

東海大學應用物理學系
碩士論文

指導教授：林宗欣 博士

螢光奈米鑽石之螢光飽和行為之探討

Study on the Fluorescence Saturation Behavior of Fluorescent
Nanodiamond

研究生：陳冠豪

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) 螢光奈米鑽石之螢光飽和行為之探討

(英文) Study on the Fluorescence Saturation Behavior of
Fluorescent Nanodiamond

指導教授：林宗欣 博士

研究生：陳冠豪

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 陳冠豪 君所提之論文

論文題目：

(中文) 螢光奈米鑽石之螢光飽和行為之探討

(英文) Study on the Fluorescence Saturation Behavior of
Fluorescent Nanodiamond

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 林宗欣 (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 陳冠豪 君所提之論文

(中文) 螢光奈米鑽石之螢光飽和行為之探討

(英文) Study on the Fluorescence Saturation Behavior of
Fluorescent Nanodiamond

論文口試委員會

召集人 柯學元 (簽章)

委員 林景欣

利見興

中華民國 106 年 7 月 13 日

誌謝

在大學四年級的寒假，所有推甄結果都已定案，帶著失望的心情進入大學最後一個學期。當時的我不斷的想著為什麼會沒有得到任何一間學校入學資格，是不是自己不適合就讀研究所，是否自己不夠努力。在徬徨無助時，找了許多人討論自己哪裡有過失而導致推甄結果不如預期，在找到宗欣老師討論過後終於能夠釋懷。經過多次討論與商量後決定繼續在東海大學就讀研究所，跟著宗欣老師的腳步繼續研究。在進入碩士班之前，常常藉著老師在指導品翰學長的時候一同學習，從品翰學長身上也學到許多做實驗的態度與處世方法。在與品翰學長一起探討、分析的過程中，彷彿我也如同研究生般的在參與研究，非常感謝品翰學長提前給予我這樣的體驗，以及對我大四這一年間的照顧。一路以來，有這群實驗室的夥伴們，似岳、柏霖、孟勳、健源、翔名、錢庄與我商量實驗、生活上的大小事情，從中不只是獲得專業知識，也得到很多生活上的小常識與知識，有你們的陪伴是我快樂的主要來源。最後，如果老師沒有對學生如此的寬容，那麼我也沒辦法嘗試著去將實驗與系籃兼顧好，如果老師沒有如此的耐心，相信常常失敗的我一定也會跟著放棄，如果老師沒有如此強調細節與邏輯，可能我也只是個言聽計從的學生，非常感謝老師這些時間的照顧與教導。

中文摘要

在這個研究中，我們量測了 30nm 與 100nm 的螢光奈米鑽石 (FNDs) 之螢光飽和曲線，我們發現 30nm 比較容易飽和，30nm 之飽和激發強度是比 100nm 小。根據負氮空缺中心之速率方程式模型的數值模擬分析顯示，非自旋守恆效應對螢光飽和現象有非常大的影響，當非自旋守恆躍遷率越大飽和激發強度越小。此外，我們以調制激發光實驗量測得到 30nm FNDs 的非自旋守恆效應較 100nm FNDs 的大，進一步證實 30nm FNDs 之所以會有較小的飽和激發強度是由於其非自旋守恆效應較大。30nm FNDs 之非自旋守恆效應較大的原因，我們認為是因為小尺寸的 FNDs 之結構較為不完整，使得非軸向的自旋軌域耦合效應較強，進而導致非自旋守恆躍遷較大。

關鍵字：螢光奈米鑽石、螢光飽和曲線、非自旋守恆躍遷、非軸向的自旋軌域耦合效應、調制激發實驗

英文摘要

Abstract

In this study, we measured the fluorescence saturation curves of 30nm and 100nm fluorescent nanodiamonds (FNDs). We found that the saturation excitation power of 30nm FNDs is smaller than that of 100nm. According to the numerical simulation of the rate equations of the nitrogen-vacancy center, we found that the non-spin conserving effect has great influence on the fluorescence saturation phenomenon. Using modulation excitation experiment, we proved that the non-spin conserving effect of 30nm FNDs is greater than that of 100nm FNDs. This further confirmed that the smaller saturation excitation power for 30 nm FNDs is attributable to the larger nonspin conserving effect. The nonspin conserving effect is due to the nonaxial spin-orbit interaction. The smaller size of 30nm FNDs results in a worse lattice structure, so they should have larger nonspin conserving effect.

Keywords: Fluorescent Nanodiamond, Fluorescent saturation curve, Nonspin conserving effect, Non-axial spin-orbit interaction, Modulation excitation experiment

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.....	ix
第一章 簡介.....	1
1.1. 鑽石之特性與種類介紹.....	5
1.2. 氮空缺中心.....	7
1.3. 螢光飽和行為.....	11
1.4. 研究動機.....	14
第二章 實驗架構與儀器.....	15
2.1. 雷射.....	17
2.2. 共焦式顯微鏡.....	19
2.3. 聲光調制器(AOM).....	22
2.4. 計數介面卡.....	24
2.5. 雪崩式二極體(APD).....	25
第三章 樣品製備與研究方法.....	27

3.1. 樣品製備	27
3.2. 清洗基板	27
3.3. 鑽石樣品製作.....	28
3.4. 量測螢光奈米鑽石之訊號確認	29
3.5. 量測螢光飽和曲線.....	32
3.6. 量測調制激發光之奈米鑽石螢光行為.....	32
3.7. 負氮空缺中心之七能階速率方程式模型.....	37
3.8. 值模擬方法之 Runge-Kutta methods	39
3.9. 暫態行為與穩定態.....	40
第四章 實驗數據與數值模擬分析	41
4.1. 螢光飽和曲線實驗數據.....	41
4.2. 螢光飽和曲線成因探討.....	45
4.3. 調制激發光實驗.....	49
第五章 結論	52
參考文獻.....	54

表目錄

表 2-1 AOM 之規格	23
表 2-2 APD 之規格.....	26

圖目錄

圖 1-1 N-V 之螢光光譜	3
圖 1-2 Si-V 之螢光光譜(黑色曲線).....	3
圖 1-3 N-V-N 之吸收與螢光光譜(螢光光譜為紅色曲線).....	4
圖 1-4 鑽石結構(黑球是碳原子).....	6
圖 1-5 鑽石分類.....	6
圖 1-6 鑽石結構中之 NV-CENTER(黑球為碳原子).....	9
圖 1-7 NV-CENTER 之 C_{3v} 結構(黑球為碳原子、紅球為氮原子、白 球為空缺).....	9
圖 1-8 負氮空缺中心能階模型.....	10
圖 1-9 二能階模型.....	13
圖 1-10 二能階模型之激發強度與上能階粒子數之關係	13
圖 2-1 螢光飽和曲線實驗架構.....	15
圖 2-2 調制激發光實驗架構.....	16
圖 2-3 倍頻半導體雷射泵浦固態雷射模組.....	17
圖 2-4 雷射電流與功率對應圖.....	18

圖 2-5 共焦式顯微鏡之工作原理示意圖.....	20
圖 2-6 半自製的共焦式顯微鏡.....	21
圖 2-7 聲光調制器結構簡圖.....	22
圖 2-8 聲光調制器.....	23
圖 2-9 計數卡 NI PCI-6602.....	24
圖 2-10 雪崩式二極體.....	25
圖 3-1 螢光奈米鑽石樣品.....	28
圖 3-2 掃描螢光奈米鑽石.....	30
圖 3-3 放大掃描區域.....	30
圖 3-4 螢光時間軌跡圖.....	31
圖 3-5 訊號產生器產生之同步訊號.....	34
圖 3-6 第一級繞射光相對應之電訊號.....	34
圖 3-7 BEC 功能解說圖.....	35
圖 3-8 累積三次之螢光時間軌跡圖.....	35
圖 3-9 累積三百次後之螢光時間軌跡圖.....	36

圖 3-10 模擬 X 能階中粒子數量隨著激發時間的變化.....	40
圖 4-1 30NM 之螢光飽和曲線.....	42
圖 4-2 100NM 之螢光飽和曲線.....	43
圖 4-3 30NM 之飽和激發強度統計圖.....	43
圖 4-4 100NM 之飽和激發強度統計圖.....	44
圖 4-5 自旋守恆躍遷為 50MHZ、77MHZ 之螢光飽和曲線.....	46
圖 4-6 自旋守恆躍遷對螢光飽和曲線之影響.....	47
圖 4-7 能階模型中各個能階隨著激發強度上升所含之粒子數.....	47
圖 4-8 非自旋守恆躍遷對螢光飽和曲線之影響.....	48
圖 4-9 調制激發光實驗之實驗說明示意圖.....	50
圖 4-10 模擬不同非自旋守恆躍遷參數值所對應之調制激發實驗結果.....	50
圖 4-11 30NM 之調制激發實驗結果.....	51
圖 4-12 100NM 之調制激發實驗結果.....	51

第一章 簡介

在 1960 年代，奈米尺度的鑽石在蘇聯第一次被人工合成製造¹，當時並沒有研究團隊去探討奈米鑽石的特性，直到 1990 年代，數個重要的突破引起了一些研究團隊對奈米鑽石的興趣。第一個，奈米鑽石可以利用多種化學反應做表面修飾^{2,3}來做成聚合物⁴⁻⁶或是吸附藥物進行藥物傳遞，也可以在潤滑油中加入少量的奈米鑽石，利用微滾珠效應增加潤滑效果^{7,8}。第二個，有些研究團隊也開始使用螢光奈米鑽石當成是一個無毒性的量子點，在藥物傳遞與標記⁹、生物標記^{10,11}，生醫顯影¹²等生醫工程領域中使用。第三個，螢光奈米鑽石之螢光對磁場非常敏感，可被當成一奈米尺度的磁強計¹³。

現今奈米鑽石之人工合成法主要有三類，分別為爆炸法、化學氣相沉積法與高溫高壓法。爆炸法是利用將石墨包覆在炸藥外，炸藥引爆時產生的瞬間高溫高壓將有機會把石墨轉變為鑽石。化學氣相沉積法是以含碳的氣體，將其沉積並堆疊成鑽石結構。高溫高壓法是將石墨放置於高溫高壓的環境下，使其融化讓結構重新排列而成為鑽石。不論是人工鑽石或是天然鑽石，都因為結構中的缺陷而能產生螢光，且在生醫領域有非常大的前景。例如，氮空缺中心(N-V Center)，其零聲子線為 575nm 與 637nm(圖 1-1)¹⁴。矽空缺中心(Si-V Center)，其零聲子線為 738nm(圖 1-2)¹⁵。氮空缺氮中心(N-V-N Center)，其零聲子線

為 530(圖 1-3)¹⁶。另外，含 B 與 Ni 的鑽石可作為生物感測器，用於生物感測¹⁷。生醫工程為近年來非常熱門的領域，治療癌症亦為當前最多生醫領域的科學家迫切想解決的方法。治療癌症大多數使用標靶治療或藥物治療，其副作用非常的多。而奈米鑽石能夠經過表面修飾後，在表面接上攜帶抗體去殺死癌細胞。而在生物中要能夠追蹤奈米鑽石，利用量測螢光訊號是比較不會傷害到生物本體的。在鑽石結構中的眾多缺陷中，氮空缺中心的螢光性質最為穩定，螢光生命期長，螢光波段與生物體之自發螢光有所區隔，可適用於多種探測技術。為了解其螢光的性質，有研究團隊去解析其能階模型。如例，Karaseva¹⁸與 Iakoubovskii¹⁹利用 ESR(Electron Spin Resonance)量測其缺陷中心之外層電子之總自旋為 1。零聲子線由 Davies 與 Hamer 所研究²⁰。最後，在 N. B. Manson²¹ 整理下，NV-Center 能階模型有非常完整理論與實驗的探討。因負氮空缺中心之螢光特性非常穩定，同調時間非常長、量子產額高、自旋態可以控制，加上能階模型被決定後，許多量子技術領域的研究人員感到興趣。例如，由於負氮空缺中心之螢光穩定，作為單光子光源用於量子加密技術²²，也可作為 quantum qubits 應用於量子計算²³。在眾多應用上常常需要強的螢光強度，而增加激發光強度為增強螢光強度常用手段之一，但在高激發強度時總會受到螢光飽和現象影響，使螢光強度無法繼續上升。在本章節中將說明奈

米鑽石之物理性質，並介紹負氮空缺中心能階模型與螢光飽和現象。

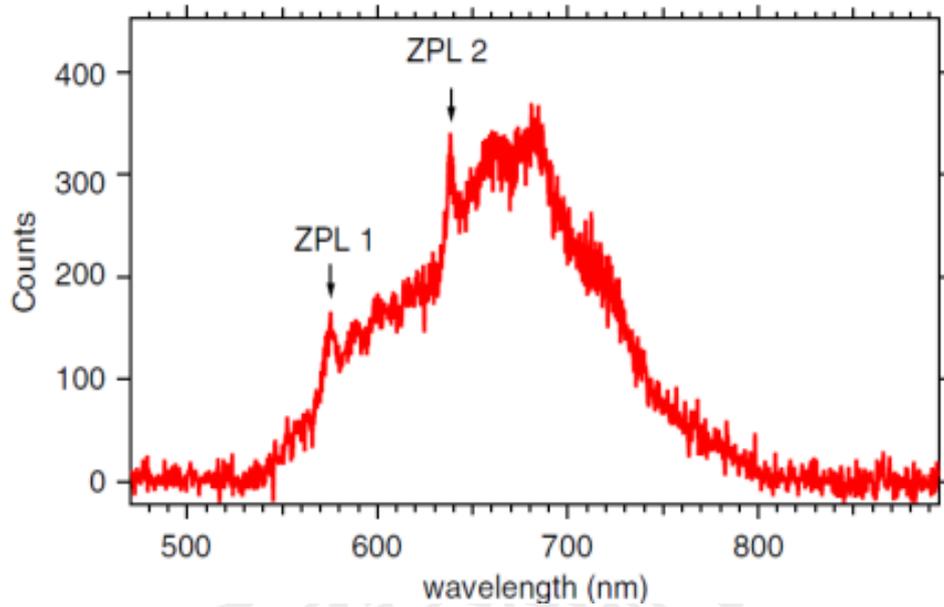


圖 1- 1 N-V 之螢光光譜

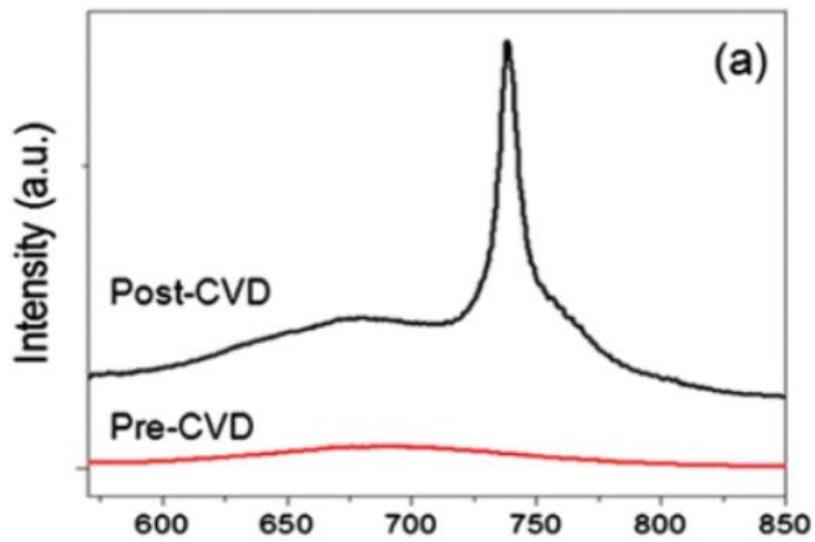


圖 1- 2 Si-V 之螢光光譜(黑色曲線)

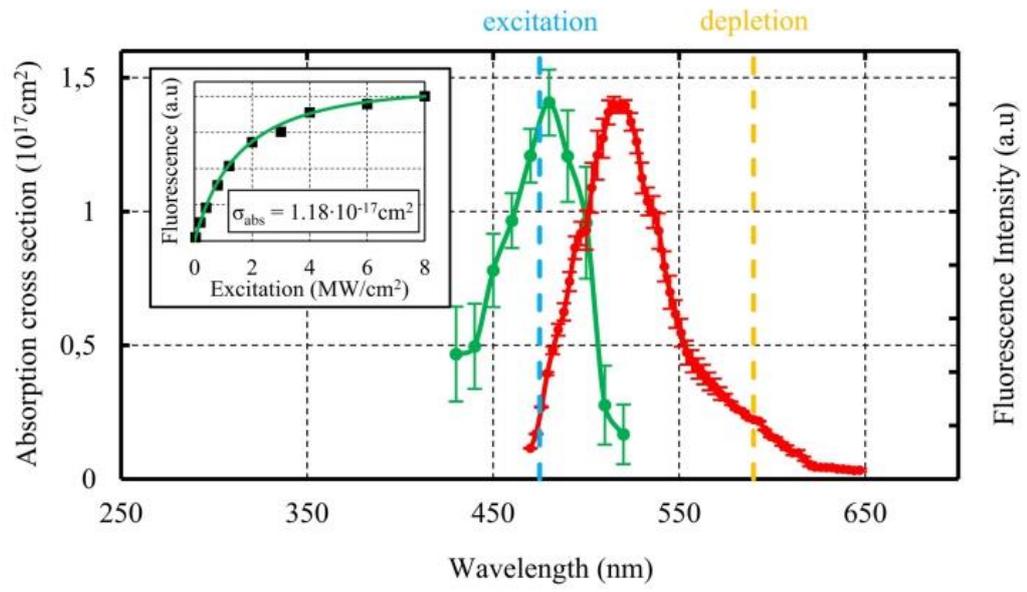


圖 1- 3 N-V-N 之吸收與螢光光譜(螢光光譜為紅色曲線)



1.1. 鑽石之特性與種類介紹

鑽石組成元素為碳，又稱金剛石。鑽石結構中的每個碳以 sp^3 混成的共價鍵鍵結並與鄰近 4 個碳形成正四面體，由 FCC(面心立方結構)堆疊成鑽石結構(diamond structure)(圖 1-4)。由於鑽石結構中的 C-C 鍵結很強，所有的價電子皆形成共價鍵，使得鑽石的硬度大(自然存在最硬的物質，鑽石的摩氏硬度為 10)。²⁴ 因為價電帶到導電帶之間能隙約為 5.5eV，故純鑽石不導電。鑽石也具有高熱導率($900 \sim 2300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)、高熔點(在純氧中燃點為 $720 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ，在空氣中為 $850 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)和非常好的耐酸鹼性質使得鑽石可以進行酸洗來去除鑽石粉末中含有的石墨與雜質並使表面經由氧化而生成羧基，生成羧基的鑽石表面會帶電，在溶液中會互相排斥較不易團聚。

鑽石可以先依照是否含有氮成分來分成 2 類²⁵，如圖 1-5，分別是 type I 和 type II。type I 是含有氮成分的鑽石，type II 是不含有氮的成分。根據含氮量高低，type I 又可細分成 Ia 與 Ib 兩類，Ia 的含氮量非常高，從表中可發現氮原子在鑽石晶格中有團聚現象，氮原子在鑽石的濃度約 3000 ppm，98%天然鑽石皆屬於 Ia。Ib 含氮量較低，在自然界較為罕見，主要以人工鑽石居多，氮原子在鑽石晶格中排列較 Ia 分散，常以單一氮原子的形式分散在鑽石晶格中。type II 根據內部原

子不同可分成 IIa 與 IIb 兩類。IIa 類(純)鑽石不含有雜質，此類型鑽為一般市售的珠寶鑽石。IIb 類鑽石通常含有硼原子，可應用於 P 型半導體。

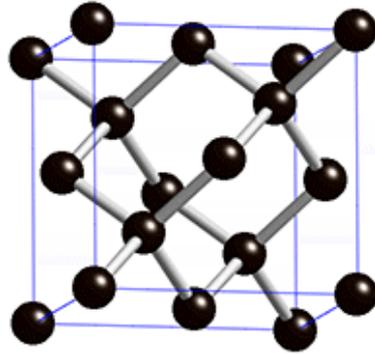


圖 1-4 鑽石結構(黑球是碳原子)

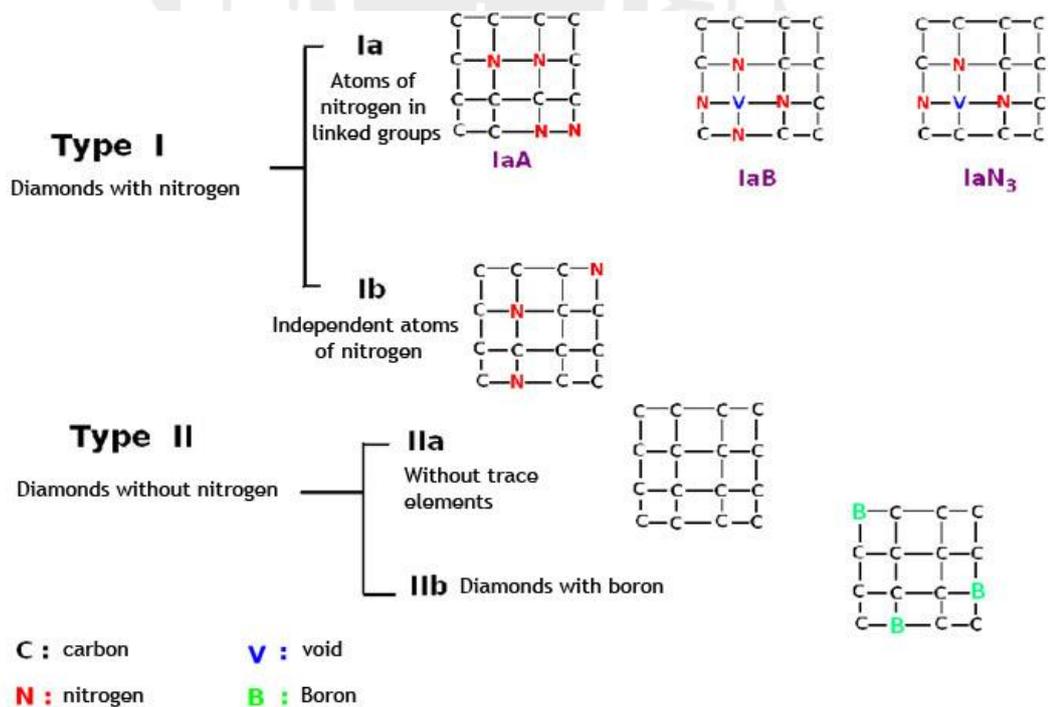


圖 1-5 鑽石分類

1.2. 氮空中心

螢光奈米鑽石之所以能發出螢光，是由於結構中的雜質與缺陷所形成的顏色中心(Color center)，不同種類的顏色中心產生出的螢光波段亦不相同。在眾多顏色中心中氮-空中心中心的螢光性質非常穩定，且發光波段也與細胞的自發螢光有明顯的區隔。將 FNDs 置入海拉細胞中，可量測到 FNDs 在海拉細胞中的影像²⁶。在實驗上常選用 Ib 型的奈米鑽石在經過高能離子束轟擊後產生空中心，再將鑽石經熱退火處理使空中心與氮原子可以移動結合，生成氮-空中心(如圖 1-6)。氮空中心是由 FNDs 結構中的氮與空中心產生的鍵結，這個鍵結為一 C_{3v} 之結構(圖 1-7)。而此空中心周圍的電子，有碳原子提供的三個電子與氮原子提供的兩個電子，而根據 A.Lenef 的研究²⁷，此 C_{3v} 結構所含有的能階 A_1 、 A_2 、 E_x 與 E_y ，其中 E_x 與 E_y 為相同能量之簡併態。每一個能階可以容納兩個電子，由於空中心只有五個電子，由最低能階開始填入後填到最外層只有一個電子。根據 Loubser and van Wyk 先前的研究與 ESR 的量測顯示²⁸，NV-Center 的外圍電子總自旋是 1。總自旋為 1 表示此空中心之總電子數必為偶數個，一般氮空中心形成時之總電子數為五個，大多數的團隊認為此空中心將會從鄰近的氮原子中搶奪一個電子，形成負氮空中心(N-V⁻ center)。

負氮空缺中心之能階模型由文獻^{19,20,30}可得知，由於總自旋為 1，故有次能階 $m=+1$ 、 -1 、 0 ，其各自對應到三重態的基態、激發態，而在基態與激發態之間有個單重態(圖 1-8)。粒子在這能階模型中躍遷的途徑主要分為兩大類，第一種只在基態與激發態之間做躍遷，此種躍遷又提供了螢光，故此躍遷又稱輻射躍遷，其躍遷率以 k_r 表示 (黑色箭號)，在 FNDs 中，由於是主要的躍遷行為，也與螢光生命期 (Lifetime) 有相當大的關連。而另一種則是在 $m=\pm 1$ 之激發態時先經由單重態再躍遷回 $m=0$ 之基態，此種躍遷不會放出螢光，又稱非輻射躍遷，其躍遷率用 k_{nr} 表示(綠色箭號)。而在輻射躍遷中又可細分為遵循 selection rule 的自旋守恆躍遷，其中躍遷的過程自旋態不會改變，而躍遷率表示為 k_s (紅色箭號)。以及由非軸向的自旋軌域耦合效應影響所產生的非自旋守恆躍遷，其躍遷的過程中自旋態會改變，而躍遷率表示為 k_{ns} (藍色箭號)，但因這個躍遷率通常非常小，對整體之躍遷系統影響不大。在不斷地激發下，經過一段時間之後，粒子在能階中躍遷，因為只有 $m=\pm 1$ 之激發態的會經由單重態轉變到 $m=0$ 之基態，故 $m=\pm 1$ 的數量會隨著時間轉變為 $m=0$ 。而當大多數的粒子狀態處在 $m=0$ 的時候，這樣的現象叫做自旋極化。當自旋極化產生時，由於大多數粒子處在 $m=0$ 的狀態，而 $m=0$ 之量子產額較 $m=\pm 1$ 的大，故螢光強度會上升。

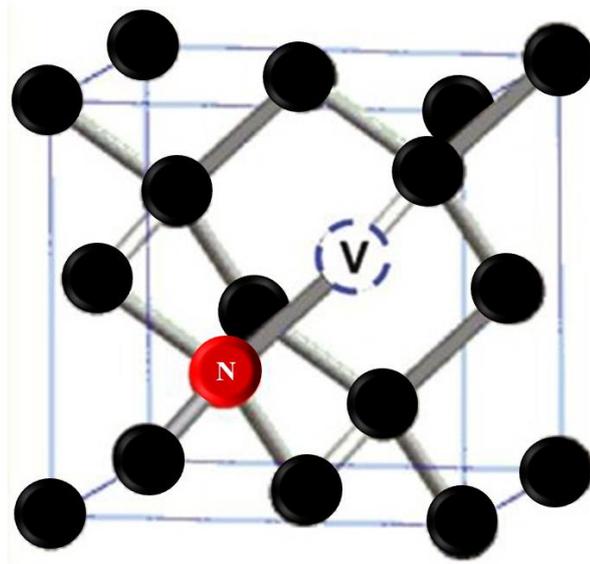


圖 1-6 鑽石結構中之 NV-center(黑球為碳原子)

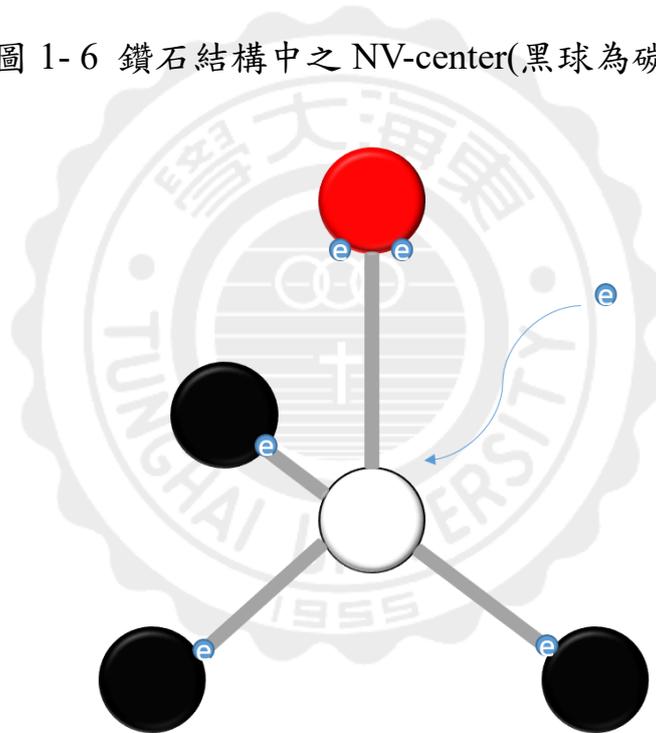


圖 1-7 NV-Center 之 C_{3v} 結構(黑球為碳原子、紅球為氮原子、
白球為空缺)

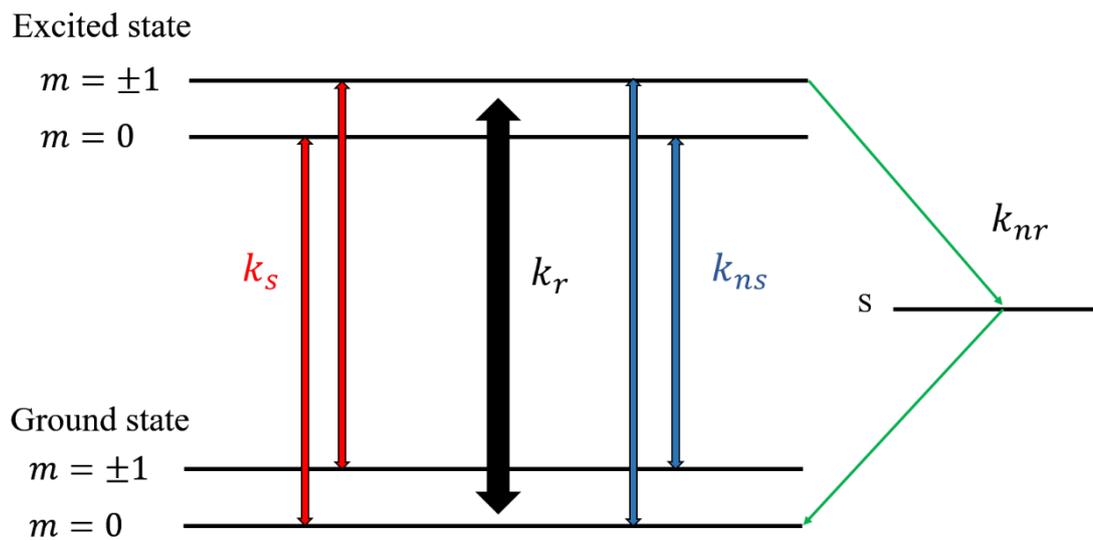


圖 1-8 負氮空缺中心能階模型



1.3. 螢光飽和行為

大部分的螢光系統都是粒子在基態與激發態之間的躍遷行為所造成，我們引進由基態與激發態所組成的二能階系統來說明螢光飽和行為。圖 1-9 為一二能階系統，其中 N_0 與 N_1 分別代表處在基態與激發態之粒子數量， k_{ij} 代表躍遷率(Transition rate)，其躍遷方向由能階 i 躍遷至能階 j 。粒子在二能階系統中的躍遷情形可用參考圖 1-8 之模型將速率方程式表示成：

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_{01}N_0 + k_{10}N_1 \quad (1.1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{10}N_1 + k_{01}N_0 \quad (1.2)$$

其中 $\frac{dN_0}{dt}$ 、 $\frac{dN_1}{dt}$ 表示處在基態與激發態能階粒子數改變的速率。能階中的粒子是守恆的，所以我們假設總粒子數為 N ：

$$N_0 + N_1 = N \quad (1.3)$$

由於在實驗上觀測時，能階中粒子數量皆已達到穩定不再改變，故解方程式時令式子 1.1 與 1.2 等於零：

$$-k_{01}N_0 + k_{10}N_1 = 0 \quad (1.4)$$

$$-k_{10}N_1 + k_{01}N_0 = 0 \quad (1.5)$$

將式子 1.3、1.4 與 1.5 解聯立可得 N_1 與 N_0 ：

$$N_0 = \frac{N}{1 + \frac{k_{01}}{k_{10}}}, N_1 = \frac{N \frac{k_{01}}{k_{10}}}{1 + \frac{k_{01}}{k_{10}}}$$

由於 k_{01} 會隨著激發光之強度而改變，又 k_{10} 為一定值，故在此令 k_{01} 為 k_{10} 之倍數 P ，得到 $P = \frac{k_{01}}{k_{10}}$ ，此倍數 P 則與激發光強度有關。在能階模型中螢光強度 I 與上能階的粒子數成正比，故選擇 N_1 之穩態解來做為螢光行為之函數：

$$I \propto N_1 = \frac{NP}{1+P} \quad (1.6)$$

將式(1.6)作圖，得到激發強度 P 與 N_1 之關係(圖 1-10)。從圖 1-10 中可以看到 N_1 隨著 P 上升，此情形可以分成兩個階段。第一個階段，當激發強度(P)遠小於1，由式子觀察得到此時螢光強度 $N_1 = NP$ ，表示曲線上升的趨勢如線性一般，意即螢光強度與激發強度成正比。也就是說在第一個階段，我們可以很有效的利用增強激發強度來提高螢光強度。第二個階段則是激發強度(P)遠大於1，從式子觀察得到此時的螢光強度 $N_1 \approx N$ ，表示曲線上升的趨勢逐漸緩慢而趨近於定值 N ，當無法有效的藉由增強激發強度來提高螢光強度，稱此時為螢光飽和現象的發生。在此定義 $P = 1$ 為飽和激發強度，而當飽和激發強度越小表示越容易飽和，實驗上我們以飽和激發強度作為比較不同螢光飽和曲線之基準。

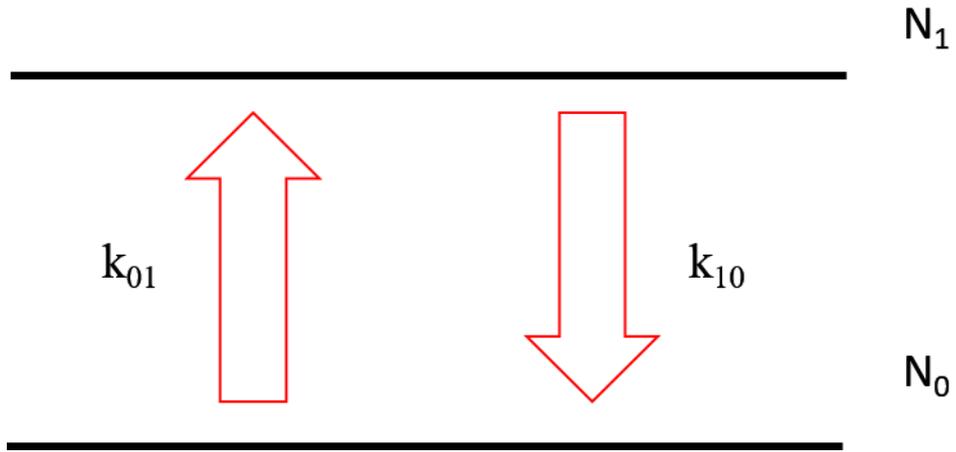


圖 1-9 二能階模型

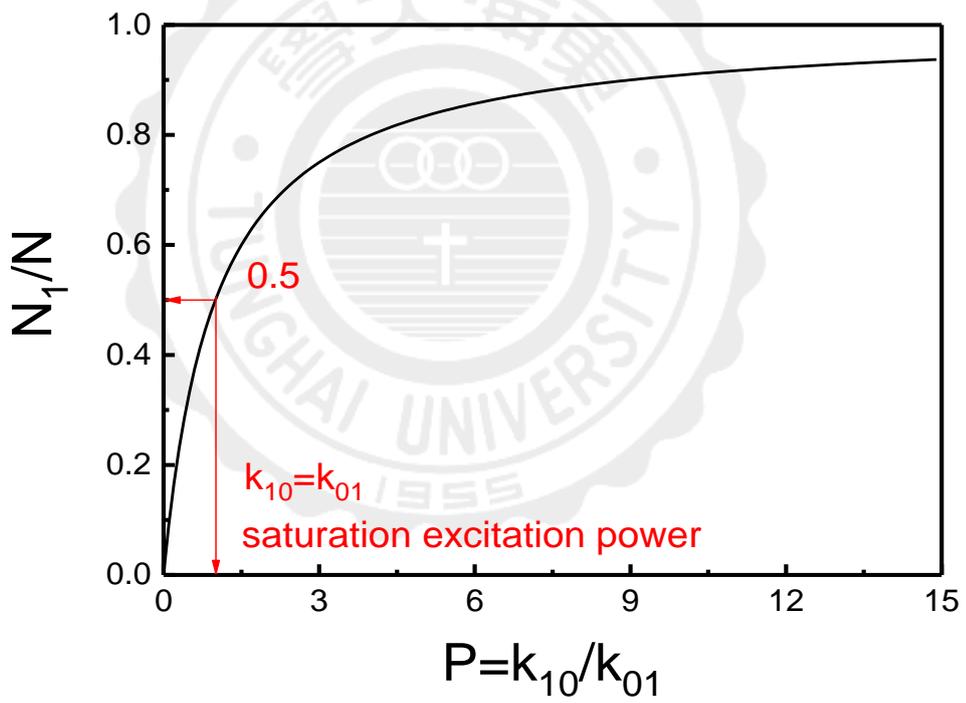


圖 1-10 二能階模型之激發強度與上能階粒子數之關係

1.4. 研究動機

單光子光源一直都是量子資訊的重要元素之一，而單位時間所發出的光通量是影響應用的關鍵，在單位時間內所發出的光通量越大越能與噪音區隔。常見增加光通量的方式是利用增強激發光來獲取更多的螢光，但是螢光強度總是會被飽和現象限制住。本研究是量測 30nm 與 100nm 的螢光飽和曲線，並利用速率方程式來建立負氮空缺中心之能階模型來探討螢光飽和曲線行為，以找出各個躍遷速率與螢光飽和曲線之關係，並利用實驗加以驗證，方能提供螢光奈米鑽石在應用上之選擇利弊。

第二章 實驗架構與儀器

在本研究中有兩個實驗，圖 2-1 與圖 2-2 分別為螢光飽和曲線與調制激發實驗之實驗架構圖。在螢光飽和曲線中，將 532 雷射光利用漸層式衰減片調整進入共焦式顯微鏡中的功率。在調制激發實驗中，將 532 雷射光通過聲光調制器，並取其第一級繞射光作為激發光源。樣品被激發後發出的螢光與雷射的反射光、基板散射光，會被顯微鏡頭收集，通過高通濾片將雷射之反射光與基板散射光濾除，經透鏡將螢光訊號經光纖傳送到光子偵測器－雪崩式二極體(Avalanche photodiode, APD)。由 APD 將光子訊號轉換為脈衝訊號，經計數卡將訊號處理後再由電腦讀取。為說明其工作原理，本章節將針對實驗所使用的儀器以及元件做介紹。

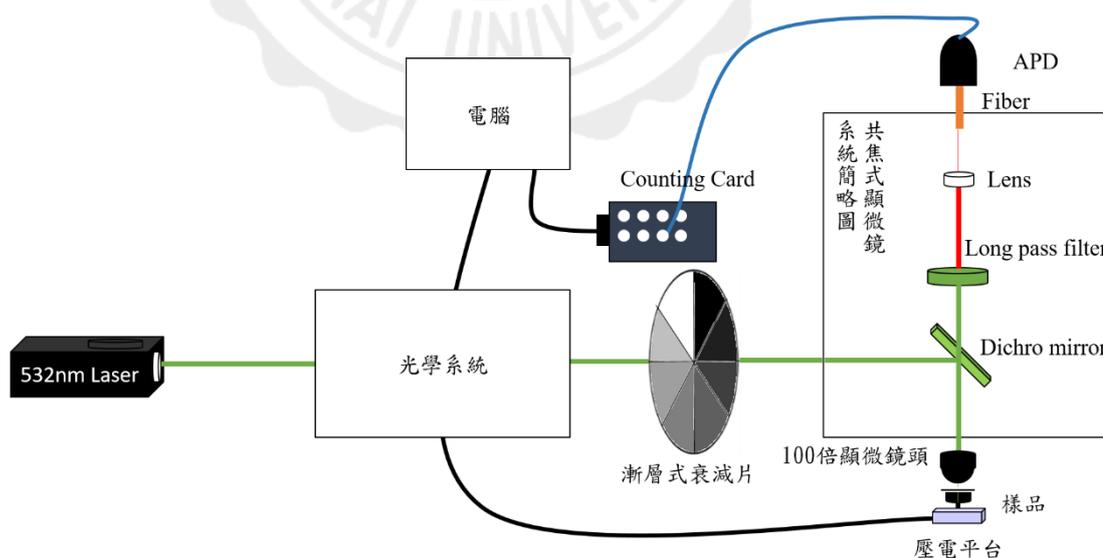


圖 2-1 螢光飽和曲線實驗架構

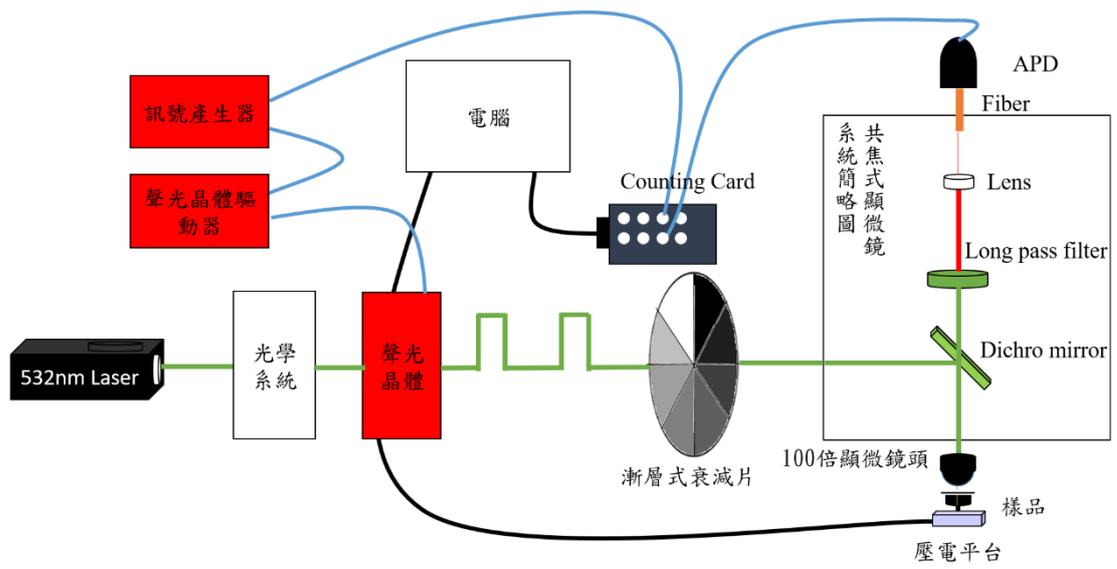


圖 2-2 調制激發光實驗架構



2.1. 雷射

本實驗中是使用倍頻半導體雷射泵浦固態雷射模組(Frequency-doubled Diode-pumped solid state Laser)型號為唐裕公司所生產的lsr532nl-200(圖 2-3)，雷射波長為 532 nm 的連續波雷射。在實驗上我們是以固定的雷射功率，利用漸層式衰減片來調整功率。原因是由於雷射的功率並不是完全隨著電流的增加而成正比，而且在某些特定電流值附近功率會隨著電流上升而下降，此外，在許多特定電流值附近功率跳動幅度較大。故先量測此雷射系統的雷射功率對電流作圖(圖 2-4)，選擇在穩定區內操作。



圖 2-3 倍頻半導體雷射泵浦固態雷射模組

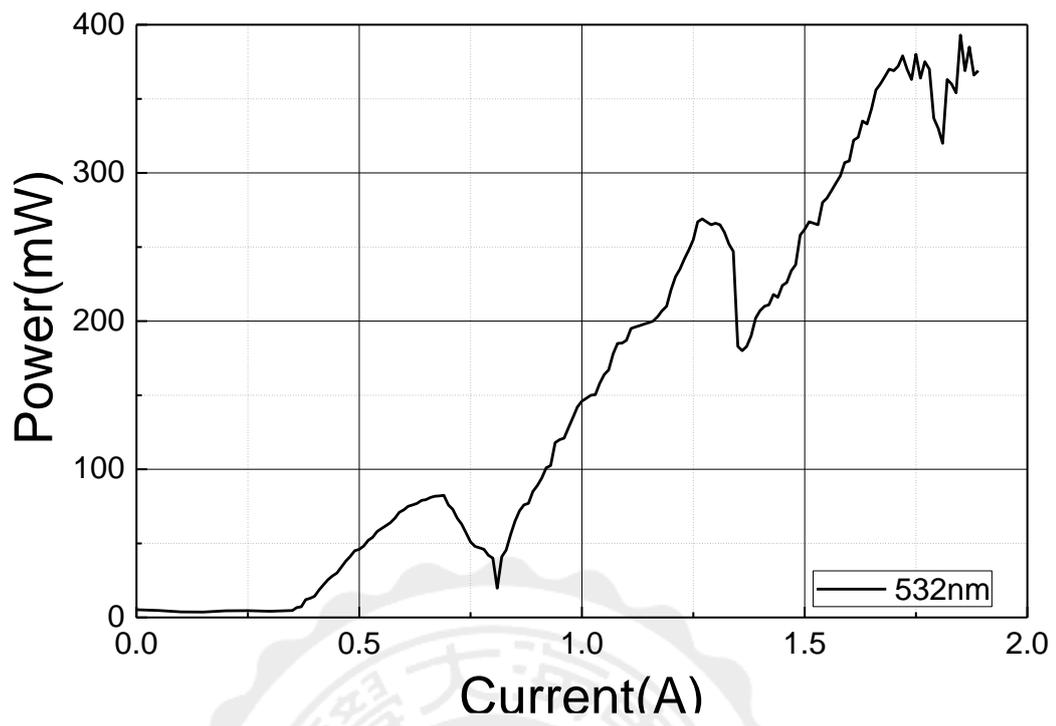


圖 2-4 雷射電流與功率對應圖

2.2. 共焦式顯微鏡

共焦式顯微鏡的工作原理(圖 2-5), 平行光被分色鏡(Dichro mirror)反射後經物鏡聚焦在樣品上。樣品發出的螢光、激發光的反射光及散射光會經由物鏡搜集後, 經過分色鏡將光第一次過濾, 再由 Long pass filter 將短波長之光第二次濾除, 只讓螢光通過。螢光經由透鏡聚焦再光纖上, 光纖再將螢光導入偵測器。所謂的共焦是指顯微鏡物鏡的焦點和聚光鏡焦點的位置相互對稱, 只有在此平面發出的螢光訊號可以通過針孔(此處指的是光纖)。共焦式顯微鏡的好處是可以隔絕掉不在焦平面的任何光訊號, 提高訊號的訊噪比, 是觀察微弱螢光訊號理想的儀器, 實驗所用的顯微鏡為半自製的共焦式顯微鏡(圖 2-6)。

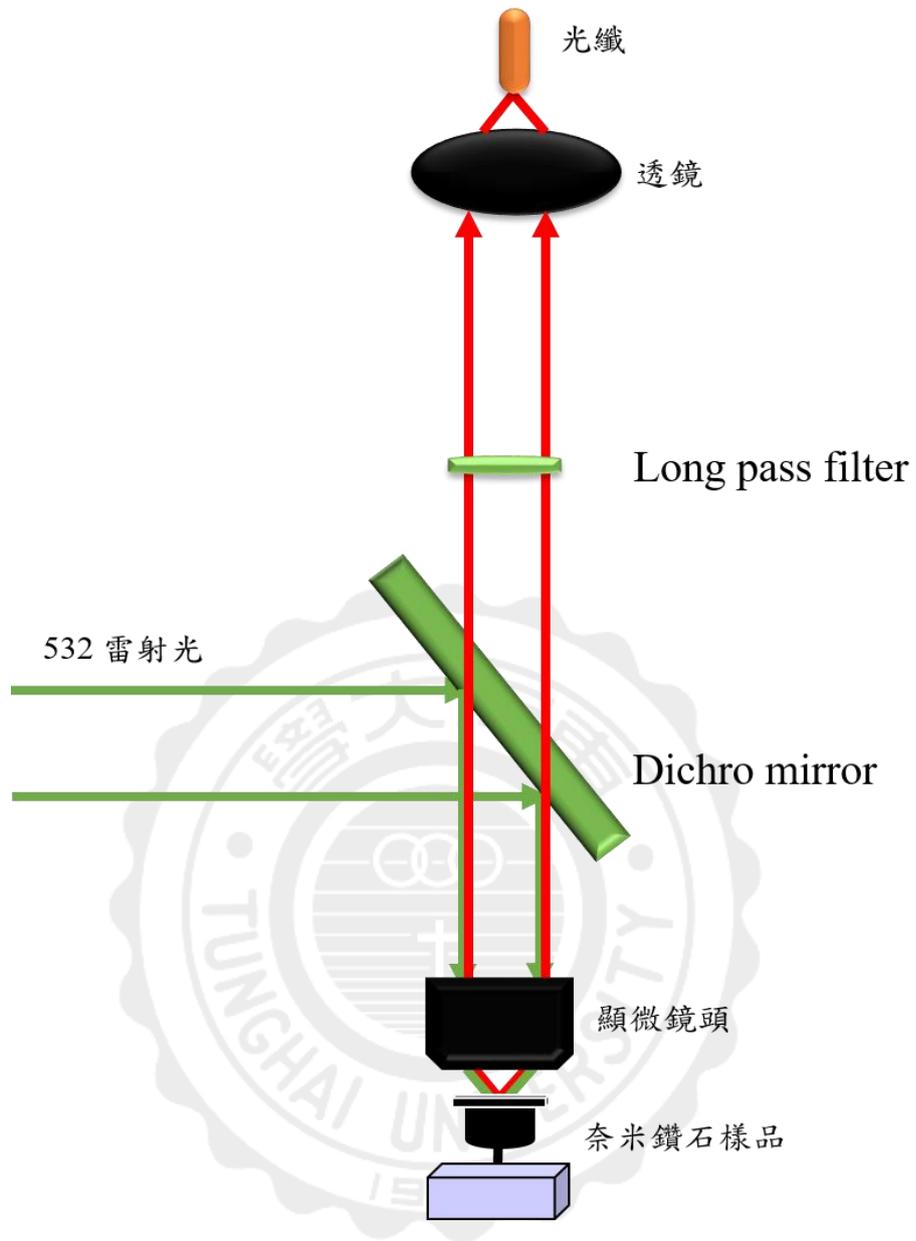


圖 2-5 共焦式顯微鏡之工作原理示意圖

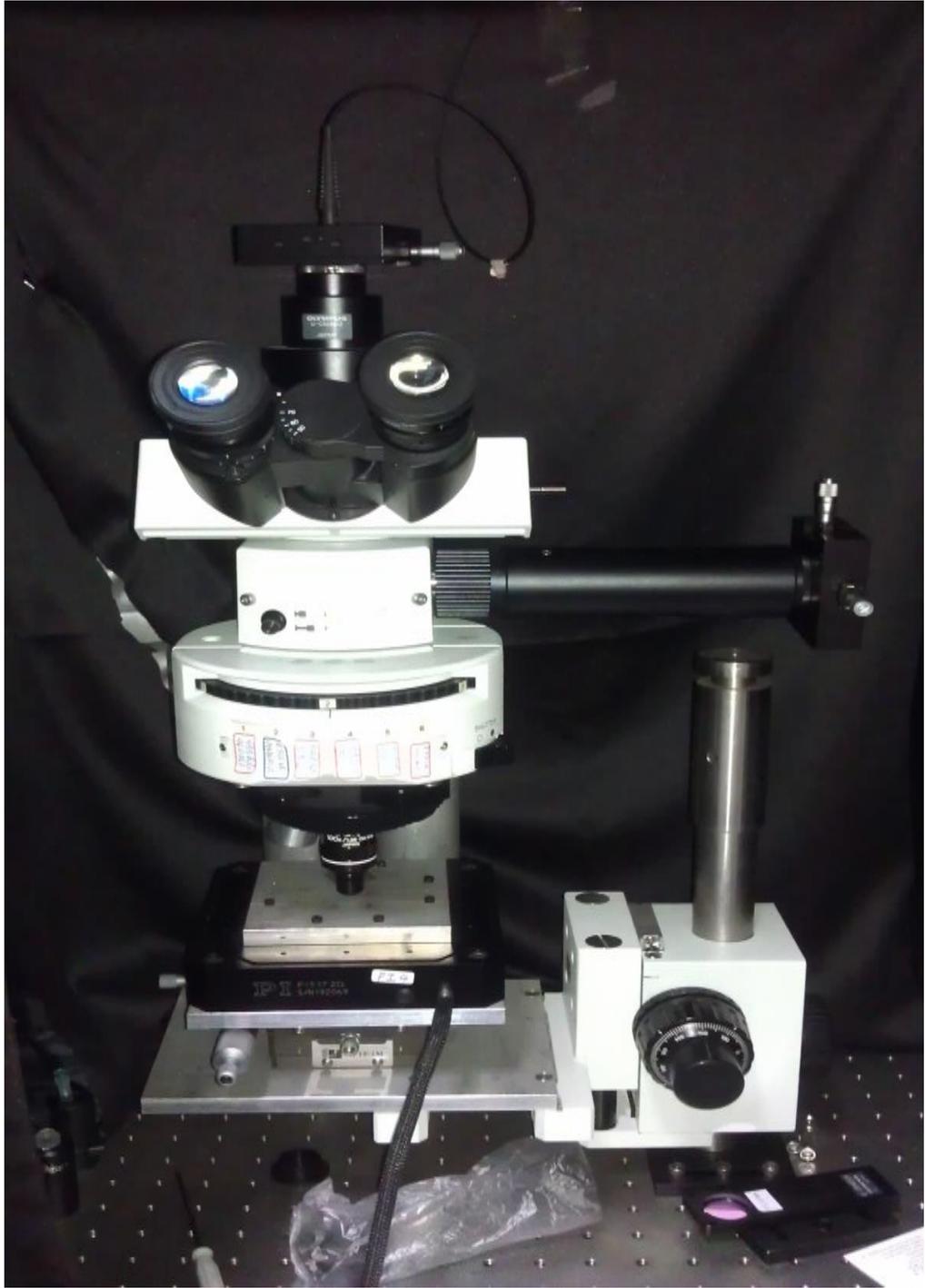


圖 2-6 半自製的共焦式顯微鏡

2.3. 聲光調制器(AOM)

聲光調制器(Acousto-Optic Modulator)是以聲光晶體與由壓電材料組成之壓電換能器所構成(圖 2-7)，當驅動訊號源給予一個電壓來驅動壓電換能器，壓電換能器會由接收到的電壓訊號之頻率反應出一個頻率相同的壓力波，並傳入聲光晶體，使晶體產生擠壓而造成晶體折射率的改變，當光源通過 AOM 時，會因為折射率周期性變化而產生光行進方向的改變，形成繞射現象，與光柵有相類似的功用，本實驗所使用的 AOM 為 Intra Action Corp.公司所生產的，型號為 AOM-402AF1(圖 2-8)，其規格如表 2-1。

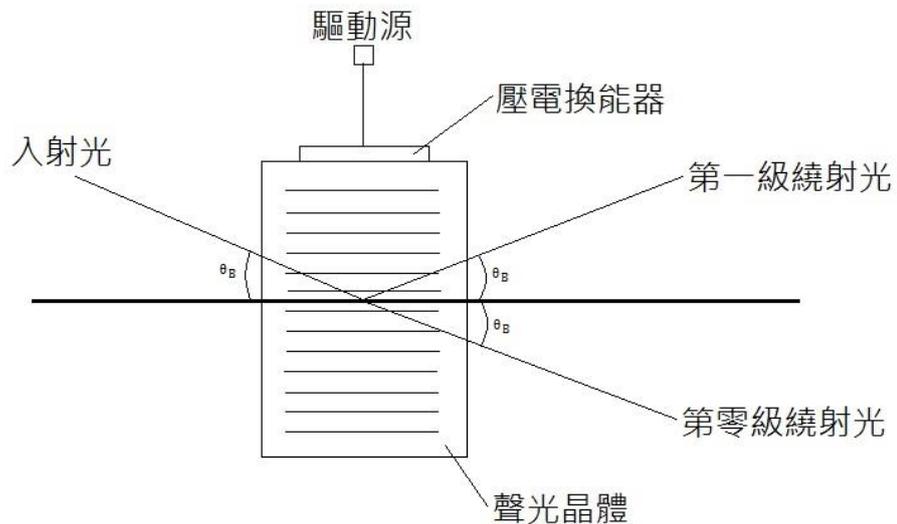


圖 2-7 聲光調制器結構簡圖



圖 2-8 聲光調制器

表 2-1 AOM 之規格

SPECIFICATIONS	
Acoustic Center Frequency	40MHz
Optical Frequency Shift Range	$\pm(30 \text{ to } 50) \text{ MHz}$
Acoustic Velocity	3630 m/s
Modulation Bandwidth (-3db)	2.7 MHz (1.0 mm beam diameter)
	1.8 MHz (1.5 mm beam diameter)
Optical Rise Time	177 ns (1.0 mm beam diameter)
	265 ns (1.5 mm beam diameter)

2.4. 計數介面卡

本實驗所用的計數介面卡為美商國家儀器公司所生產的 NI PCI-6602(圖 2-9)，此張計數卡為時脈和數位 I/O 模組，具有 8 個 32 位元的計數器/計時器，32 個相容於 TTL/COMS 的數位 I/O 通道。其中分為 8 個專用數位 I/O 通道，其餘 24 個通道為計數器/計時器共用。NI PCI-6602 可執行各種不同的計數器/計時器功能，包含編碼器位置量測、事件計數，Source 的最大頻率為 125MHz。



圖 2-9 計數卡 NI PCI-6602

2.5. 雪崩式二極體(APD)

APD 的工作原理類似於光電倍增管，當施加一個反向偏置電壓後，利用雪崩擊穿效應，可使原本微弱的電流訊號增大，可以透過反向偏置電壓的幅度來控制增益的大小，APD 應用在需對光訊號有高度的敏感、能夠精確接收訊號及當作量測微弱光功率的設備。例如光纖通訊系統、閃爍訊號的探測等。本實驗中所使用的 APD 為 PerkinElmer 公司所生產的 SPCM-AQR-15-FC(圖 2-10)，其規格為表 2-2。



圖 2-10 雪崩式二極體

表 2- 2 APD 之規格

Parameter	Minimum	Typical	Maximum	Units
Dark count			50	Counts/Sec
Dead time (Count rates below 5 Mc/s)		50	60	ns
Output count rate before saturation	10	15		Mc/s
Threshold setting required on counter for digital output pulse	0.75	1	2	V
Output pulse width		35		ns
Gating turn on/off:				
Disable = TTL Low		2	4	ns
Enable = TTL High		45	55	ns
Gating threshold voltage:				
Low level (sink current >90mA)		0	0.4	V
High level (sink current >30mA)		3.5	5.25	V

第三章 樣品製備與研究方法

在本章節將會介紹樣品溶液製備、基板清洗與樣品製作與說明實驗及數值模擬方法。

3.1. 樣品製備

在實驗上，希望能便於實驗條件製作樣品，故皆以溶液方式儲存螢光奈米鑽石。以溶液方式儲存的好處在於螢光奈米鑽石粉末在基板上較不易結塊，且可依據實驗不同限制要求，調整樣品稀釋濃度以達到個別實驗條件的需求。將裝有螢光奈米鑽石原液的容器放入超音波震盪器震盪至少兩個小時已確保螢光奈米鑽石在溶液中的分布是均勻的，接著將原液取出 10ml 與超純水 90ml 混合，已達到稀釋 10 倍的效果。反覆進行可以達到稀釋 100 倍、1000 倍、10000 倍的效果。

3.2. 清洗基板

將準備好的基板(蓋玻片與載玻片)浸泡於食人魚溶液中(硫酸與雙氧水 3 vol:1 vol)，放置在超音波震盪器震洗 20 分鐘，接著基板換至純水中，放置在超音波震盪器震洗 10 分鐘，將此步驟再重複一次，最後以氮氣槍去除基板表面水分。食人魚溶液擁有強氧化性，常用於清除基材表面的氧化物、有機殘留物與雜質。同時，食人魚溶液往往在載體表面實行羥基化，使得載體表面具有親水性，以利於溶液中之

鑽石吸附於基板上。

3.3. 鑽石樣品製作

稀釋過後的螢光奈米鑽石溶液放至超音波洗淨器中震 2 小時，使溶液中團聚的螢光奈米鑽石分離。將震洗過的螢光奈米鑽石溶液滴在清洗乾淨的蓋波片中央，利用旋轉塗佈機使鑽石溶液先在表面分布均勻在將多餘的溶液旋出，最後把蓋玻片黏在黑罩樣品座，其成品為圖 3-1。



圖 3-1 螢光奈米鑽石樣品

3.4. 量測螢光奈米鑽石之訊號確認

利用共焦式螢光顯微鏡將樣品光訊號藉由光纖導入 APD 中，並同時以壓電平台移動載台，以達到掃描樣品效果(圖 3-2)。圖中以紅色表示最亮的區塊，而藍色則是最暗的區塊。其中非藍色的區塊皆可能為 FNDs 所在的地方，我們選擇螢光強度介於 1500~3000 之間，希望在高功率激發時之螢光強度不要超過 APD 規格中(表 2-2)之飽和偵測強度。在掃描區域中選擇螢光強度落在 1500~3000 之亮點區塊(紅色框框)處後將其放大(圖 3-3)，在圖 3-3 中可以看到放大後之區域解析度提高，再選擇最亮處進行光強度之量測。觀測光強度隨著時間的變化(圖 3-4)，發現光強度非常的穩定，符合 FNDs 之光穩定的特性，故判斷此為 FNDs。

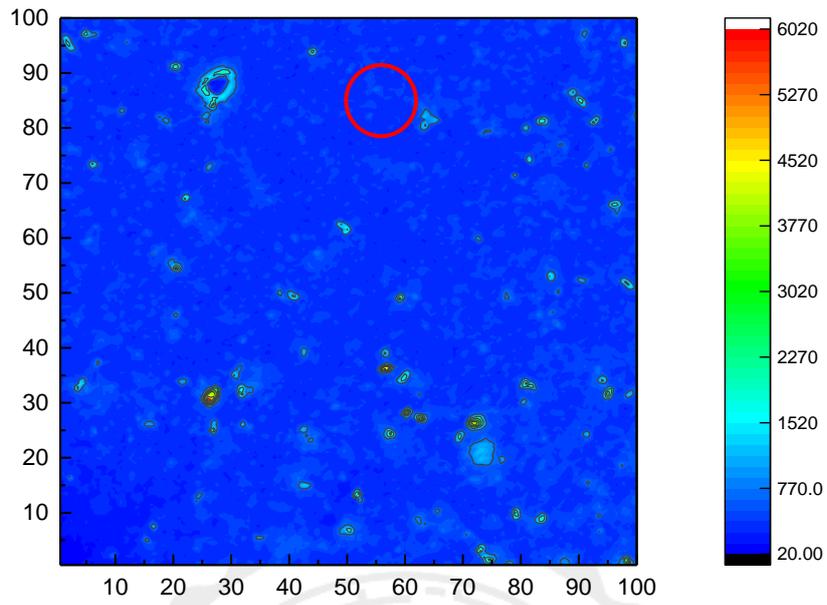


圖 3-2 掃描螢光奈米鑽石

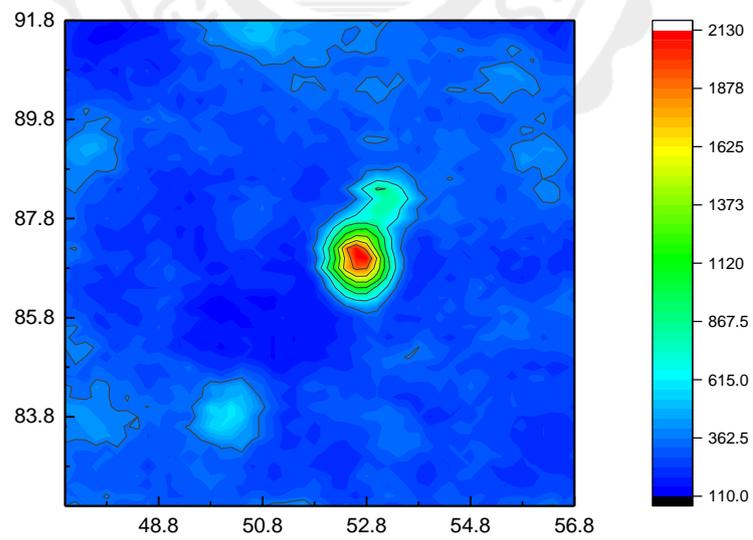


圖 3-3 放大掃描區域

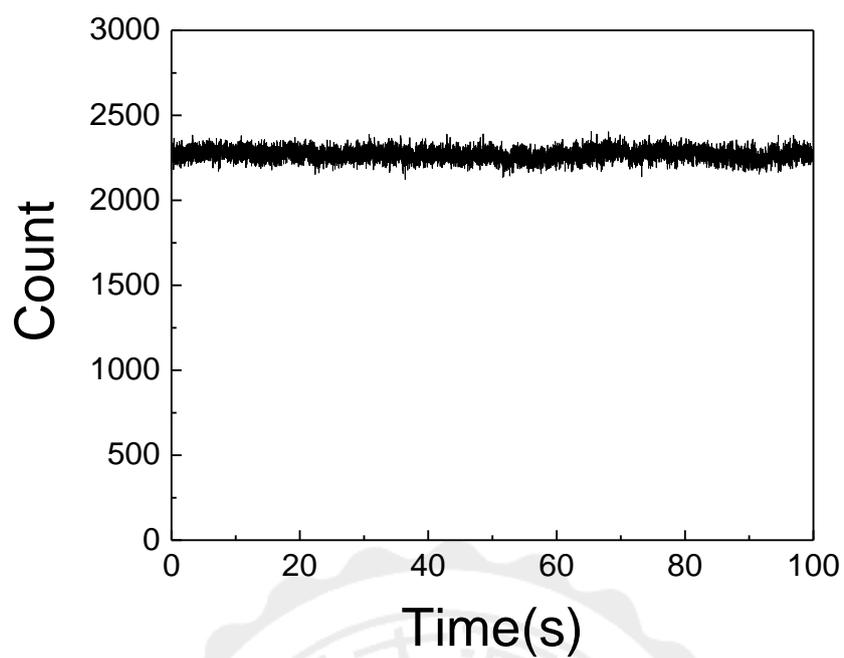
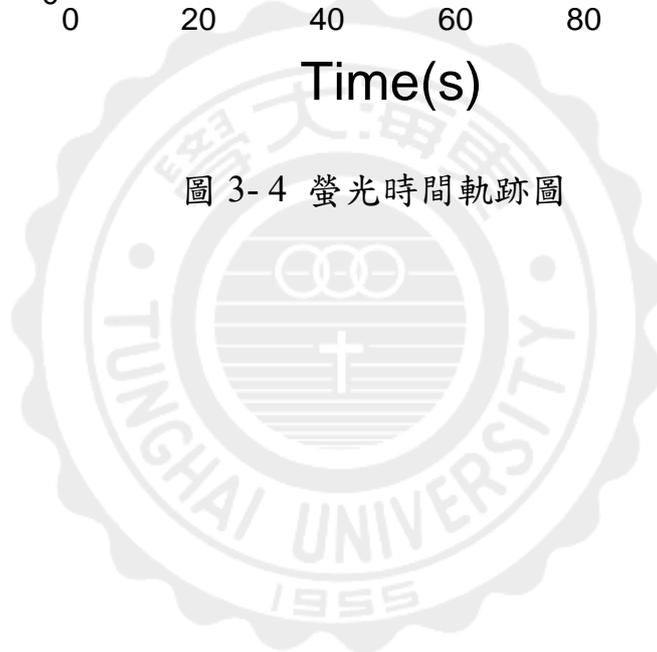


圖 3-4 螢光時間軌跡圖



3.5. 量測螢光飽和曲線

當我們確認訊號來源是奈米鑽石之後，我們利用衰減片改變激發光強度，並記錄螢光訊號。需要注意衰減片應使用薄膜漸層式的衰減片，以避免在使用輪盤式衰減片各個衰減片之角度不同造成誤差。另外，由表 2-2 得知，APD 在讀取超過 10^5 Count/10ms 時會自身也產生飽和的現象。故當讀取超越 10^5 Count/10ms 時，應使用卡夾式衰減片來降低螢光強度以進行量測，再依照卡夾式衰減片衰減的倍數放大回去得到原本的螢光強度訊號。

3.6. 量測調制激發光之奈米鑽石螢光行為

調制激發光實驗是利用將激發光調制來進行實驗。首先將雷射光通過聲光晶體後將聲光晶體的驅動器啟動，使激發光源產生繞射光點，我們調整聲光晶體到第一級繞射光最強，利用第一級繞射光來當激發光源。啟動訊號產生器設定波型、頻率、電壓以及 Cycle，利用示波器量測訊號產生器產生之相對應的波形，激發光會依照訊號產生器所給予之波形做調製，我們使用方波、頻率 1 Hz、Cycle 20%、Voltage 4.365V(圖 3-5)。將調制過後的激發光經過偵測器量測以示波器記錄如圖 3-6，從圖中可得知激發光可分為 On 與 Off 之狀態。我們在調制激發實驗中量測當激發光為 On 時，螢光強度隨著時間的變化過程。

由於我們選擇的螢光較低的螢光奈米鑽石，此時須利用計數卡之 Buffered Event Counting(BEC)功能來做光子計數，重複光子計數並累積可得到完整之螢光訊號。由計數卡功能手冊提供之說明(圖 3-7)可看到，首先 Counter armed 為起始觸發，當 Counter armed 接收到一起使訊號時，計數卡將開始計算來 Source 接收到的脈衝訊號有多少個。Gate 為讀取觸發，當 Gate 接收到一 TTL 訊號時，計數卡將在不停止計數的情況下讀取當前 Source 接收之數量，並將數據儲存在 Buffer 區中。在此，我們以 AOM 之同步訊號做為 Counter armed，Gate 是由 APD 之 TTL 訊號所提供，Source 則是利用計數卡本身提供的 20MHz 的 Time base 訊號。當計數卡接收到 AOM 之同步訊號使計數卡開始讀取 Source 之訊號，Source 之訊號每個 TTL 的訊號間隔是 50ns，當接收到由 APD 提供之訊號時所經過的 Source 之訊號數量乘以 50ns 就是當雷射為 On 時到接收到光子的時間。擷取完的數據經由 LabVIEW 處理。今量測一樣品，在雷射功率由 Off 轉變為 On 時，計數卡開始計算偵測器之訊號經過幾個 Source 之訊號，並將其記錄。進行三次累積得到螢光強度與時間之關係如圖 3-8。由圖上可看到此時之螢光強度非常弱，無法看出任何現象。經重複計算 300 次並將訊號累積後，可得到圖 3-9，從圖 3-9 中可以看到累積 300 次之螢光強度較 3 次來的高，且在紅色圈圈處已經可以看到螢光強度之初始值，

意即累積的次數越多，螢光隨著時間的變化越明顯。

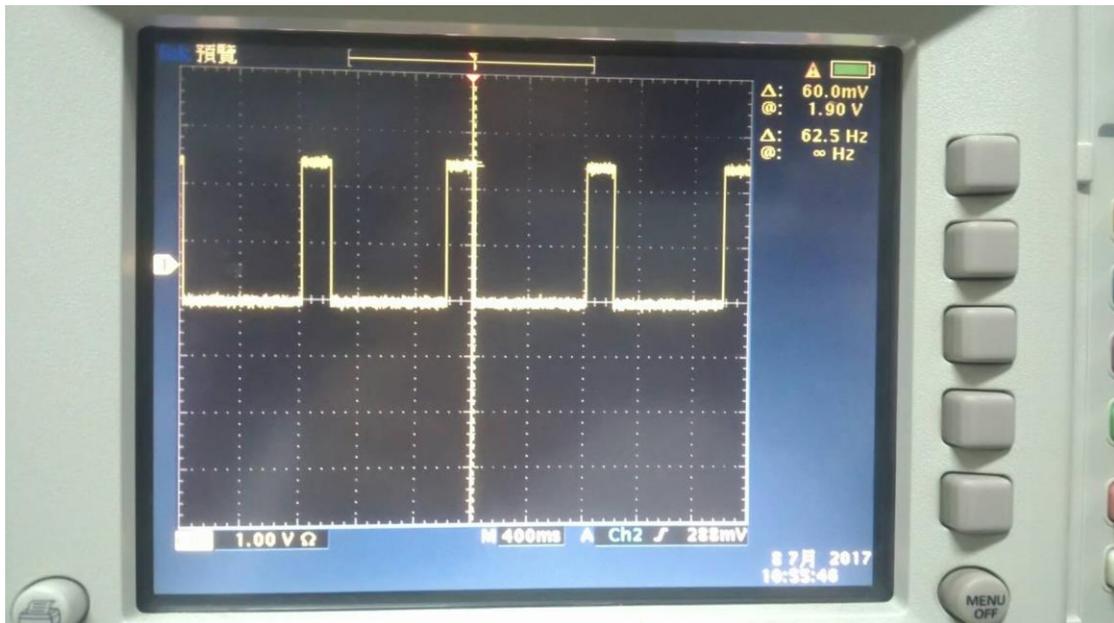


圖 3-5 訊號產生器產生之同步訊號

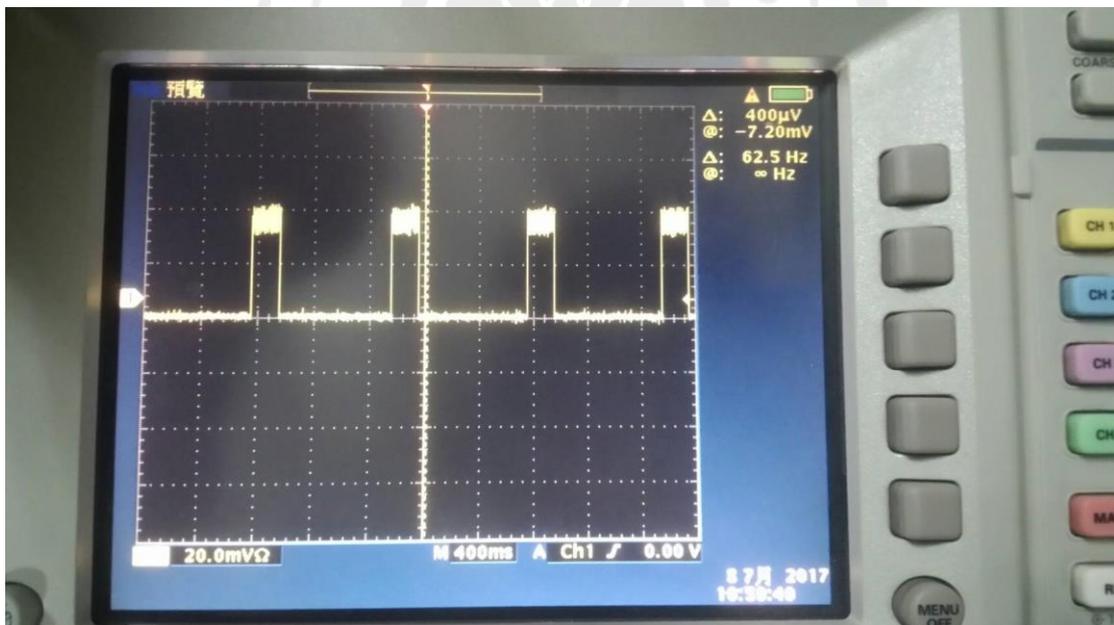


圖 3-6 第一級繞射光相對應之電訊號

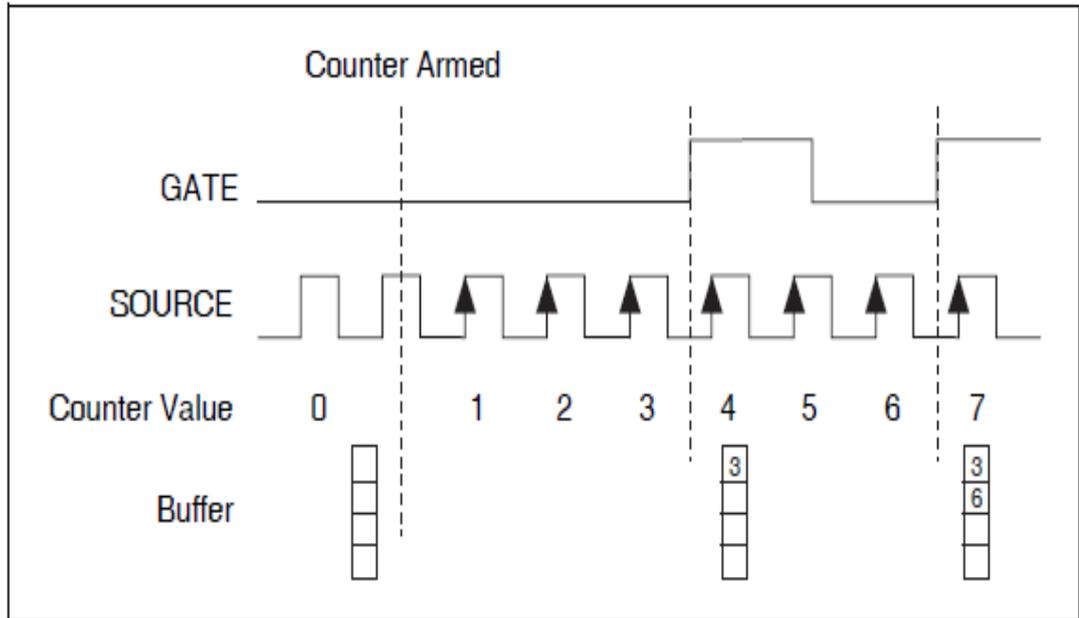


圖 3-7 BEC 功能解說圖

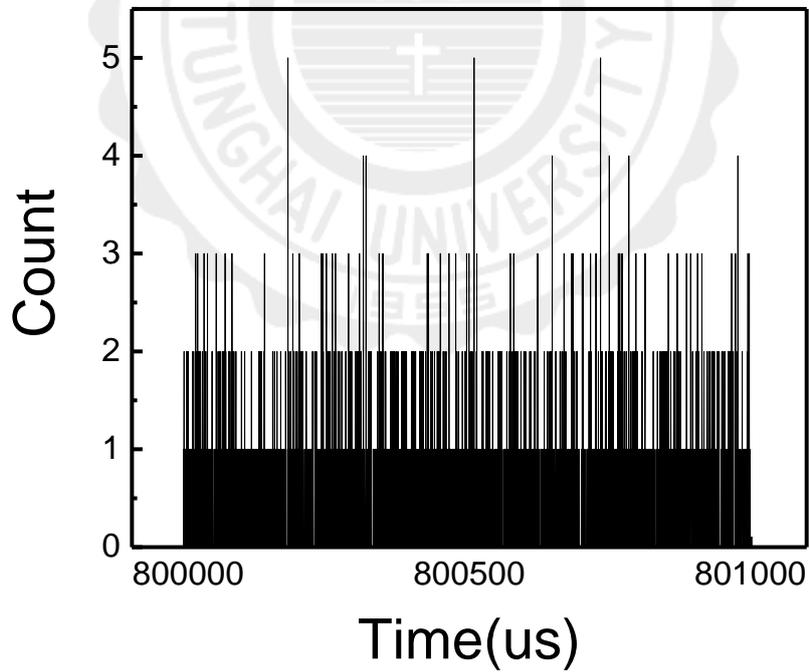


圖 3-8 累積三次之螢光時間軌跡圖

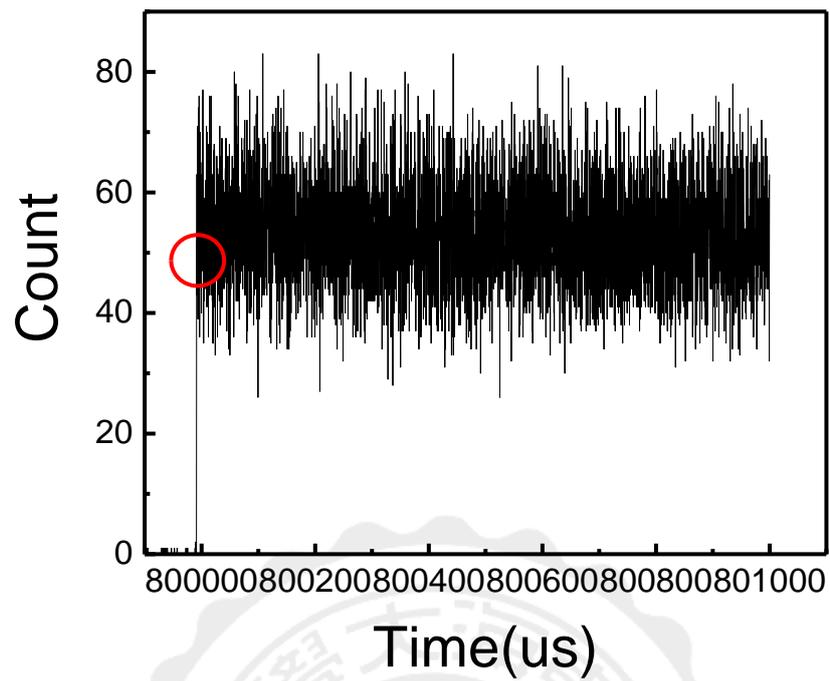


圖 3-9 累積三百次後之螢光時間軌跡圖

3.7. 負氮空缺中心之七能階速率方程式模型

在第一章第 1.2 小節以定性的方式介紹能階模型，而利用數學的方式表示，則可以用速率方程式來表示。我們以英文字母 x, y, z, x', y', z', s 來表示處在該能階的粒子數，而 k_{ij} 表示能階 i 躍遷至 j 的躍遷速率。其中 x 與 y 分別代表 $m=-1, +1$ ， z 表示 $m=0$ ， s 表示單重態， x' 與 y' 表示 $m=-1, +1$ 之激發態， z' 表示 $m=0$ 之激發態。各個能階中，處在該能階的粒子數之變化率，會等於由各能階單位時間內階躍遷至此能階的粒子數 ($k_{ji}j$) 減去此能階單位時間躍遷至其他能階的粒子數 ($k_{ij}i$)，可以將各能階的速率方程式以通式表示為：

$$\frac{di}{dt} = \sum_j (k_{ji}j - k_{ij}i)$$

躍遷速率之參數值可分成自旋守恆躍遷，非自旋守恆躍遷與非輻射躍遷來做區別。因 FNDs 之螢光生命期與自旋守恆躍遷成倒數關係，由量測可得知 FNDs 之螢光生命期約為 13ns，故自旋守恆躍遷速率常數為 $k_{x'x} = k_{y'y} = k_{z'z} = 77\text{MHz}$ 。根據文獻²¹，非自旋守恆躍遷 $k_{x'z}$ 、 $k_{y'z}$ 、 $k_{z'y}$ 、 $k_{z'x}$ 之參數值為 1.5 MHz。非輻射躍遷行為牽涉兩個過程，第一個是由激發態 x' 、 y' 躍遷至單重態 s ，第二個過程則為由單重態 s 躍遷至基態 z ，非輻射躍遷速率常數為 $k_{x's} = k_{y's} = 30\text{MHz}$ 、 $k_{sz} = 3.3\text{MHz}$ 。而在能階中未標示出的躍遷路徑皆不會發生，故其參數值皆為 0。以上

的躍遷速率皆為自發輻射的躍遷速率，而在吸收的部分，由於自發輻射率皆為定值，為了量化吸收之躍遷速率，將其定義為激發強度 P 與自發輻射率之乘積 $k_{ij}'=P \cdot k_{ij}$ 。

根據以上所述的分析，七個能階的速率方程式可寫出：

$$\frac{dz}{dt} = -(k_{zz'} + k_{zy'} + k_{zx'})z + k_{z'z}z' + k_{y'z}y' + k_{x'z}x' + k_{sz}s$$

$$\frac{dz'}{dt} = -(k_{z'z} + k_{z'y} + k_{z'x})z' + k_{zz'}z + k_{yz'}y + k_{xz'}x$$

$$\frac{dy}{dt} = -(k_{yz'} + k_{yy'})y + k_{z'y}z' + k_{y'y}y'$$

$$\frac{dy'}{dt} = -(k_{y'z} + k_{y'y} + k_{y's})y' + k_{zy'}z + k_{yy'}y$$

$$\frac{dx}{dt} = -(k_{xz'} + k_{xx'})x + k_{z'x}z' + k_{x'x}x'$$

$$\frac{dx'}{dt} = -(k_{x'z} + k_{x'x} + k_{x's})x' + k_{zx'}z + k_{xx'}x$$

$$\frac{ds}{dt} = k_{y's}y' + k_{x's}x' - k_{sz}s$$

如要考慮粒子在一固定功率激發下之穩定態，可令方程組等於零來解其穩定態，但此方程式過於龐大，欲解其穩態解非常不容易，故選用數值模擬方法計算。而數值模擬之初始值為：

$$x = y = z = 1, x' = y' = z' = s = 0$$

3.8. 值模擬方法之 Runge-Kutta methods

Runge-Kutta methods(RK4)為常用數值模擬方法之一，其優點在於適用於各種非線性函數，在取間隔夠小的情況下，即使在離初始值非常遠的情況下依舊誤差極小。接下來將對數值模擬方法做說明：已知變數 $\vec{x}(t)$ 對時間之微分後之函數可以寫為 $\vec{F}(t, \vec{x})$ ，若初始狀態為 $\vec{x}(t_0)=\vec{x}_0$ 。若設定 h 為每一個間隔時間，則可寫出函數值為 $\vec{F}(t_n, \vec{x}_n)$ ，其中 $t_n = t_0 + nh$ 、 $\vec{x}_n = \vec{x}_0(t_n) = \vec{x}_0(t_0 + nh)$ 。若想計算出 $n+1$ 個 h 時之變數，可先由以下計算中得到四個函數值：

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= \vec{F}(t_n, \vec{x}_n) \\ \vec{k}_2 &= \vec{F}(t_n + \frac{h}{2}, \vec{x}_n + \frac{h}{2}\vec{k}_1) \\ \vec{k}_3 &= \vec{F}(t_n + \frac{h}{2}, \vec{x}_n + \frac{h}{2}\vec{k}_2) \\ \vec{k}_4 &= \vec{F}(t_n + h, \vec{x}_n + h\vec{k}_3)\end{aligned}$$

則離初始狀態 $n+1$ 個 h 時之變數為：

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n + \left(\frac{\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + 2\vec{k}_3 + \vec{k}_4}{6}\right)h$$

3.9. 暫態行為與穩定態

利用 RK4 方法來模擬計算得到粒子在能階中變化情形，螢光奈米鑽石能階模型之速率方程式之解是與時間相關。在模擬螢光飽和行為時，得到之結果為激發光與螢光之關係，與時間並沒有相關。利用模擬計算得到粒子變化的圖形如圖 3-10，此圖為在 x 能階中粒子隨著時間的數量，由圖 3-10 可知粒子數量隨著時間而趨於穩定，最終不再變化。模擬螢光飽和曲線時，皆有待其達到穩定再取最後一個值。

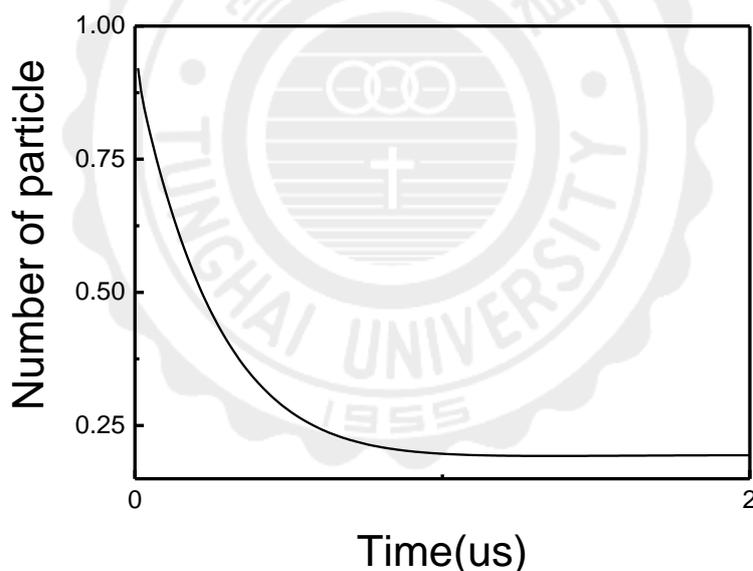


圖 3-10 模擬 x 能階中粒子數量隨著激發時間的變化

第四章 實驗數據與數值模擬分析

在本章節中，我們量測了 30nm 與 100nm 的螢光奈米鑽石之螢光飽和曲線，發現 30nm 之飽和激發強度較於 100nm 的小。為探討螢光飽和曲線實驗結果，以數值模擬分析其中之差異來源，並利用調制激發光實驗加以確認。

4.1. 螢光飽和曲線實驗數據

量測 30nm(圖 4-1)與 100nm(圖 4-2)之螢光飽和曲線，圖中黑色曲線為螢光強度，從圖中可以看到不論是 30nm 與 100nm 皆有螢光飽和之現象，且 30nm 之螢光較快飽和、紅色曲線則為利用下列式子做擬合(fitting)所得。

$$I = \frac{PP_1}{P+P_2}$$

其中 P 為激發強度、 P_1 可對應於總粒子數 N ，取決於奈米鑽石中之總 NV-Center 的數量、 P_2 則可對應於飽和激發強度。由擬合可以得到飽和激發強度，飽和激發強度可以表示螢光奈米鑽石在該功率激發時螢光強度已經開始逐漸飽和。從擬合得到 30nm 之飽和激發強度為 0.2267mW，而 100nm 之飽和激發強度為 3.204mW，表示 30nm 只要 0.2267mW 激發，螢光強度就已經開始飽和，相較於 100nm 所需之功率 3.204mW 小非常多。將 12 個 30nm 與 10 個 100nm 之飽和激發強

度統計(圖 4-3、4-4),可發現 30nm 的飽和激發強度(圖 4-3)落在 0~2mW 之間,而 100nm 的飽和激發強度(圖 4-4)落在 2~3mW 之間。可發現 30nm 之飽和激發強度平均上較 100nm 小,亦即 30nm 之螢光奈米鑽石平均上比較容易產生飽和現象。其原因將在下一小節中由數值模擬螢光飽和曲線分析與探討。

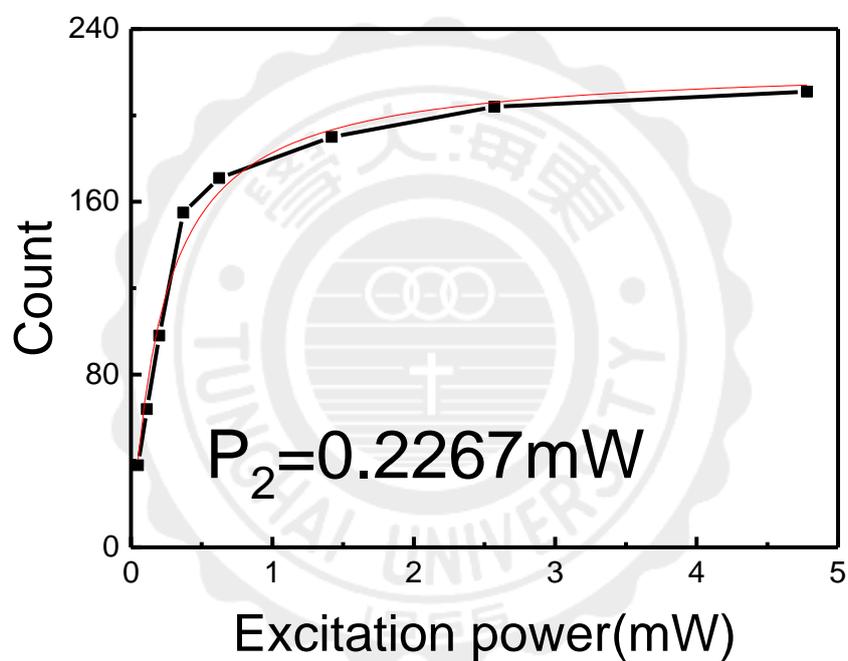


圖 4-1 30nm 之螢光飽和曲線

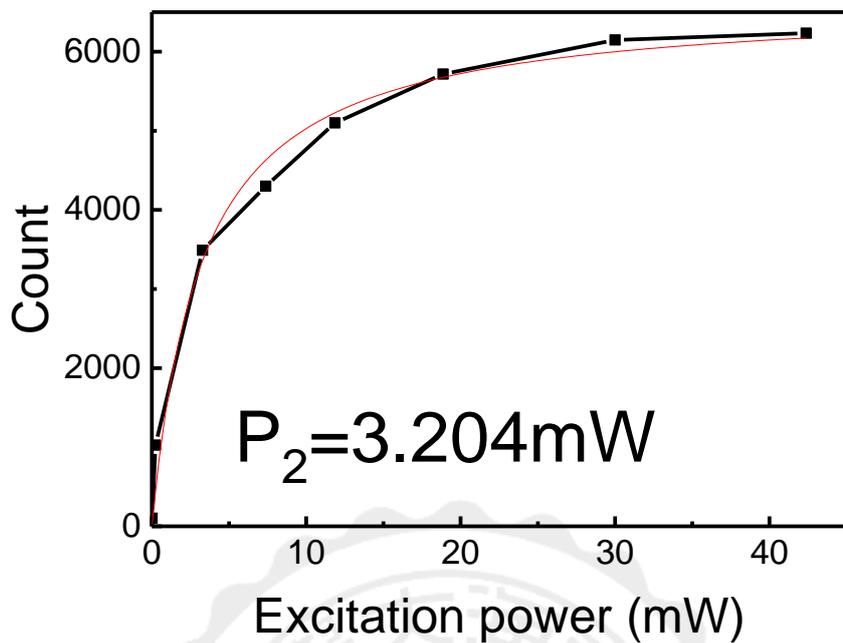


圖 4- 2 100nm 之螢光飽和曲線

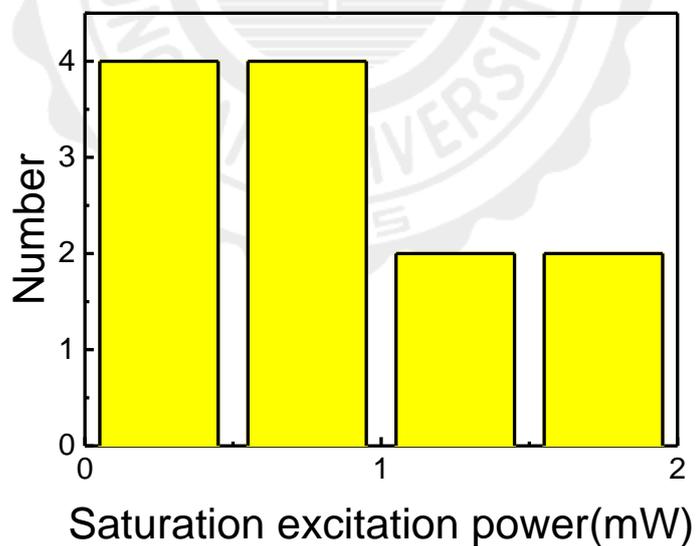


圖 4- 3 30nm 之飽和激發強度統計圖

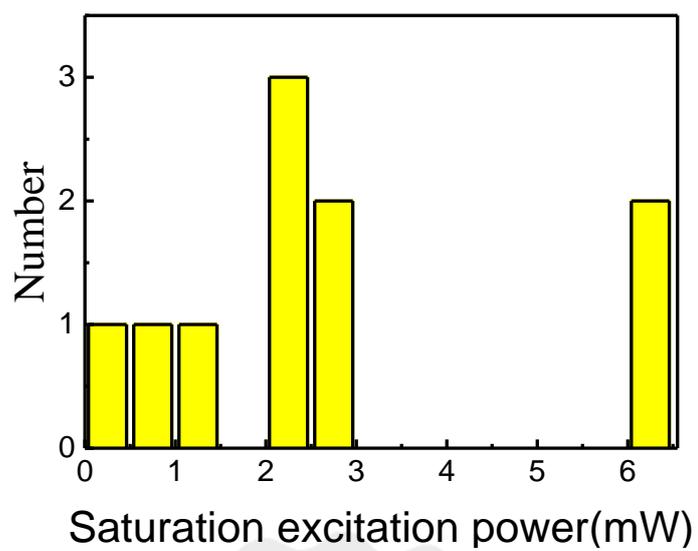


圖 4- 4 100nm 之飽和激發強度統計圖



4.2. 螢光飽和曲線成因探討

考慮影響螢光飽和曲線之變因，除了尺寸上的差異以外，兩種尺寸大小的螢光奈米鑽石之螢光生命期亦不相同，100nm 約為 20ns，30nm 約為 13ns，而螢光生命期為自旋守恆躍遷參數之倒數，我們以 50MHz 與 77MHz 分別代表 100nm 與 30nm 自旋守恆躍遷率。模擬比較此兩種不同自旋守恆躍遷之螢光飽和曲線，圖 4-5 為兩種不同自旋守恆躍遷之螢光飽和曲線。其螢光飽和曲線幾乎沒有差異，再嘗試更大範圍的變化(圖 4-6)，可發現自旋守恆躍遷對螢光飽和曲線之影響不大。而觀察圖 4-6，可發現螢光強度在飽和時為 1.2，但是在模擬時，設定總粒子數為 3，飽和時的強度應該要趨近於 3 而不是 1.2。若是粒子沒有被全部激發，則一定處在別的狀態，因此為了解粒子隨著不同功率激發時之分布情形，我們模擬了各個能階在不同功率激發時所含有的粒子數。圖 4-7 為粒子隨著激發強度的分布狀況，從圖中可發現許多粒子在高激發強度激發時堆積在單重態 s 中而造成螢光強度無法上升。由於只有粒子處在 x', y' 之狀態才會躍遷至單重態 s 。在系統達到自旋極化的情況下，唯有非自旋守恆躍遷能將粒子從 z 要遷至 x', y' 。為確認非自旋守恆躍遷對飽和曲線之影響，我們將能階模型中的非自旋守恆躍遷參數改變後，在進行螢光飽和曲線之模擬，再將這些結果放在一起做比較。圖 4-8 為不同非自旋守恆躍遷所對應之螢光

飽和曲線，可發現儘管非自旋守恆躍遷只有些微的改變，但螢光強度仍會大幅的改變，由此可知非自旋守恆躍遷值雖然很小，但對螢光飽和曲線有相當大的影響。

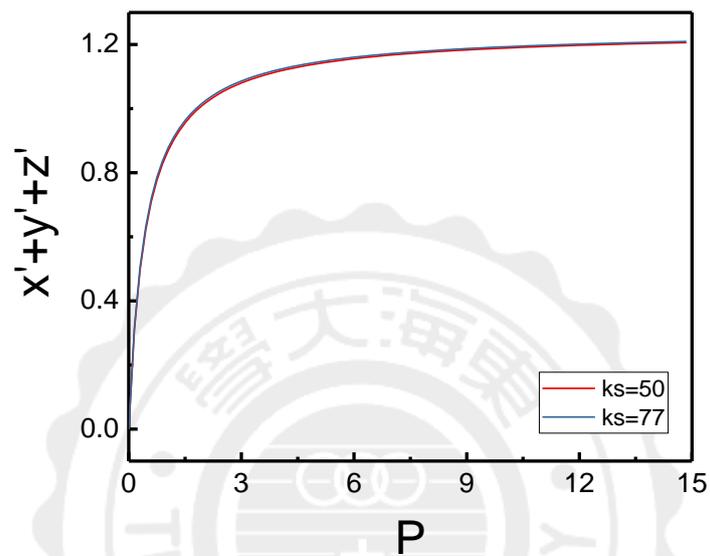


圖 4-5 自旋守恆躍遷為 50MHz、77MHz 之螢光飽和曲線

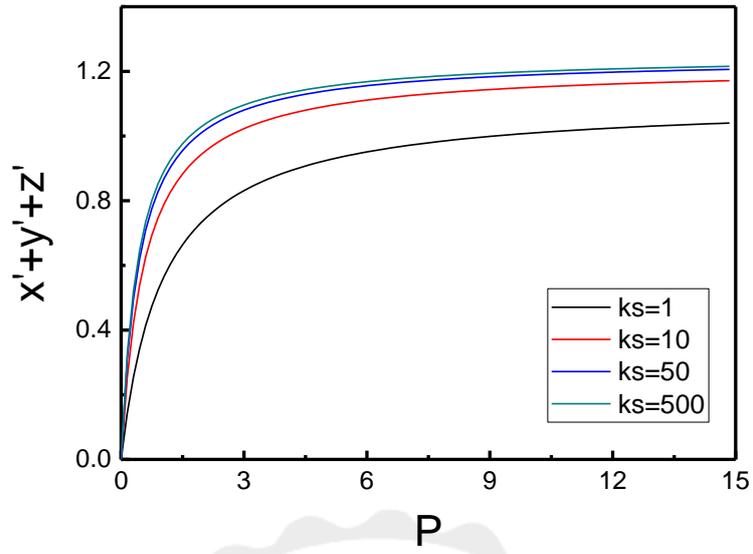


圖 4-6 自旋守恆躍遷對螢光飽和曲線之影響

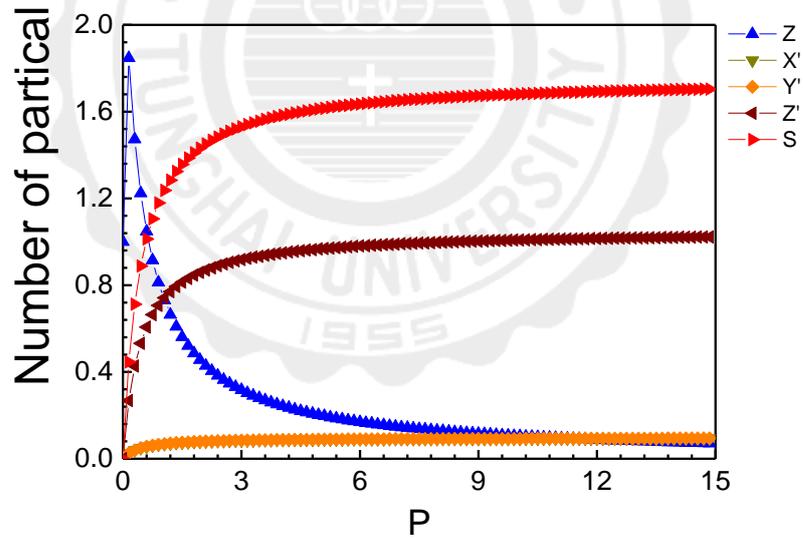


圖 4-7 能階模型中各個能階隨著激發強度上升所含之粒子數

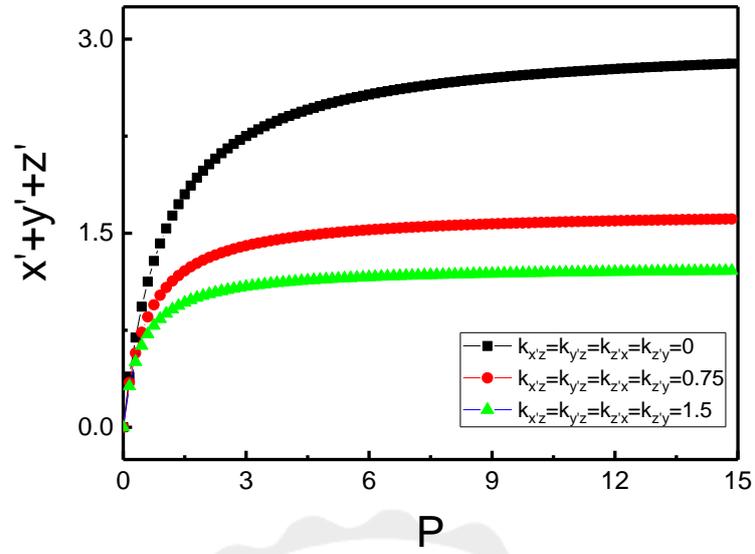


圖 4-8 非自旋守恆躍遷對螢光飽和曲線之影響



4.3. 調制激發光實驗

為了確認非自旋守恆之影響，根據文獻²¹，調制激發光實驗中螢光訊號之初始值與穩定值相除所得到的比值與非自旋守恆參數有關。模擬調制激發光實驗如圖 4-9，由圖可以看到隨著激發光為 On 之狀態時，螢光開始有訊號，最後達到穩定。為確認非自旋守恆躍遷與比值之關聯，圖 4-10 模擬不同非自旋守恆躍遷之調制激發光模擬結果。圖中發現非自旋守恆躍遷越大，其初始值(A)與穩定值(B)之比值越大，接著再進一步進行 30nm(圖 4-11)與 100nm(圖 4-12)調制激發實驗。從圖 4-11 可看到 30nm 之比值為 0.6796，而在圖 4-12 可看到 100nm 之比值為 0.627，得到 30nm 之比值比 100nm 大，亦即 30nm 的非自旋守恆躍遷較 100nm 的大。非自旋守恆躍遷是由於非軸向的自旋軌域耦和效應所導致，我們認為是因為 30nm 的尺寸太小使得 NV-center 比較靠近表面，導致其結構較為不完整。不完整的結構會使的非軸向的自旋軌域耦和效應變得顯著，導致非自旋守恆躍遷變強。

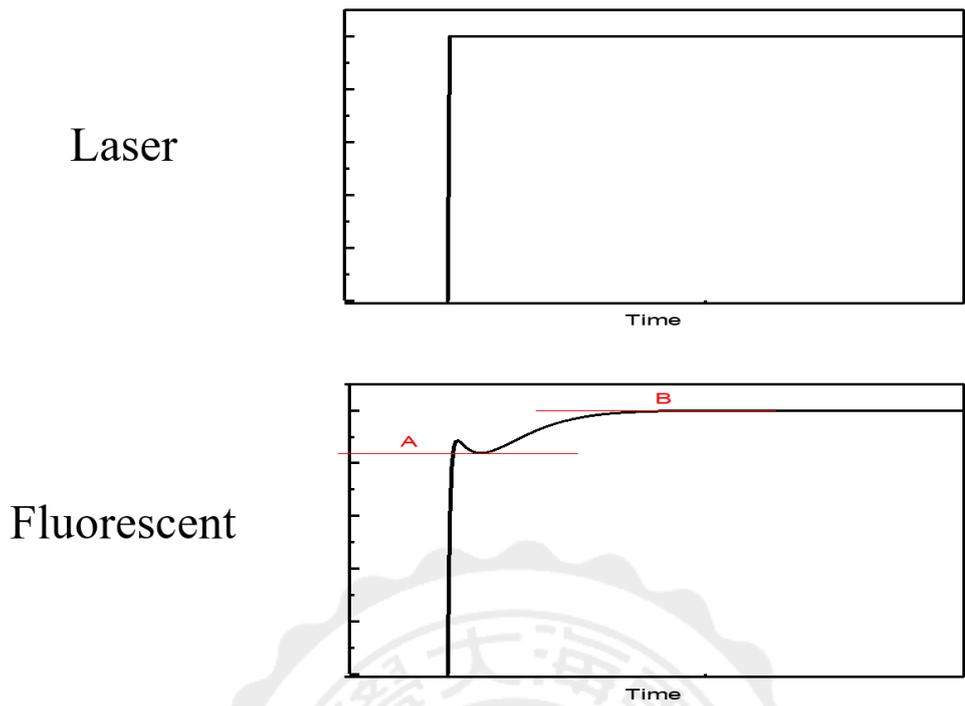


圖 4-9 調製激發光實驗之實驗說明示意圖

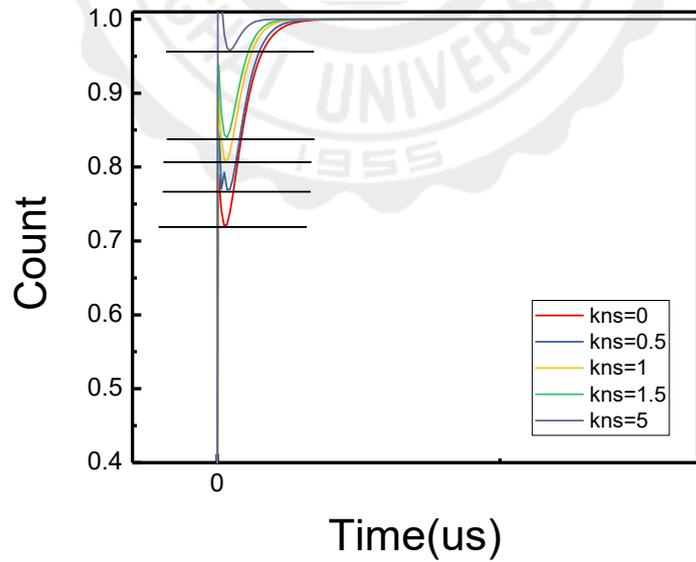


圖 4-10 模擬不同非自旋守恆躍遷參數值所對應之調製激發實

驗結果

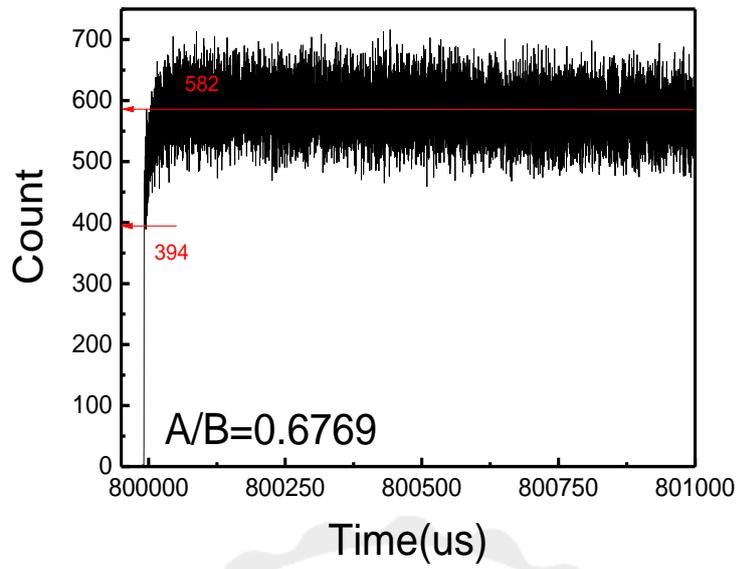


圖 4- 11 30nm 之調制激發實驗結果

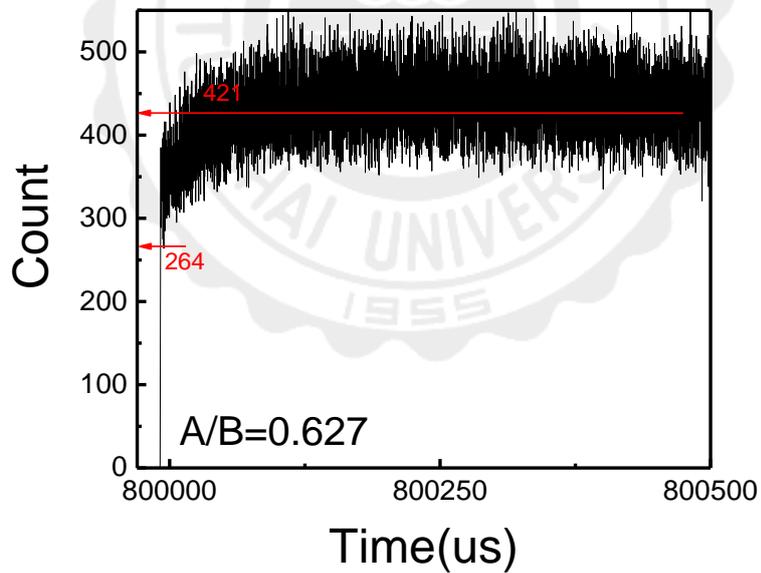


圖 4- 12 100nm 之調制激發實驗結果

第五章 結論

在應用上常喜歡使用尺寸較小的 FNDs，例如，做生物標記時，小尺寸的 FNDs 能夠被細胞吞噬到較靠近細胞核的位置，也能吞食比較多的量。在量子領域中，可將 NV-Center 之螢光訊號，當作是量子比特(Quantum bits)。在本篇研究中，我們以 30nm 與 100nm 的螢光奈米鑽石進行量測，在螢光飽和曲線實驗中發現了 30nm 的飽和激發強度是比較小的。飽和激發強度比較小的結果代表著 30nm 比較容易達到飽和，在使用上是較難得到高螢光強度的。另外，我們以數值模擬探討飽和激發強度與能階中各個躍遷參數值之關聯。30nm 與 100nm 除了尺寸上的差異，最明顯不同的是自旋守恆躍遷(螢光生命期)，但由數值模擬顯示自旋守恆躍遷對飽和曲線之影響非常小。接著我們注意到模擬的螢光飽和曲線之最大值為 1.2 而非設定的總粒子數 3，表示並非所有粒子都處在激發態中。在模擬粒子隨著激發強度處在各能階的數量中可以發現，在高強度激發下許多粒子處在單重態 s 中，但唯有非自旋守恆躍遷會使粒子從 $m=0$ 之基態躍遷至 $m=\pm 1$ 之激發態，而只有處在 $m=\pm 1$ 之激發態的粒子才能躍遷至單重態，表示非自旋守恆躍遷可能是影響螢光飽和曲線的原因。為確認非自旋守恆躍遷之影響，先模擬不同非自旋守恆躍遷對應之螢光飽和曲線，從中發現了非自旋守恆躍遷對螢光飽和曲線有相當大的影響，越強的非自旋守恆效

應會導致越小的飽和激發強度。由於非自旋守恆效應是來自於由非軸向的自旋軌域偶和效應，我們認為是因為 30nm 的螢光奈米鑽石尺寸較小，其結構較為不完整導致非軸向的自旋軌域偶和效應較為顯著。在調制激發實驗中，我們先以模擬的方式來模擬實驗，從模擬結果中可得知非自旋守恆效應越大，其初始狀態與穩定態之比值越大，在實驗中我們也得到了相同的結果。以螢光奈米鑽石為材料在應用時，若是使用尺寸約為 30nm 之螢光奈米鑽石時，其螢光強度是較易達到飽和的，在需要較大的光通量時則不適合使用尺寸小的螢光奈米鑽石。



參考文獻

- 1 Danilenko, V. V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Phys Solid State* **46**, 595-599, doi:Doi 10.1134/1.1711431 (2004).
- 2 Krueger, A. Diamond nanoparticles: Jewels for chemistry and physics. *Adv Mater* **20**, 2445-+, doi:10.1002/adma.200701856 (2008).
- 3 Spitsyn, B. V. *et al.* Inroad to modification of detonation nanodiamond. *Diam Relat Mater* **15**, 296-299, doi:10.1016/j.diamond.2005.07.033 (2006).
- 4 Behler, K. D. *et al.* Nanodiamond-Polymer Composite Fibers and Coatings. *Acs Nano* **3**, 363-369, doi:10.1021/nn800445z (2009).
- 5 Cheng, J. L., He, J. P., Li, C. X. & Yang, Y. L. Facile approach to functionalize nanodiamond particles with V-shaped polymer brushes. *Chem Mater* **20**, 4224-4230, doi:10.1021/cm800357g (2008).
- 6 Zhang, Q. W. *et al.* Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering. *Biomaterials* **32**, 87-94, doi:10.1016/j.biomaterials.2010.08.090 (2011).
- 7 Xu, T., Zhao, J. Z. & Xu, K. The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive. *J Phys D Appl Phys* **29**, 2932-2937 (1996).
- 8 Shen, M. W., Luo, J. B. & Wen, S. Z. The tribological properties of oils added with diamond nano-particles. *Tribol T* **44**, 494-498, doi:Doi 10.1080/10402000108982487 (2001).
- 9 Shimkunas, R. A. *et al.* Nanodiamond-insulin complexes as pH-dependent protein delivery vehicles. *Biomaterials* **30**, 5720-5728, doi:10.1016/j.biomaterials.2009.07.004 (2009).
- 10 Mikheev, G. M. *et al.* Nonlinear scattering of light in nanodiamond hydrosol. *Tech Phys Lett* **36**, 358-361, doi:10.1134/S1063785010040206 (2010).
- 11 Fu, C. C. *et al.* Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers. *P Natl Acad Sci USA* **104**, 727-732, doi:10.1073/pnas.0605409104 (2007).
- 12 Chang, Y. R. *et al.* Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nat Nanotechnol* **3**, 284-288, doi:10.1038/nnano.2008.99 (2008).
- 13 Maclaurin, D., Hall, L. T., Martin, A. M. & Hollenberg, L. C. L. Nanoscale magnetometry through quantum control of nitrogen-vacancy centres in rotationally diffusing nanodiamonds. *New J Phys* **15**, doi:Artn 013041 10.1088/1367-2630/15/1/013041 (2013).
- 14 Treussart, F. *et al.* Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals. *Physica B* **376**, 926-929,

- doi:10.1016/j.physb.2005.12.232 (2006).
- 15 Catledge, S. A. & Singh, S. Strong Narrow-Band Luminescence from Silicon-Vacancy Color Centers in Spatially Localized Sub-10 nm Nanodiamond. *Adv Sci Lett* **4**, 512-515, doi:10.1166/asl.2011.1264 (2011).
- 16 Laporte, G. & Psaltis, D. STED imaging of green fluorescent nanodiamonds containing nitrogen-vacancy-nitrogen centers. *Biomed Opt Express* **7**, 34-44, doi:10.1364/Boe.7.000034 (2016).
- 17 Xu, W. N. *et al.* Nanorod-aggregated flower-like CuO grown on a carbon fiber fabric for a super high sensitive non-enzymatic glucose sensor. *J Mater Chem B* **3**, 5777-5785, doi:10.1039/c5tb00592b (2015).
- 18 Karaseva, L. G., Karpukhina, T. A. & Spitsyn, B. V. Spectrum of the Atomic-Hydrogen Electronic Paramagnetic-Resonance in Synthetic Diamond. *Zh Fiz Khim+* **57**, 491-493 (1983).
- 19 Iakoubovskii, K. *et al.* Study of defects in CVD and ultradisperse diamond. *Diam Relat Mater* **8**, 1476-1479, doi:Doi 10.1016/S0925-9635(99)00071-0 (1999).
- 20 Davies, G. & Hamer, M. F. Optical Studies of 1.945 Ev Vibronic Band in Diamond. *Proc R Soc Lon Ser-A* **348**, 285-298, doi:DOI 10.1098/rspa.1976.0039 (1976).
- 21 Manson, N. B., Harrison, J. P. & Sellars, M. J. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics. *Phys Rev B* **74**, doi:ARTN 104303 10.1103/PhysRevB.74.104303 (2006).
- 22 Kurtsiefer, C., Mayer, S., Zarda, P. & Weinfurter, H. Stable solid-state source of single photons. *Phys Rev Lett* **85**, 290-293, doi:DOI 10.1103/PhysRevLett.85.290 (2000).
- 23 Neumann, P. *et al.* Single-Shot Readout of a Single Nuclear Spin. *Science* **329**, 542-544, doi:10.1126/science.1189075 (2010).
- 24 Lim, T. S. *et al.* Fluorescence enhancement and lifetime modification of single nanodiamonds near a nanocrystalline silver surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 1508-1514, doi:10.1039/b817471g (2009).
- 25 Breeding, C. M. & Shigley, J. E. The 'type' classification system of diamonds and its importance in gemology (vol 45, pg 96, 2009). *Gems Gemol* **45**, 232-232 (2009).
- 26 Tzeng, Y. K. *et al.* Superresolution Imaging of Albumin-Conjugated Fluorescent Nanodiamonds in Cells by Stimulated Emission Depletion. *Angew Chem Int Edit* **50**, 2262-2265, doi:10.1002/anie.201007215 (2011).
- 27 Lenef, A. & Rand, S. C. Electronic structure of the N-V center in diamond:

Theory. *Phys Rev B* **53**, 13441-13455, doi:DOI 10.1103/PhysRevB.53.13441 (1996).

- 28 Loubser, J. & Vanwyk, J. A. Electron-Spin Resonance in Study of Diamond. *Rep Prog Phys* **41**, 1201-1248, doi:Doi 10.1088/0034-4885/41/8/002 (1978).

