾波片 (600 nm ~ 800 nm filter)，使用雪崩式二極體及光子計數器收集螢光奈米鑽石的螢光訊號，接著進行光探測磁共振量測以及實驗數據之分析，以達到實驗之目的。



圖 3-1 實驗流程圖

3.2 實驗樣品與製備

中研院是世界上唯一有技術與能力來大量生產螢光奈米鑽石的單位[23]。目前中研院是以材料轉讓協定(material transfer agreement)的方式，提供全球人士使用螢光奈米鑽石及其他相關產品。本研究以中央研究院所提供的 100 nm 螢光奈米鑽石做為實驗樣品。螢光奈米鑽石為人工合成 type-Ib 的鑽石，該類鑽石是含有較多氮雜質。其大尺寸可以在光學影像中觀察是其最大的優勢。

在樣品的製備的部分，我們是將含螢光奈米鑽石的懸浮液先經過超音波震洗器隔水震盪 2 小時，使鑽石均勻分佈，然後再將液體滴在微帶天線上。

3.3 實驗設備

本研究以共焦式顯微鏡為主要架構，使用 532nm 雷射去激發置放在微帶天線上的樣品，同時利用微波產生器與微波訊號放大器將微波施加於樣品之中。

3.3.1 共焦式螢光顯微鏡

本實驗所使用的顯微鏡改裝自 olympus 的共焦式螢光顯微鏡。共焦式螢光顯微鏡的基本功能為提升傳統螢光顯微影像之品質。其運作原理如圖 3-2 所示，一開始雷射光經過分光鏡，分光鏡會將短

波長的雷射光反射打入物鏡，接著物鏡會將雷射光聚焦在樣品上使其激發出螢光、散射光以及反射光，這些光經由物鏡收集之後打得分光鏡上面，此時分光鏡會讓長波長的螢光與散射光通過，反射短波長的雷射光，接下來通過分光鏡的光打入濾鏡，此濾鏡只讓螢光的波段通過，螢光經由透鏡聚集起來進入光纖，最後由光偵測器量測其螢光訊號。所得之螢光訊息，利用顯微鏡的物鏡焦點與透鏡焦點位置相互對稱，也就是說螢光點與偵測點在光學成像上共軛，利用此特性來阻擋非焦面的螢光雜光進入光偵測器中，解決傳統螢光顯微鏡在非焦面雜光干擾下的模糊光蔽，產生螢光澄清化的光學切片效果，提升螢光顯微影像品質。

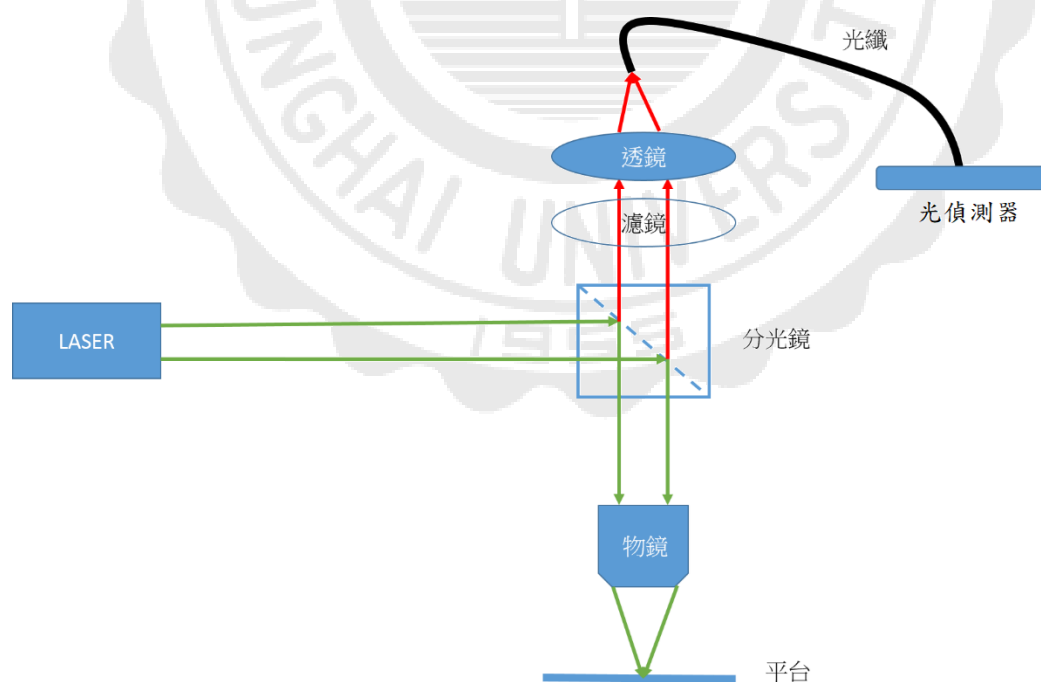


圖 3-2 共焦式螢光顯微鏡原理圖

3.3.2 雷射

本研究使用的雷射是由唐裕有限公司出產的，其型號 lsr532nl-200，波長 532nm，如(圖 3-3) 實體圖。



圖 3-3 雷射型號 lsr532nl-200

3.3.3 微波產生器與微波訊號放大器

本研究所使用微波產生器廠牌為 Agilent ESG-A series-E4421B，如(圖 3-4)實體圖，其工作頻率為 250KHz-3GHz，微波強度最大可達 20dBm。



圖 3-4 微波產生器型號 ESG-A series-E4421B

由於微波產生器輸出功率較小，因此微波的頻率需要用微波訊號放大器來處理訊號，使得螢光強度變化較為明顯。本研究所使用微波訊號放大器廠牌為 Mini-Circuits ZHL-16W-43+，如圖 3-5 實體圖，其可接受工作頻率為 1.8 KHz to 4.0 GHz，增益為 40~50 dB，由於儀器本身的限制微波輸入最大強度為 2 dBm，經放大器放大後，強度最大約 42 dBm 左右。



圖 3-5 微波訊號放大器型號 ZHL-16W-43+

我們實驗進行前先確定微波產生器經由微波放大器所產生的微波訊號穩定性，量測過程逐漸增加微波強度-25 dBm~9 dBm，重複上述動作 5 次，皆呈現儀器量測的強度隨著微波產生器輸出強度增加而增加，由圖 3-6 可以確定微波強度穩定可行，於 2dBm 時達到飽和。

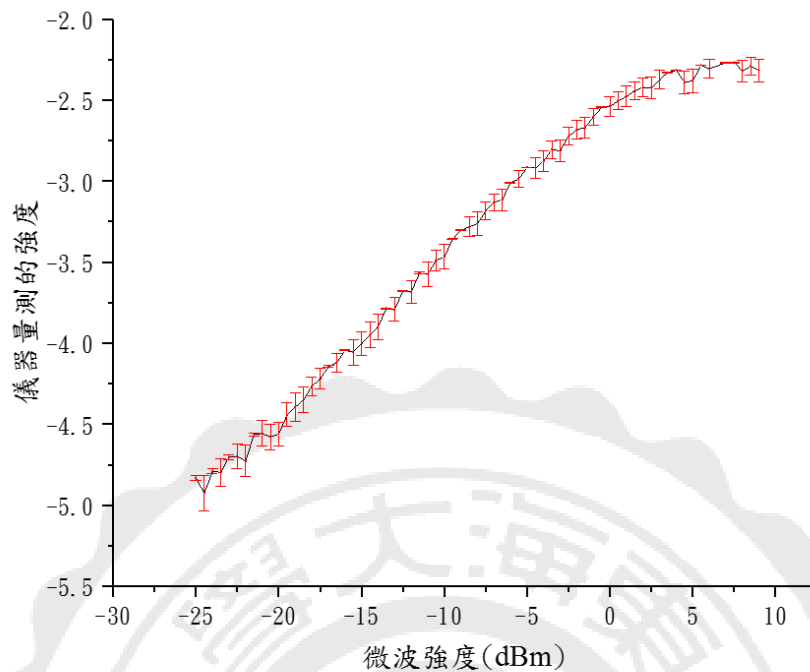


圖 3-6 微波訊號輸出穩定性

3.4 實驗架構

本實驗架構圖，如圖 3-7 所示。將實驗樣品放置平台上，啟動微波產生器，透過微波訊號放大器，將放大後的訊號導入樣品。選定雷射源之輸出功率後，雷射光束經由空間濾波器、擴束鏡和反射鏡，導入共焦式螢光顯微鏡，雷射光聚焦至樣品上後被激發出螢光，螢光通過分光鏡、濾鏡，再透過雪崩式二極體產生訊號，接著由計數器及電腦來處理訊號。

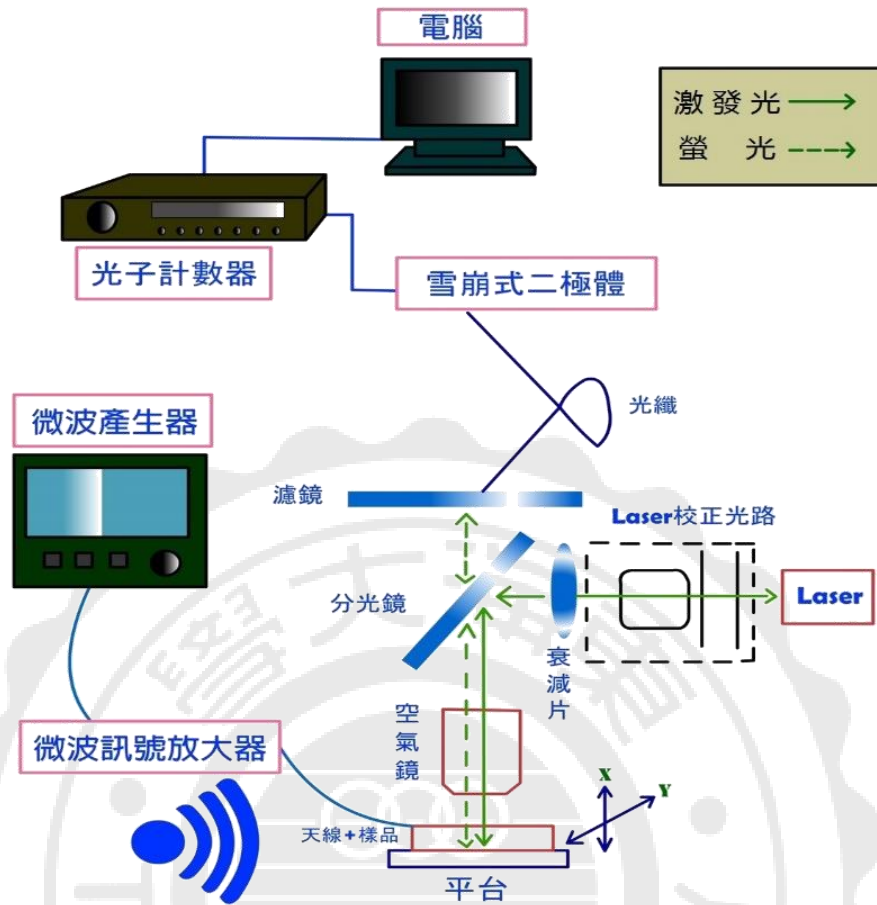


圖 3-7 實驗架構圖

3.5 NV-中心之七能階的速率方程式

為了明確表示在某能階與其它能階之間粒子數互相轉換的關係，我們將前面介紹的能階模型用速率方程式來表示之。速率方程式的關鍵是各個能階中的粒子數之變化率，其數值等於由各個能階單位時間內階躍遷至某能階的粒子數減去某能階單位時間躍遷至其它能階的粒子數。接下來定義各能階粒子數的符號，我們將基態 $m_s=0$ 、 $m_s=+1$ 、 $m_s=-1$ 分別以 z 、 x 、 y 表示，激發態 $m_s=0$ 、 $m_s=+1$ 、 $m_s=-1$ 分別以 Z 、

X、Y 表示而單重態則以 s 表示，能階躍遷速率以 k_{ab} (a、b=x、y、z、X、Y、Z、s，其中 ab 表示 a 躍遷到 b 能階的躍遷方向)，粒子數之變化率以 ak_{ab} 表示。粒子由基態被激發到激發態的躍遷速率常數為由激發態躍遷到基態的速率常數與激發強度的乘積， $k_{ab}=Kk_{ba}$ ，其中 K 為激發強度。

綜合以上所述，得到 7 項速率方程式，此為一般常用的能階模型

$$\frac{dz}{dt} = -z(k_{zX} + k_{zY} + k_{zZ}) + Zk_{Zz} + Xk_{Xz} + Yk_{Yz} + sk_{sz}$$

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_{xX} + k_{xZ}) + Zk_{Zx} + Xk_{Xx}$$

$$\frac{dy}{dt} = -y(k_{yZ} + k_{yY}) + Zk_{Zy} + Yk_{Yy}$$

$$\frac{dZ}{dt} = -Z(k_{Zz} + k_{Zx} + k_{Zy}) + zk_{zZ} + xk_{xZ} + yk_{yZ}$$

$$\frac{dX}{dt} = -X(k_{Xs} + k_{Xz} + k_{Xx}) + zk_{zX} + xk_{xX}$$

$$\frac{dY}{dt} = -Y(k_{Ys} + k_{Yz} + k_{Yy}) + zk_{zY} + yk_{yY}$$

$$\frac{ds}{dt} = -sk_{sz} + Yk_{Ys} + Xk_{Xs}$$

我們對 NV⁻ 施加微波，且微波的頻率與基態的能階發生共振時，基態 z 的粒子會受微波的影響會躍遷到基態 x、y，躍遷率以 $rf \cdot z$ 表示，其中 rf 正比於微波強度。微波持續施加，在基態 x、y 的粒子會因為受激輻射的原因，部分粒子會回到基態 z，躍遷率以 $rf \cdot x$ 、 $rf \cdot y$ 表示，因此基態的速率方程式會被改寫為以下形式。

$$\frac{dz}{dt} = -z(k_{zX} + k_{zY} + k_{zZ}) + Zk_{Zz} + Xk_{Xz} + Yk_{Yz} + sk_{sz} - 2rf \cdot z + rf \cdot x + rf \cdot y$$

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_{xX} + k_{xZ}) + Zk_{Zx} + Xk_{Xx} + rf \cdot z - rf \cdot x$$

$$\frac{dy}{dt} = -y(k_{yZ} + k_{yY}) + Zk_{Zy} + Yk_{Yy} + rf \cdot z - rf \cdot y$$

根據文獻[24]得到七能階的速率方程式的躍遷速率值(表 3-1)

表 3-1 躍遷速率值[24]

Rate	Value(MHz)
$k_{Xx} = k_{Yy} = k_{Zz}$	77
$k_{Xs} = k_{Ys}$	30
k_{sz}	3.3
$k_{Xz} = k_{Yz} = k_{Zx} = k_{Zy}$	1.5

以上 7 項方程式我們利用 RK4 的方法做數值模擬，並令數值模擬之

初始值： $x=y=z=1$ ， $X=Y=Z=s=0$

第四章 結果與討論

4.1 天線設計模擬與量測結果

微帶天線扮演傳送與接收電磁波的角色，使電磁波做最有效的傳遞。由於微波技術的發展以及微帶天線具有製作容易、成本低等優點且容易與微波結合。因此本研究利用微帶天線傳送不同頻率之微波於螢光奈米鑽石進行訊號分析，來研究螢光奈米鑽石膜螢光之特性。

如圖 4-1 所示，我們根據以下流程，設計一個在 2.85GHz 頻段的微帶天線：

- (1)基於成本的考量，我們選用便宜且常見的板材 FR-4 做為天線的基板，其厚度 h ：1.6 mm、介電係數 ϵ_r ：4.3。
- (2)利用公式(3-1)計算平板寬度 $W=41.0$ mm。
- (3)利用公式(3-3)計算等效傳輸線長度 $\Delta L=18.34$ mm。
- (4)利用公式(3-4)決定平板長度 $L=23.88$ mm。
- (5)將結構尺寸與電性資料，如表 4-1 所示，利用 CST 的模擬分析。
- (6)再利用 AutoCad 繪製微帶天線。
- (7)印製光罩或是利用雕刻機實作電路板。
- (8)完成後，量測天線之 S_{11} 值。

(9)最後將量測的結果跟理論值進行比較。



圖 4-1 微帶天線示意圖

表 4-2 微帶天線設計參數：

Dielectric constant	4.3
Substrate thickness	1.6mm
Loss tangent	0.025(const. fit)
Single patch size	41.0mm(W) x 23.88mm(L)
Feeding line width	1.24mm
Feeding line length	18.34mm

微帶天線經由模擬軟體 CST 模擬及設計後，得到反射損耗的中心頻率為 2.85GHz；頻寬約從 2.71GHz~3.0GHz，約有 290MHz，反射損耗 S_{11} 值約-21dBm，接著利用 FR-4 電路板製作出天線，再利用網路分析儀量測其反射損耗，得到其中心頻率為 2.83GHz；頻寬約從

2.72GHz~2.96GHz，約有 240MHz，反射損耗 S_{11} 值約-25dBm。如圖 4-2 所示，將量測與模擬微帶天線的反射損耗作比較，得到中心頻率、頻寬、反射損耗值，三個值都相當接近。

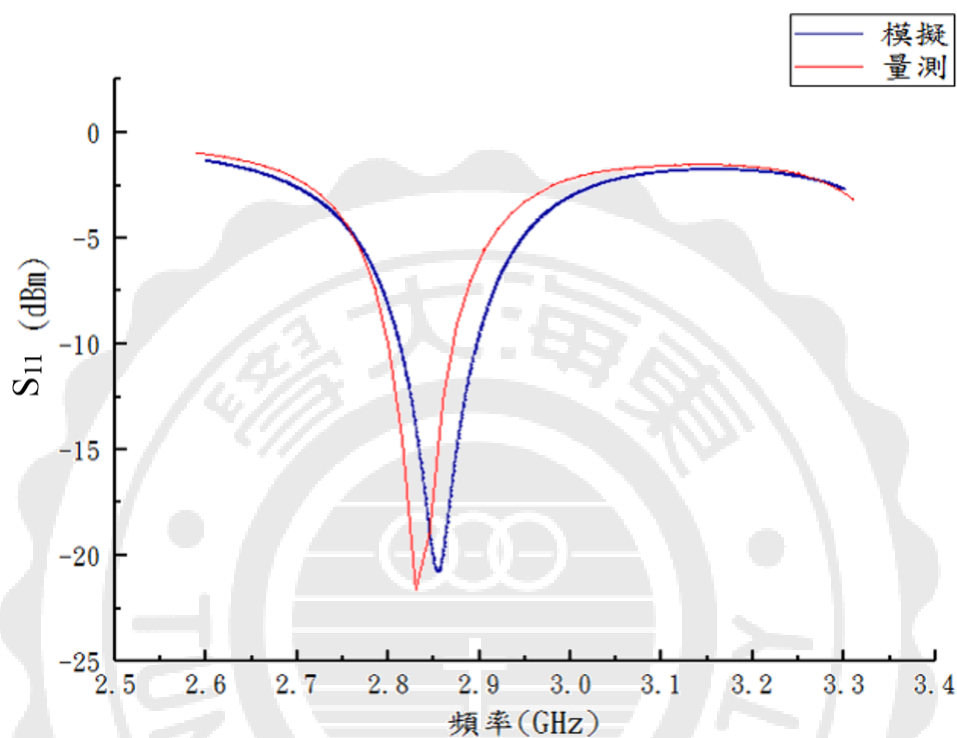


圖 4-2 實際量測與模擬微帶天線的反射損耗

4.2 微波對螢光奈米鑽石螢光的影響

本實驗主要是利用微波產生器與微波放大器經由微帶天線輸出微波給螢光奈米鑽石，觀察螢光強度變化來分析探討螢光奈米鑽石與微波之間的反應關係。

4.2.1 不同頻率的微波對奈米鑽石的影響

我們利用微波產生器給予 2.64 GHz ~2.93 GHz 之微波頻率，來觀察螢光奈米鑽石的螢光強度變化。由圖 4-3 所示，在不同的微波頻率:2.64~2.93(GHz)，螢光強度變化下降約:8~70(%)，頻帶寬約:250MHz。由以上實驗可得一分析結果，在共振頻率約在 2.81 GHz 螢光奈米鑽石的螢光強度受到微波影響下降幅度最大達約 70%。相關文獻[25]研究顯示，在共振頻率約在 2.87 GHz 螢光奈米鑽石的螢光強度受到微波影響下降幅度最大達約 10%。頻帶寬約:25MHz。我們將實驗結果的頻寬與文獻做比較可以得知我們的實驗結果有較寬的頻寬。我們認為由於實驗樣品為螢光奈米鑽石膜，膜中有許多的 NV center，而每個 NV center 受到的應力皆不相同。由於應力會影響能階模型中基態 $m_s = \pm 1$ ，使能階有些許分離，進而影響基態 $m_s = 0$ 與 $m_s = \pm 1$ 之間的能階差，所以每個 NV center 的共振頻率也不相同，因此導致實驗結果有較寬的頻寬。再來對螢光下降幅度做比較發現文獻螢光衰減約為 10%，而本文的實驗結果則有 70%，其它團隊沒有如此大的下降幅度，對此我們猜測是不是他們微波施加的不夠強或是時間不夠久，所以我們將進行不同強度的微波對奈米鑽石的影響、微波與螢光奈米鑽石的反應時間表現變化的實驗來探討。

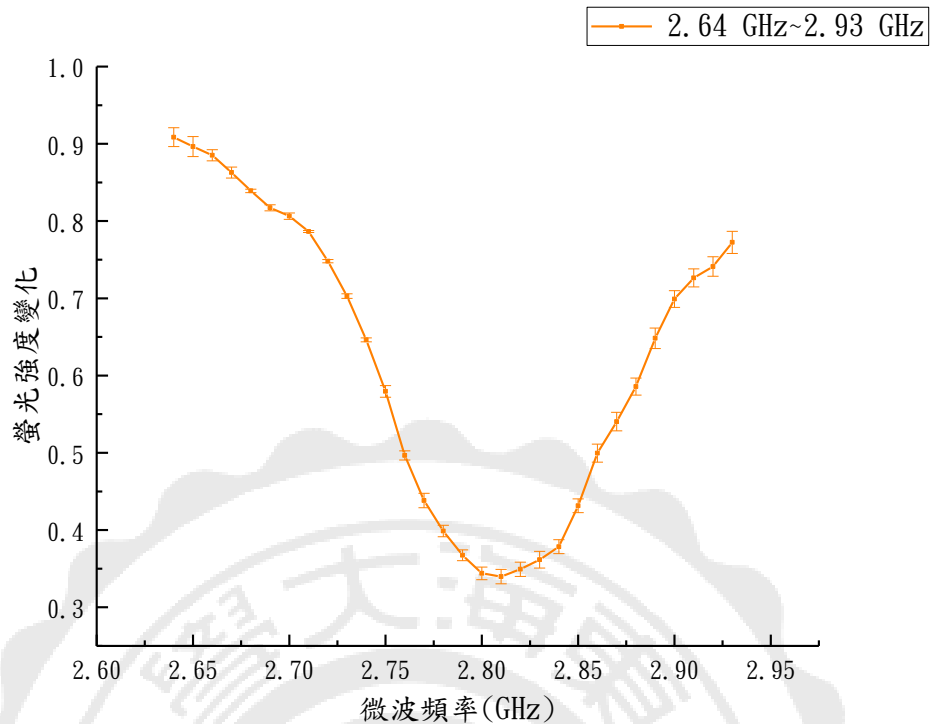


圖 4-3 100nm 螢光奈米鑽石的螢光強度變化

4.2.2 不同強度的微波對奈米鑽石的影響

我們固定微波的頻率在共振頻率 2.81 GHz 下，使用不同的微波強度，觀察螢光強度變化。由圖 4-4 我們可以觀察到當微波強度:- 10~5dBm 時，螢光強度變化下降約:0~80%，當施加的微波強度越來越大，對螢光奈米鑽石的影響也越大，由此我們猜測相關文獻[25]下降幅度沒那麼大可能是這個原因。另外，我們由圖 3-6 推論得知，圖 4-4 微波增加到 2dBm 左右時，微波對螢光奈米鑽石之螢光強度影響達飽和，其飽和的原因可能是微波放大器的限制。接著為了證實剛剛

對下降幅度的猜測，我們由理論模擬(圖 4-5)做進一步確認，發現微波強度確實對螢光強度有影響，隨著微波強度(RF)越強，螢光強度(I)下降幅度越大。但是即便將理論模擬的微波強度增加到最強，其螢光下降幅度與實際結果(圖 4-4)相比卻是比較少。

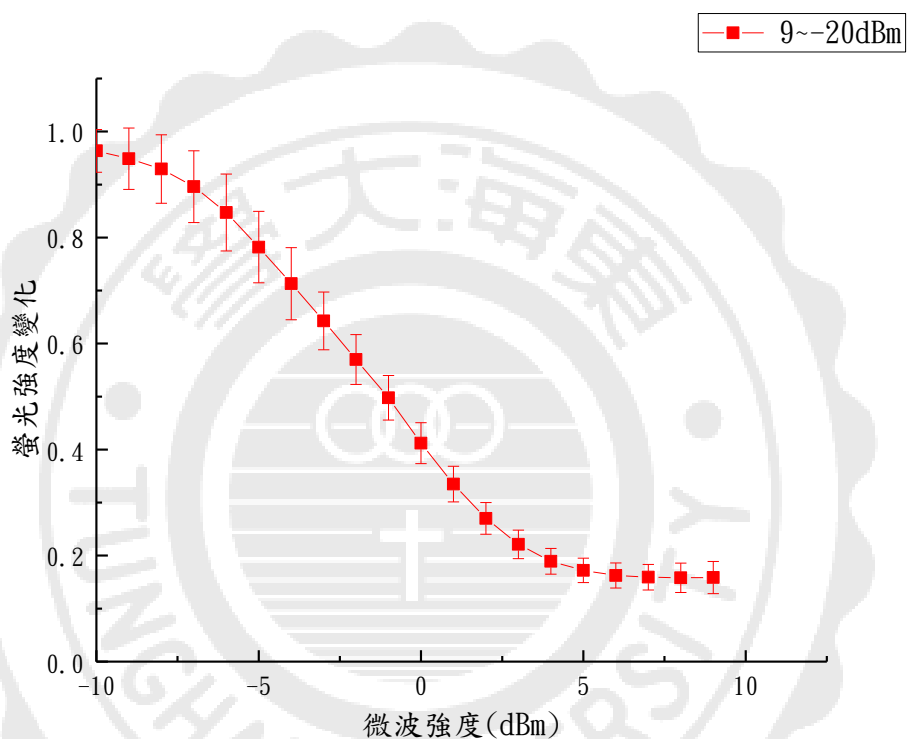


圖 4-4 不同強度的微波對螢光奈米鑽石的影響

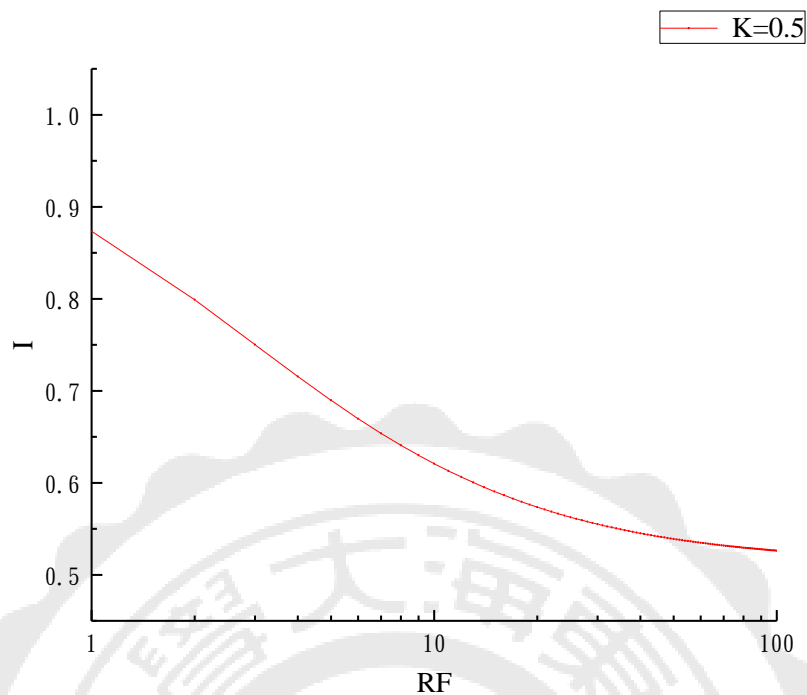


圖 4-5 不同強度的微波對螢光奈米鑽石的影響之模擬

4.3 微波與螢光奈米鑽石的反應時間

我們從相關文獻[25]得到，其螢光的下降幅度小於我們實際量測，對此結果推測其原因，是否是因為其微波施加於螢光奈米鑽石的時間太短，螢光反應尚未達穩定而導致的結果，於是我們接下來將對微波與螢光奈米鑽石的反應時間進行探討。

首先，我們由圖 4-6 的理論模擬得知，微帶天線上不同位置的螢光奈米鑽石受到的微波強度都不一樣，然而為了方便比較，我們決定選定三點位置，其中有兩點強度相同、一點不同，因此在微帶天線上選取不同位置:A 點、B 點、C 點(圖 4-7)，而這三點位置所感受到的

微波強度: $C > A \approx B$ ，然後再以共振頻率 2.81Ghz 來觀察在微帶天線上的螢光奈米鑽石受微波的影響。

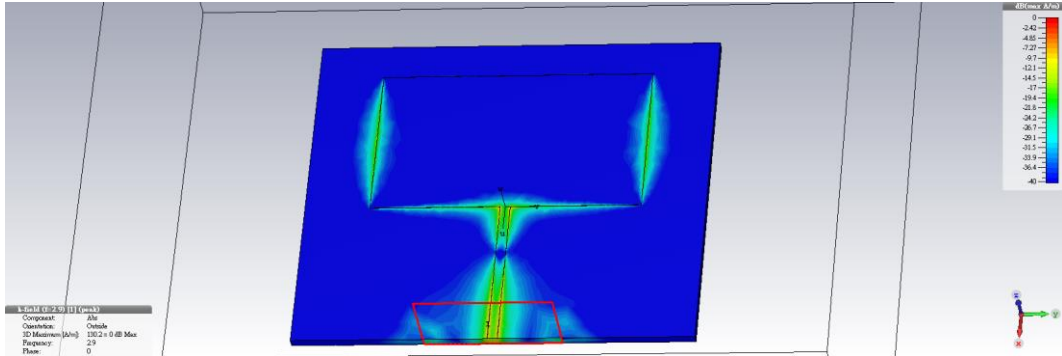


圖 4-6 微帶天線磁場強度分佈圖的理論模擬

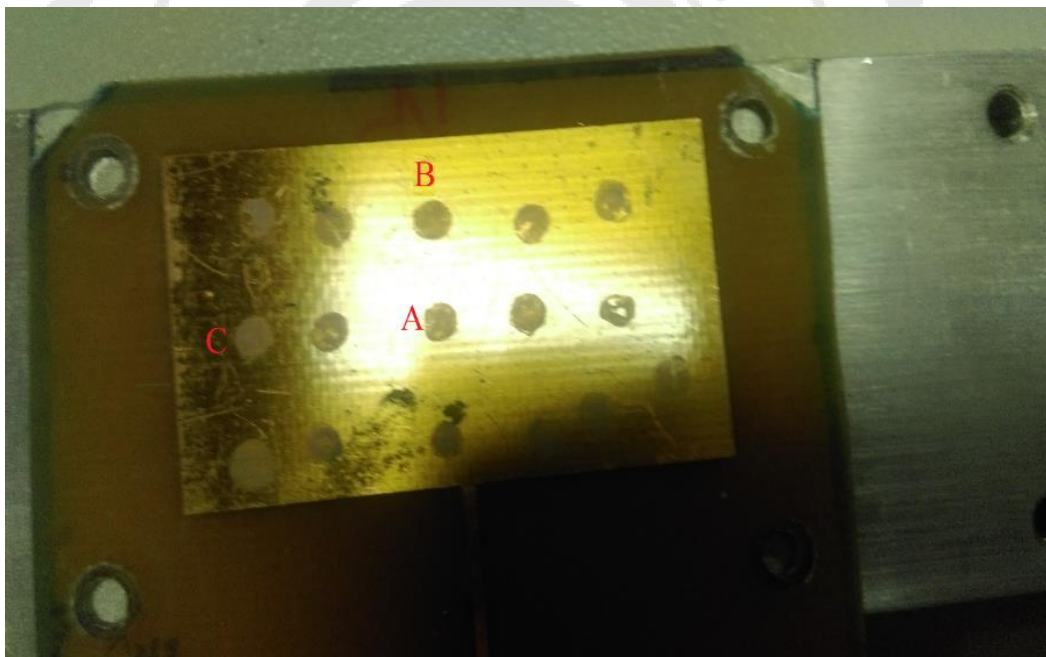


圖 4-7 螢光奈米鑽石在微帶天線上位置圖

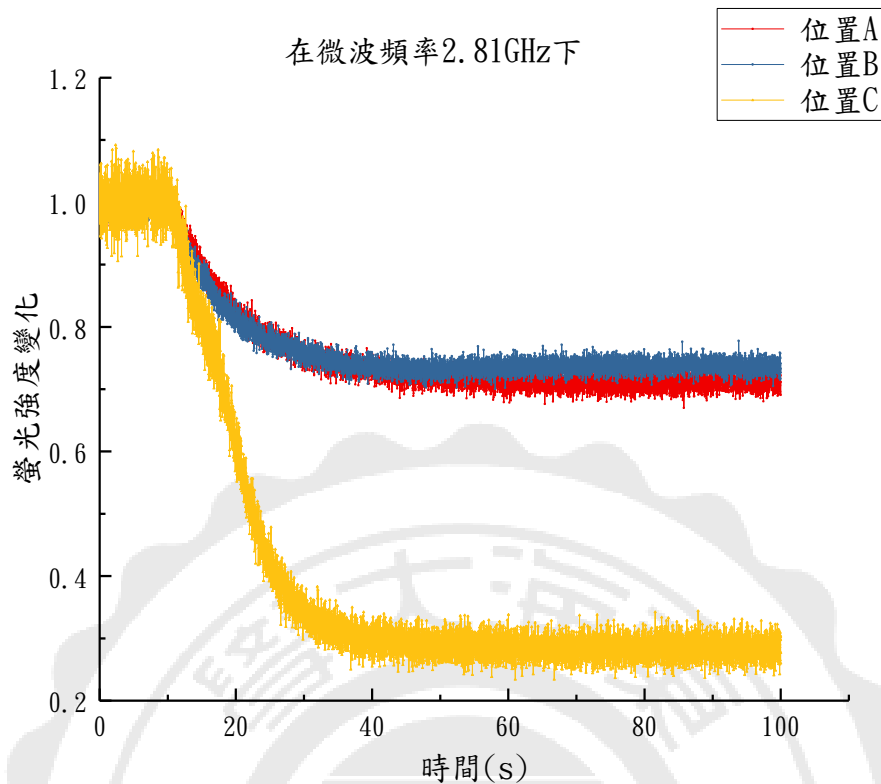


圖 4-8 位置 A、B、C 點之螢光奈米鑽石與微波反應時間的關係

由圖 4-8 所示，螢光奈米鑽石在微帶天線上不同位置:A 點、B 點、C 點，觀察到螢光強度隨著微波反應時間越長，下降幅度越大。但是最終達到的下降幅度，則會因為不同位置所感受到微波的大小，有所差異。因此，比較下降幅度的大小，我們可以得到: $C > A \approx B$ 。根據前面的結果得知，此三點的微波強度大小亦為 $C > A \approx B$ ，這個結果與理論模擬的結果一致。另外，我們還發現不同位置的螢光強度下降到達穩定的時間約為 20 秒，沒有因為微波大小的差異，而影響穩定的時間。但是我們根據理論模型的躍遷速率，得知時間尺度只有微秒等級，

與量測的時間差異太大，因此我們接著對微波與螢光奈米鑽石的反應時間關係進行模擬，我們設定激發強度 $K=1$ ，微波強度 $RF=100、500$ ，如圖 4-9 所示，其反應時間只需要 $0.5 \mu s$ 。將(圖 4-8)與(圖 4-9)做比較，發現 20 秒的反應時間實在太久了，至於是什麼原因導致反應時間的如此長，未來我們將進一步的研究。

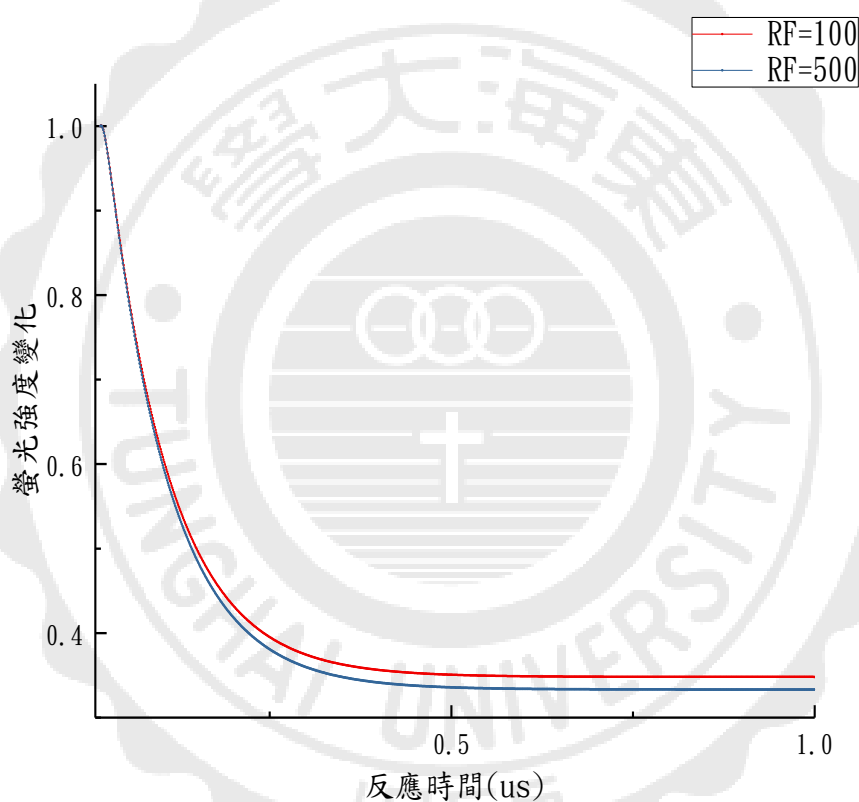


圖 4-9 螢光奈米鑽石與微波反應時間的模擬

4.4 雷射激發功率之微波與螢光奈米鑽石表現變化

由前面 3.4 小節的速率方程式中得知激發光越強，會有越多的粒子從基態躍遷到激發態。由於微波主要是在基態中反應，而大部分的粒子因為激發光的影響而被趕到上能階，進而影響基態粒子與微波的反應。而本實驗所使用的顯微鏡為共焦式顯微鏡，它會聚焦出較強的激發光，因此，我們猜測是不是雷射光的功率也會影響實驗結果呢？所以我們在本節以雷射功率為出發點進行了一些量測。

我們透過不同的雷射功率(493 μ W、4.6mW、6.3mW、8mW、10mW 以及 12mW 六種不同的雷射功率)，對螢光奈米鑽石進行雷射激發並進行光探測磁共振的量測，觀察螢光強度變化。我們由圖 4-10 發現雷射激發功率會影響螢光奈米鑽石螢光的變化趨勢，使得螢光的變化幅度隨激發功率增加而減少。

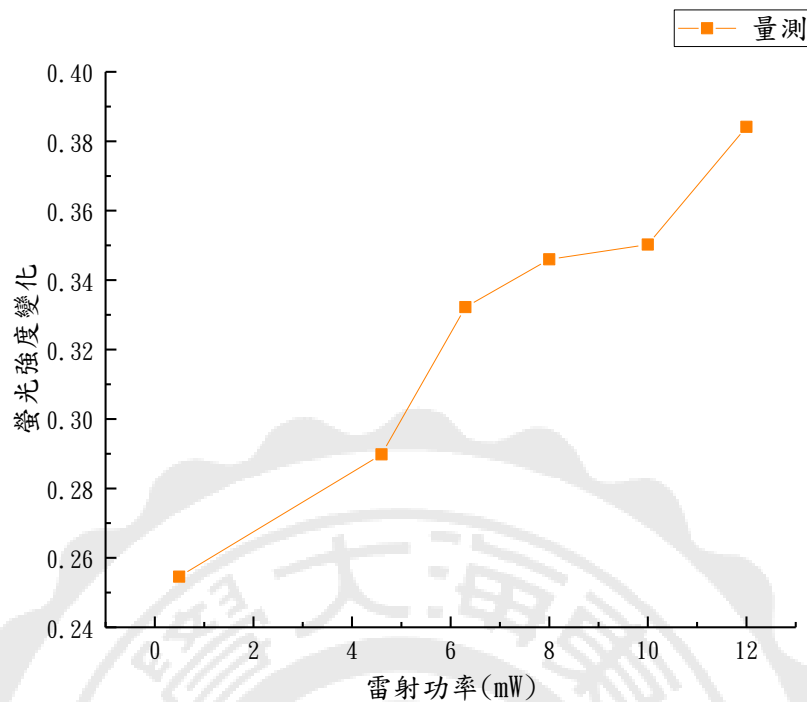


圖 4-10 雷射功率之微波對螢光奈米鑽石螢光的影響

我們接著透過理論模擬，來模擬在不同的激發強度(K)下，微波強度(RF)對螢光強度(I)的影響，幫助我們對實驗結果做分析。如圖 4-11 所示，在相同微波輸出下，不同的激發強度，的確會使螢光奈米鑽石的螢光有不同的下降幅度。在 RF=200 情況下，激發強度螢光強度變化會隨激發強度增加而增加，與量測結果的螢光強度變化趨勢相反。但在 RF=10 的部分，模擬結果的螢光強度變化會隨激發強度增加而減少，與量測結果的螢光強度變化趨勢相同，但是不管哪一種結果，模擬的螢光下降幅度依舊比實際量測還來得少。

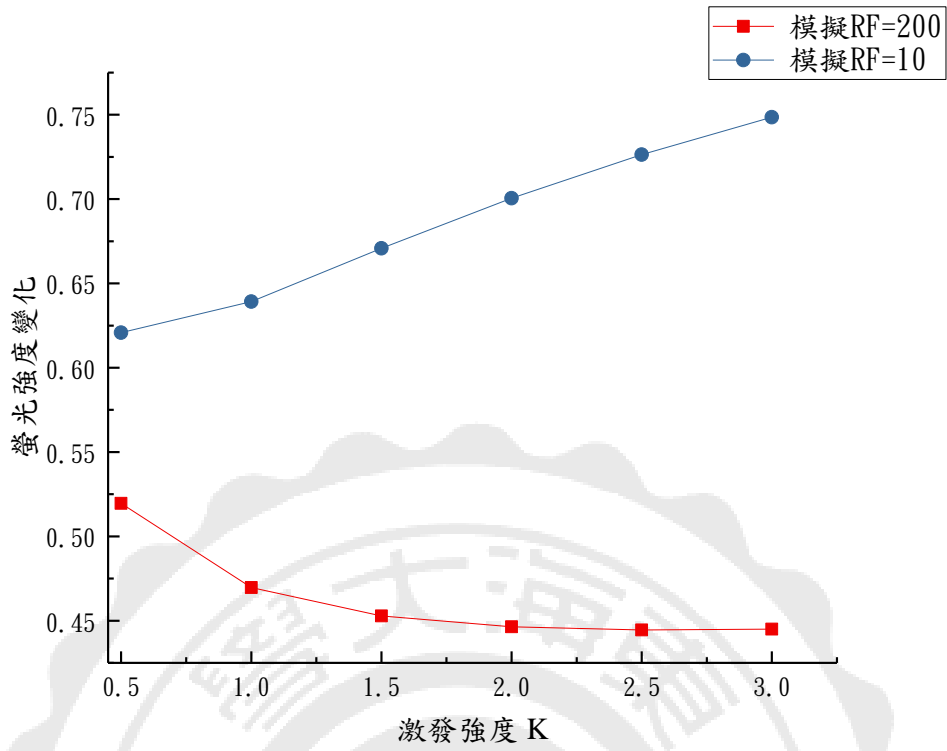


圖 4-11 模擬激發強度之微波對螢光奈米鑽石螢光的影響
(RF=10、200)

第五章 結論

我們以微帶天線施加微波於螢光奈米鑽石薄膜上研究微波對螢光的影響並以氮空缺中心模型的數值模擬分析及探討。在實驗上我們發現在 2.64GHz 到 2.93GHz 的微波頻率範圍螢光會受微波的影響而下降，並在 2.81GHz 時有最大的下降幅度。與相關文獻相比，螢光強度變化有較大的頻寬與下降幅度。對於有較大的頻寬，我們認為是螢光奈米鑽石膜中有許多的 NV center，而每個 NV center 受到的應力皆不相同。由於應力會影響能階模型中基態 $m_s = 0$ 與 $m_s = \pm 1$ 之間的能階差，造成每個 NV center 的共振頻率也不相同，因此導致實驗結果有較寬的頻寬。另外，我們也發現當不同的強度的微波施加於螢光奈米鑽石後，螢光下降幅度會隨微波強度增強而增加。我們利用數值模擬與實驗結果比較，其螢光下降的幅度會隨微波強度增加而增加，但是螢光的下降幅度沒有比實際量測的結果大。而在微波與螢光奈米鑽石的反應時間實驗，我們不僅觀察到螢光奈米鑽石在微帶天線上不同位置所感受到微波的大小會影響最終達到的下降幅度，而且每一點螢光達到穩定的反應時間約為 20s。然而，從理論模型的躍遷速率得知時間尺度只有微秒等級，與實驗得到的反應時間 20s 相差太遠。再經由數值模擬得知時間尺度的確在微秒的等級，確實與理論的反應時間有很大的差距。此外，由模擬與實驗結果得到最大下降幅度與激發雷

射的強度有關。其中，模擬與實驗結果的螢光變化趨勢在弱微波的環境中相同而在強微波的環境中則相反，但不管是哪種結果，模擬的螢光下降幅度依舊沒比實際量測來得大。

綜合以上結果，得到螢光數值模擬的結果與實驗的結果定性上大致相符。不過在最大下降幅度以及反應時間上兩者的數值相差較大，推論有尚未發現的機制，未來可做進一步之研究。



參考文獻

- [1] Yu, S.J., et al., *Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(50): p. 17604-17605.
- [2] Cheng, C.Y., et al., *Direct and in vitro observation of growth hormone receptor molecules in A549 human lung epithelial cells by nanodiamond labeling*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(16).
- [3] Liu, K.K., et al., *Biocompatible and detectable carboxylated nanodiamond on human cell*. Nanotechnology, 2007. **18**(32).
- [4] Chao, J.I., et al., *Nanometer-sized diamond particle as a probe for biolabeling*. Biophysical Journal, 2007. **93**(6): p. 2199-2208.
- [5] Narayan, R.J., et al., *Microstructural and biological properties of nanocrystalline diamond coatings*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(11-12): p. 1935-1940.
- [6] Fu, C.C., et al., *Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007. **104**(3): p. 727-732.
- [7] Spear, K.E., *Diamond Ceramic Coating of the Future*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(2): p. 171-191.
- [8] Epanchintsev, O.G., et al., *Highly-efficient shock-wave diamond synthesis from fullerenes*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. **58**(11): p. 1785-1788.
- [9] Weber, J.R., et al., *Quantum computing with defects*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010. **107**(19): p. 8513-8518.
- [10] Badziag, P., et al., *Nanometre-Sized Diamonds Are More Stable Than Graphite*. Nature, 1990. **343**(6255): p. 244-245.

- [11]Vlasov, I.I., et al., *Nanodiamond Photoemitters Based on Strong Narrow-Band Luminescence from Silicon-Vacancy Defects*. Advanced Materials, 2009. **21**(7): p. 808-+.
- [12]Gou, L., S.M. Hong, and Q.Q. Gou, *Investigation of the Process of Diamond Formation from Sic under High-Pressure and High-Temperature*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(22): p. 5687-5690.
- [13]Eidelman, E.D., et al., *A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles*. Diamond and Related Materials, 2005. **14**(11-12): p. 1765-1769.
- [14]Fu, K.M.C., et al., *Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(12).
- [15]Davies, G., *Effect of Nitrogen Impurity on Annealing of Radiation-Damage in Diamond*. Journal of Physics Part C Solid State Physics, 1972. **5**(17): p. 2534.
- [16]Treussart, F., et al., *Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals*. Physica B-Condensed Matter, 2006. **376**: p. 926-929.
- [17]Wang, C.L., et al., *Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation*. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2006. **39**(1): p. 37-41.
- [18]Gaebel, T., et al., *Stable single-photon source in the near infrared*. New Journal of Physics, 2004. **6**.
- [19]Beveratos, A., et al., *Room temperature stable single-photon source*. European Physical Journal D, 2002. **18**(2): p. 191-196.
- [20] Tsai, P.C., et al., *Gold/diamond nanohybrids for quantum sensing applications*. EPJ Quantum Technology, 2015. **2**(1): p. 19
- [21]Iluz, Z., R. Shavit, and R. Bauer, *Microstrip antenna phased array*

with electromagnetic bandgap substrate. Ieee Transactions on Antennas and Propagation, 2004. **52**(6): p. 1446-1453.

[22] Balanis, C.A., *Antenna theory, analysis and design*, 2nd, New York : John Wiley & Sons, 1997, ch14.2

[23] 張煥正，2015，螢光奈米鑽石，*自然科學簡訊*，27，4，p.152

[24] Shen, M.W., J.B. Luo, and S.Z. Wen, *The tribological properties of oils added with diamond nano-particles*. Tribology Transactions, 2001. **44**(3): p. 494-498.

[25] Gruber, A., et al., *Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers*. Science, 1997. **276**(5321): p. 2012-2014.

