

中国科学技术大学 博士学位论文



基于 NV 色心 量子成像实验研究

作者姓名：崔金明
学科专业：光学与光学工程
导师姓名：郭光灿 教授 孙方稳 副教授
完成时间：二〇一三年五月



University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor degree



Quantum imaging of artificial NV centers

Author's Name : Jin-ming Cui
Speciality : Optics and Optical Engineering
Supervisor : Prof. Guang-can Guo
Asso. Prof. Fang-wen Sun
Finished Time : May, 2013

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 崔金明

签字日期: 2013.5.20

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

☐ 公开 ☐ 保密 _____ 年

作者签名: 崔金明

导师签名: 孙家骅

签字日期: 2013.5.20

签字日期: 2013.6.3

摘 要

光学显微镜是人们认识微观世界的一座桥梁，是近代生命科学、纳米科学、芯片制造等行业的基本工具。随着人们研究和加工尺度不断向纳米尺度进军，对光学显微技术的要求也越来越高。突破衍射极限成像成为一种迫切的需求，被众多科学家研究。目前，多种光学超分辨成像的方案已经被实现，有些已经很有成效的用于科学研究当中。但是这些方法往往需要特殊的光源或者特殊的荧光物质，各自有一定局限性。

从物理测量角度来看，成像是位置量的测量，如何获得高的成像精度取决于我们从测量中获得的信息。近代量子信息的发展为我们获取信息提供了新的思路 and 方案：一方面量子信息理论为我们提供了优于经典测量的量子测量方案；另一方面量子信息技术的发展为我们提供了非经典光源和新探测技术。单光子源的光强统计是量子性的，具有反聚束效应，这提供经典测量以外的非经典信息。通过设计合适的方案，获得反聚束效应提供的非经典信息，我们可以提高测量的精度。单光子源是组成荧光物质的基本单位，是普适的存在，因此这类测量方法也具有一定普适性。本文在此基础上，探讨并尝试基于单光子源的量子信息成像方案，为光学超分辨成像提供新的思路和方法。

金刚石中的单个 NV 色心是优秀的单光子源，具有很好的光学稳定性，并且可以人工制备，因为其优秀的室温电子自旋性能，近年来成为国际上研究的热点。我们结合离子束注和电子束曝光工艺，实现了单个 NV 色的制备。在实现 NV 色心制备的基础上，我们演示了如何使用单光子源的非经典信息成像。

首先，我们提出并实现了能够以任意精度分辨两点量子统计成像方案。量子统计成像方案不受衍射极限的限制，实验中获得的分辨精度可以到 2.4 nm ，如果提高参与统计的符合光子数，可以将精度提高到一纳米以下。量子统计测量方法除了可以适用于相邻物体的光学成像，还可以实现发光寿命，偏振和其他物理量的测量和分辨。同时，该测量技术可以测量近邻物体的动力学演化以及它们之间的相互作用，为实现进一步的量子信息技术提供了一种新的测量技术，也将在化学、材料、生物等方向得到应用。

另外，我们实现了突破衍射极限的量子关联成像方案。量子关联成像方案可以提高整幅图像的分辨率，而不受单光子源个数的限制。分辨率提高倍数与关联测量的阶数有关。由于方案简单易行，只需要在现有共聚焦显微镜上加光子统计模块，即可获得分辨率的提升，所以方案对现有显微系统具有很强的通用性和兼容性。与经典的光强图像相比，关联测量获得的单光子和双光子图像

提供了更多的信息，不仅可以用来获取高分辨的图像，还可以用于数字图像处理，实现滤波等功能。由于单光子和双光子图像的相关性，对两幅图像进行数字图像处理有更大灵活性，在此基础上可以发展出新的图像处理技术。

关键词： NV 色心；单光子源；反聚束；量子成像；量子测量；衍射极限；显微

ABSTRACT

As a bridge for human to understand microworld, optical microscope is a basic tool in many modern fields such as bioscience, nanotechnology and chip industry. Resolution of microscopy is increasingly demanded along with research and manufacture accessing nanoscale, therefore super-resolution imaging is becoming an urgent need for optical microscopy. Different imaging schemes are designed to breaking diffraction limit; many of them are realized and applied in scientific research. However, these methods are usually restricted to special conditions and there're various limitations in each of them.

From physical measurement perspective, imaging process is measurements of positions of different particles, and the imaging resolution depends on information obtaining by measurement. The development of quantum information provides new method for optical imaging: for one hand, quantum theory proposes quantum measurement which has a better precision than classical measurement; for other hand, quantum information technology supports nonclassical light source and new detecting schemes. Single photon source has antibunching effect which is quantum phenomenon providing nonclassical information, so we can design proper schemes to get better measurement precision with the aid of antibunching measurement. These schemes have certain universality since single photon source can be a fluorophor which is the elementary unit of fluorescent material. This thesis research quantum imaging schemes based on single photon source, trying to open a new window to optical super-resolution imaging.

Nitrogen vacancy center (NV center) in diamond is a good single photon source, which has photostability and can be artificially prepared. We realized generating single NV centers at nanoscale in by combing ion implantation and electron beam lithography processing. Employing the artificial NV centers, quantum imaging schemes based on single photon source are performed.

First, we propose and realize quantum statically imaging (QSI) method to distinguish two particles with arbitrary precision. QSI is not restricted by diffraction limit, a resolution of 2.4 nm is achieved in experiment, and it still can be improved down to one nanometer if sufficient photons are detected. In addition to this, QSI method can be applied to other physical parameters measurement and distinguish, such as distinguish of polarization of two emitters. Moreover, QSI method can also be used in research on

dynamic process of nearby objects, providing a new measurement method for realizing quantum information, which can be applied in chemistry, material and bioscience research.

Furthermore, we realized quantum correlation imaging (QCI) scheme to improve imaging resolution. QCI can improve the resolution of entire image without the restriction of number of single photon sources. The improvement of resolution depends on the detected correlation order. QCI is simple: increasing resolution only needs a fluorescence photon correlation module, which is easily added to a commercial confocal microscopy system. Comparing with a classical image, single photon image and two photon image obtained by correlation measurement provide more information, it not only can be used in the resolution improvement, but also can be used to digital image process, which can develop new imaging processing method.

Keywords: NV center; Single Photon Source; Antibunching; Quantum Imaging; Quantum Measurement; Diffraction Limit; Microscopy

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	V
表 格	IX
插 图	XII
第 1 章 绪论	1
1.1 经典光学显微成像技术	2
1.2 经典成像分辨率极限	9
1.3 经典超越衍射极限的成像方法	11
1.3.1 单荧光分子定位	11
1.3.2 可逆饱和和线性荧光跃迁	13
1.3.3 结构光照明	15
1.3.4 光强涨落	16
1.3.5 近场扫描	17
1.3.6 共振荧光能量转移	18
1.4 量子测量和成像	18
1.5 本章小结	19
第 2 章 单光子源	21
2.1 光子及其涨落	21
2.2 单光子源实现	22
2.3 单光子源应用	22
2.4 光子关联测量	25
2.5 光子二阶关联函数	26
2.6 关联测量的统计分析	29
2.7 本章小结	33

第 3 章 单个 NV 色心的探测	35
3.1 金刚石中的色心	35
3.2 NV 色心基本性质	37
3.2.1 发射谱和吸收谱	37
3.2.2 能级性质	39
3.2.3 能级动力学模型	39
3.3 激光共聚焦成像装置	40
3.3.1 扫描成像实现	44
3.3.2 系统探测效率	46
3.4 单个 NV 色心探测	48
3.4.1 HBT 测量装置	48
3.4.2 单个 NV 色心探测	49
3.5 激光共聚焦装置分辨率	51
3.6 本章小结	52
第 4 章 NV 色心的制备	53
4.1 离子注入制备 NV 色心原理	54
4.2 参数选择	54
4.3 高剂量注入	57
4.4 电子束曝光掩模注入	59
4.4.1 电子束曝光简介	60
4.4.2 电子束曝光制备 PMMA 掩模	60
4.5 电子自旋相干性	64
4.5.1 测试装置	64
4.5.2 测试结果	66
4.6 纳米金刚石粉末中 NV 色心制备	67
4.7 本章小结	68
第 5 章 分辨任意两点的量子统计成像	71
5.1 实验原理	71
5.2 实验方案	73
5.2.1 成像装置	73
5.3 数据处理	74
5.3.1 $g_0^{(2)}$ 修正	76

5.4 漂移补偿	78
5.5 不同位置 $g_0^{(2)}$ 比较	79
5.6 成像结果	81
5.7 成像分辨率	84
5.8 区分任意两点偏振	86
5.9 本章小结	88
第 6 章 突破衍射极限的量子关联成像	89
6.1 实验原理	89
6.2 实验方案	91
6.3 成像结果	92
6.4 其他用途: 数字图像处理	94
6.5 本章小结	94
参考文献	99
致 谢	113
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	115

表格

2.1	偏振编码的 BB84 协议举例	23
2.2	各种方案单光子源 $g_{exp}^{(2)}(0)$ 比较	29
3.1	金刚石晶体基本参数	36
3.2	金刚石的分类及其性质	36

插图

1.1 显微镜光路图	3
1.2 柯勒照明原理	3
1.3 相衬显微镜原理	4
1.4 暗场显微镜原理	6
1.5 全内反射荧光显微镜原理	6
1.6 共聚焦显微镜原理	7
1.7 双光子激发显微镜原理	8
1.8 光栅衍射成像过程	9
1.9 照明光对光栅成像的影响	10
1.10 STED 原理	15
1.11 结构光照明提高分辨率原理	16
1.12 光强涨落超分辨成像原理	17
1.13 近场光学扫描显微镜原理。	18
2.1 不同分布的光子序列比较	22
2.2 线性光学实现的两比特受控非门	24
2.3 HBT 实验原理	26
2.4 延时函数和关联函数的比较	31
2.5 探测效率对探测延时函数造成的影响	32
2.6 Rabi 振荡条件下的延时函数。	33
3.1 金刚石及其晶格结构	37
3.2 含杂质的金刚石和金刚石中氮-空穴色心结构	38
3.3 NV 色心吸收谱和发射谱	39
3.4 NV 色心能级结构	40
3.5 金刚石表面全反射效应导致收集效率降低	41
3.6 共聚焦显微镜原理图	42
3.7 共聚焦扫描的方式	43
3.8 探测 NV 色心的激光共聚焦装置	43
3.9 共聚焦成像装置的实验光路图	44
3.10 扫描成像控制过程	45
3.11 金刚石表面加工光学结构提高荧光收集效率	47

3.12 HBT 测量装置	48
3.13 单个 NV 色心的共聚焦成像	50
3.14 单个 NV 色心泵浦-荧光曲线	51
3.15 激光共聚焦装置的分辨率	52
4.1 NV 色心集成的金刚石微纳光学结构	53
4.2 NV 色心制备流程	54
4.3 氮离子注入能量与注入深度模拟	55
4.4 氮离子注入能量与单离子制备空穴数目和 NV 色心生成效率关系	56
4.5 低能氮离子注入能量与离子深度、横向分布、纵向分布关系	57
4.6 高剂量注入样品共聚焦成像和荧光光谱	58
4.7 通过掩模定点注入氮离子制备 NV 色心	59
4.8 电子束曝光工艺流程	61
4.9 制备 NV 色心点阵荧光成像	62
4.10 人工制备 NV 色心阵列的共聚焦成像和单个 NV 色心的光谱	63
4.11 光学共聚焦和 ODMR 测量方案	65
4.12 NV-ODMR 信号	65
4.13 脉冲电子自旋共振控制时序	66
4.14 在制备的 NV 色心上测得的 Rabi 振荡结果	67
4.15 含有 NV 色心纳米晶金刚石荧光共聚焦成像	68
5.1 QSI 成像探测方案	73
5.2 两个包络重叠的两种情况	75
5.3 系统响应对 $g^{(2)}(0)$ 的影响	77
5.4 纳米平移台长时间漂移	79
5.5 不同位置 $g_0^{(2)}$ 比较	80
5.6 QSI 方法分辨距离为百纳米的两点	82
5.7 QSI 方法分辨距离小于十纳米的两点	83
5.8 使用参考色心进行反馈控制的重复定位精度	85
5.9 使用 QSI 方法分辨两个相邻色心的激发偏振关系	87
6.1 使用高阶光强参量提高分辨率原理	90
6.2 关联成像实验方案	91
6.3 关联成像实验结果	93
6.4 利用关联图像实现图像滤波	94

第1章 绪论

显微成像技术为人们开启了一扇窗户，扩展了对微观世界的认识。在生命科学研究领域，人们利用光学显微镜发现细胞，开始了解生命的奥秘，创立细胞学说，使生命科学研究进入全新阶段，此后生命科学许多重要的进展也与显微成像技术的发展密切相关。在物质科学研究领域，随着扫描隧道显微镜、原子力显微镜、电子扫描显微镜等一系列技术的发明，人们可以直接观察物质表面形貌，甚至观察单个原子的排列和表面电子行为有关的物化性质，促进了材料科学的发展。

人们在认识微观世界的同时，也开始改造微观世界，这个过程也离不开显微成像技术。从科学研究领域，人们对细胞、分子、原子的操作以及各种微纳器件的制备，到工业生产领域，人们对芯片的制造，都离不开显微成像技术的支持。随着人们加工精度提高，自然也对显微成像技术以及其他的测量技术提出更高的要求。石器时代，人们的加工精度由手掌的尺寸决定，只能达到厘米量级。木器时代，尺规测量工具出现，人类的加工精度进入毫米量级；近代以车床加工为代表，加工材料为金属的“金属器”时代，加工精度进入微米量级，更依赖于各种测量工具，同时由于尺寸到达人类肉眼所能分辨的极限，某些方面需要借助显微成像辅助加工。上述每个阶段依赖材料和加工技术的同时，也依赖测量工具的所能达到的精度。进入21世纪，人类加工水平开始进入以半导体材料和光学晶体为代表的“晶片”时代，加工精度进入微纳尺度，已经远远小于人类的视觉分辨力，其发展和成熟必然依赖于辅助人们观察微纳结构的显微技术。

光学显微成像技术作为显微成像技术中的一员，在其中发挥着重要的作用。虽然光学显微技术受到分辨率极限的限制，但与目前其他高分辨成像技术相比，它有拥有一些非常实用的的优点：

1. 大气环境下可以使用，不需要真空特殊条件。由于不需要电子扫描显微镜所需的真空环境，使用非常方便。另外，在常压下也更容易观察活细胞。
2. 颜色性能丰富。光学成像可以是彩色的，从彩色图像上可以获得更多信息。
3. 工作距离远，不需要直接接触样品。
4. 光对多数生物体影响小，因此可以观察活细胞。这一点在生物科学研究领域非常重要。

5. 成像过程并行，成像时间短。由于光学成像是一个投影过程，可以在胶片或者 CCD 上一次曝光成像，相比扫描成像方案更快捷，尤其当成像像素比较多时。当然共聚焦扫描光学显微镜没有这个优点。

由于这些优点，光学显微成像技术逐渐成为一个基本的工具，广泛的应用与人类的研究和生产过程中。尤其在生命科学研究领域，它帮助人们了解活细胞的生命过程和规律，有着不可替代的作用。光学显微镜的这些优势主要来源于光子本身特性和人类探测光子的成熟技术。光子不易周围环境发生相互作用，所以光学显微成像技术不需要苛刻的环境条件，并且也不会对所观察的样品成大的影响，故可以用来观察活细胞。随着人们研究、制造进入纳米水平，光学分辨极限的限制凸现出来，极大地限制了这个基本工具的进一步应用。一方面，人们摆脱光子的限制，直接发展新的显微成像技术，例如借助短波长电子的电子扫描显微镜；另一方面，人们继续保持光子的优势，研究可以突破衍射极限的光学显微成像方法。

衍射极限是一个物理限制，因此实现超分辨光学成像有很多困难，需要精妙的实验方案方可实现。近代量子信息技术的兴起，提供了许多新的测量方法，也为实现超分辨光学成像提供了新的思路。本章将总结一些现有的光学显微成像技术和目前已实现的超衍射成像的方法，介绍一些基本量子信息的概念，在此基础上我们尝试从量子信息和量子测量方面讨论光学超分辨成像的可能性。

1.1 经典光学显微成像技术

作为一项古老技术，光学显微技术一直在发展，不断迸发新的活力。早在公元前一世纪，人们就发现水滴放大成像作用，后来逐渐对透镜成像规律有了认识。17 世纪初，Galileo 和 Kepler 在研究望远镜的同时，通过改变物镜和目镜之间的距离，获得显微镜光路。17 世纪中叶，Hooke 在显微镜中加入了调焦机构、照明系统和载物台，经过不断改进，这些部件已成为现代显微镜的基本组成部分。1827 年 Amici 首次使用浸液物镜，使用高质量消色差浸液物镜，极大提高了显微镜的显微能力。19 世纪 70 年代，Abbé 奠定了显微镜成像的古典理论基础，促进了显微镜制造和显微成像技术的迅速发展。

古典光学显微镜以人眼作为接收器来观察成像，后来在显微镜中加入了摄影装置，可以记录和存储图像。现代普遍采用光电元件、电荷耦合器等作为显微镜的接收器，配合电子计算机，构成完整的图像采集和处理系统。为了获得良好的显微成像效果，近代光学显微镜的结构已经比较复杂，整个光路需要很好的设计和控制。然而，显微镜的成像的基本原理却非常简单。如图 1.1，显微镜的物镜相当于一个短焦距、高放大倍率的透镜。靠近物镜的样品，其光线可以透过物镜，在镜筒的末端形成样品的一个放大的实像。如果我们将显微镜的目镜，在镜筒末端放置一张半透明白纸，仔细调节物镜到样品的距离和并照

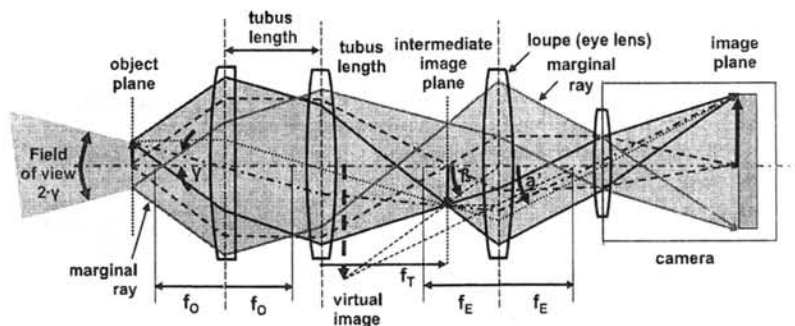


图 1.1 显微镜光路图

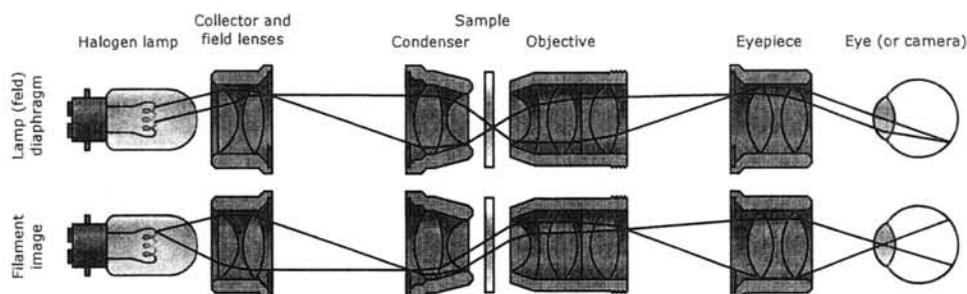


图 1.2 柯勒照明原理

亮样品，可以看到一个倒置的放大的实像。目镜的作用相当于一个放大镜，会进一步放大这个像，形成一个虚像，最后被人眼观察。

为了让观察者以无穷远聚焦观察样品，避免视觉疲劳，虚像的成像位置需在无穷远处，所以目镜一般由两组透镜组合而成。为了尽可能多的收集成像光，获得比较亮的图像，需要比较大的物镜数值孔径，特别是高倍物镜更需要大数值孔径。如果物镜使用单个透镜，大数值孔径条件下，旁轴近似条件不再成立，不能保证成像，因此需要使用多个透镜组合实现理想透镜的功能。如果考虑色散补偿、视场平场等要求，需要加上更多的透镜组合，使高倍物镜的结构变得非常复杂。

在成像方式上，可以使用光源照亮样品，由样品的散射光或者透射光成像；也可以使用荧光材料染色样品，然后用泵浦光激发样品，获得样品荧光并滤除泵浦光，最后获得荧光成像，即荧光显微成像。在显微镜本身结构发展的同时，显微技术也在不断创新，近代发展了众多的技术提高光学显微镜的成像性能，其中包括改善照明条件、提高对比性能等，以下将介绍几个重要的方法和技术。

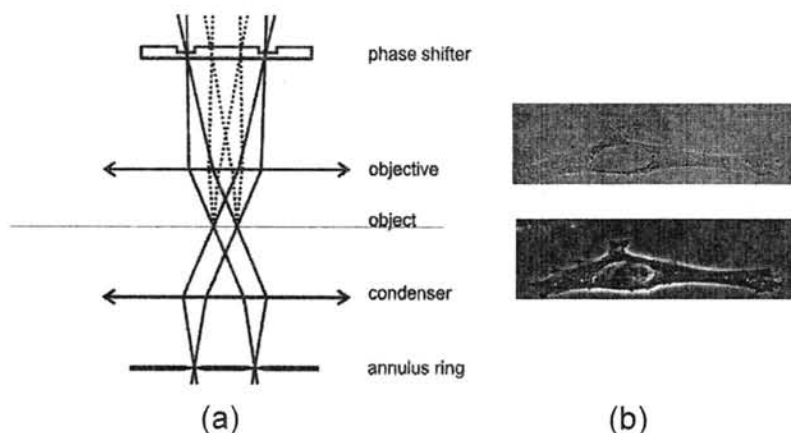


图 1.3 相衬显微镜原理。(a) 相衬显微镜光路原理, (b) 普通显微镜与相衬显微镜成像效果比较。

柯勒照明

照明光源和理想透镜组是构造光学显微镜的基本器件, 通过设计显微镜的结构, 可以显著的提高显微镜的照明和分辨率性能 [1]。1893 年 Carl Zeiss 公司的 Köhler 提出了一种显微镜照明方案, 这个方案被近代显微镜广泛使用。其工作原理如图 1.2。在柯勒照明中有两条光路: 照明光路和光源成像光路, 我们需要要避免照明光源成像, 同时获得好的照明效果。光源上不同发光点发出的平行光构成照明光路, 而同一发光点发出的发散光构成成像光路。通过在照明光路上放置合适的透镜组合 (包括收集透镜和聚焦透镜), 可以使照明光路在样品上完全汇聚, 获得最佳的照明效果, 同时成像光路在样品处发散不能被物镜成像。柯勒照明的优点不限于此, 在光路上使用光阑还可以控制照明参数: 通过控制收集透镜后的光阑, 可以调节样品上的照明光强; 通过控制聚焦透镜前的光阑, 可以调节照明的角度。

相称显微技术

相衬显微术技术由荷兰物理学家 Zernike 发明 [2], 他为此获得了 1953 年诺贝尔物理学奖。生物样品一般是均与透明的, 对光强影响小, 如果用普通显微镜观察, 很难看清它的结构。但这并不意味生物样品不改变光的属性。实际上, 光在经过生物样品后, 相位会发生明显改变。我们眼睛无法分辨相位改变。但是如果使用相称显微镜, 可以将这个相位改变量转化为光的强弱, 获得很好的成像效果。

由于不同的生物组织和细胞结构具有一定的折射率差异, 光透过这些结构后会出现相位差。相位差与位置的关系, 即相位差图像反映了细胞结构分布。图像是由一系列单点像素叠加构成的, 因此以最简单的单点情况, 说明如何将

相位图像转化为光强图像。假设在 (x_0, y_0) 处有一个半径为 a 的小圆盘，与周围介质的相位差为 θ 。平行光透过这个结构，一方面会导致透射光出现 θ 相位差；另一方面，在此处会产生衍射光，当 θ 很小时，衍射光的相位与 θ 无关。衍射光提供了一个参考光场，利用这个参考光场与透射光的干涉，我们可以获得相位到光强的转变。由衍射公式可知，衍射光与入射光存在 $\pi/2$ 相差，如果 θ 远小于 $\pi/2$ ，衍射光和透射光的干涉结果将会很弱。将衍射光与透射光之间的相位差补偿 $\pi/2$ ，使之同相或者反相，这样即使很小的 θ 也可以通过干涉显现。此外，透射光的强度往往远大于衍射光，所以还需要将透射光衰减至衍射光强度量级，以提高干涉可见度，即图像对比度。实际相称显微镜的构造如图 1.3，为了有效的使用衍射光，照明使用环形光源照明。在物镜后焦面上，透射光和衍射光被分离：透射光聚为环形光分布在周围区域，衍射光聚焦分布在中间区域。在此处加相位片和衰减片，将透射光相位补偿 $\pi/2$ ，光强衰减到衍射光光强水平。

相衬显微镜在生物学上非常重要，它揭示了许多普通亮场显微镜无法观察到的细胞的结构。在相衬显微镜发明之前，通过染色方法，这些结构也被观察到，然而制备染色样品的过程会杀死细胞。相称显微镜使生物学家可以研究活细胞的生命活动，以及它们如何通过细胞分裂增殖。不止在生物学上有很好的应用，当所观察样品表面起伏远小于波长时，也可以使用相衬显微镜很好地成像。

暗场显微技术

暗场显微镜的工作原理如图 1.4，主要采用了暗场照明方式。由于照明角度比较大，物镜不能收集到照明光，而只收集到到物体的散射光，最后利用收集的散射光成像。由于没有收集到照明光，暗场像背景为黑色，这也是其名称的由来。从空间滤波角度看，相当于零级光被滤除，因此边缘轮廓会被清晰成像，所以暗场显微镜可以用来研究亚微米大小的颗粒。

暗场显微镜方案非常简单，并且可以获得很好的成像质量。它的主要缺点是成像散射光比较弱，这意味着需要更强的光照明样品，但是过强的光会损坏样品。虽然暗场图像看起来与明场图像相反，但是二者会有一些不同的效应。在亮场显微镜中，可见的部分可能是凸起投射到表面的阴影，或者表面上反射比较弱的凹陷。过于平滑的起伏产生的阴影或者反射很弱，所以在亮场显微镜中不能成像，但是起伏的边缘会有较强的散射光，可以在暗场显微镜中成像。

全内反射荧光显微技术

全内反射荧光显微镜 (Total Internal Reflection Fluorescence Microscope, TIRFM) 是荧光显微镜的一种。1956 年，Ambrose 首次提出利用全反射照明的方案 [3]，

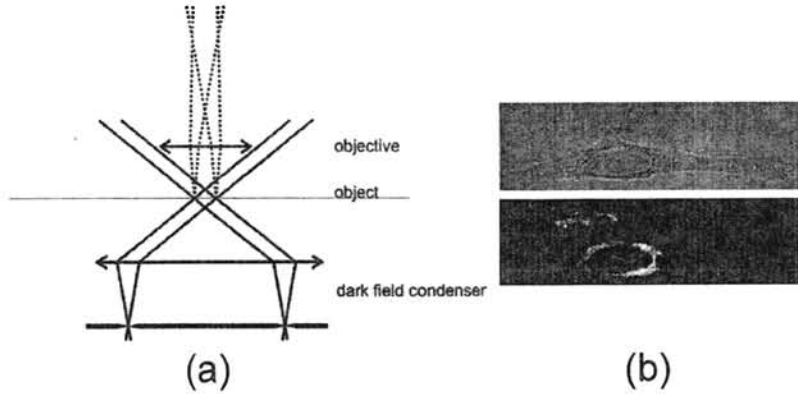


图 1.4 暗场显微镜原理。(a) 暗场显微镜光路原理，(b) 普通显微镜与暗场显微镜成像效果比较。

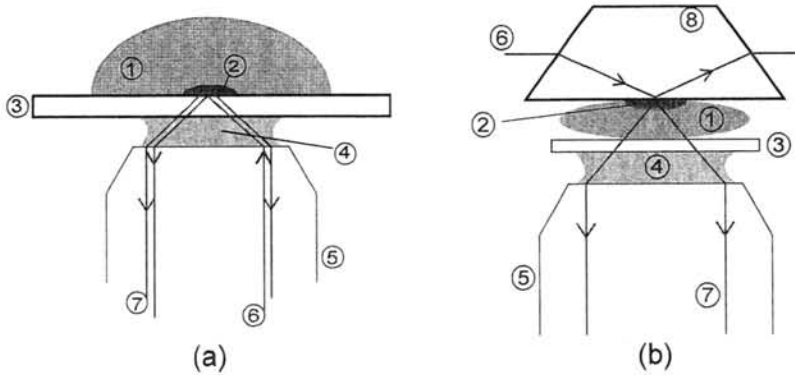


图 1.5 全内反射荧光显微镜原理。(a),(b) 全反射照明的两种形式。1: 样品, 2: 全反射倏逝场, 3: 盖玻片, 4: 油, 5: 油镜, 6: 泵浦光, 7: 荧光, 8: 棱镜。

用来照明玻片表面的细胞样品。20 世纪八十年代初, Daniel Axelrod 扩展了这个方案成为全内反射荧光显微镜 [4]。如图 1.5 (a), 泵浦光经过油镜照射样品, 由于入射角度比较大, 大于盖玻片至样品的全反射临界角, 泵浦光在盖玻片与样品界面上发生全反射。全反射会在样品表面形成一个倏逝场, 倏逝场的纵向深度只有波长量级^{*}, 所以只有这个区域内的样品被泵浦。被泵浦的染色样品发射荧光, 被物镜收集, 最后成像。图 1.5 (b) 显示了另一种形式, 使用棱镜提供全反射照明条件。

TIRFM 可以选择性的只对样品表面成像, 例如细胞质膜, 相当于具有很高的纵向分辨率。全内反射荧光方法也可以用于观察单分子荧光 [5, 6], 是生物物理学和定量生物学上的一个重要工具。

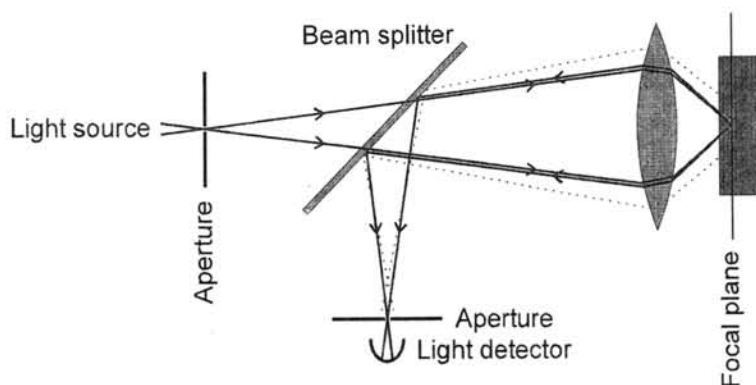


图 1.6 共聚焦显微镜原理

共聚焦显微技术

共聚焦成像概念来源于 1957 年 Marvin Minsky 申请的专利 [7], 其目的是克服传统宽场显微镜的一些限制。普通荧光显微镜的泵浦光会照亮整个样品, 不在焦面上的物体发射的荧光也可以被收集探测, 导致很强的荧光背景。于此相反, 如图 1.6 共聚焦显微镜使用单点照明, 并且在这个点的共轭成像面上放置小孔, 这样离焦物体发射的荧光就会被滤除。“共聚焦”的名称也是来源于此。由于只有焦平面附近的荧光可以被有效收集, 所以成像分辨率, 尤其是纵向分辨率要优于普通宽场荧光显微镜。然而, 由于样品聚焦点上发出的荧光并不能完全透过小孔, 因此分辨率提高的代价是牺牲信号强度。弱信号意味着需要更长的探测时间, 加之成像需要扫描过程, 所以成像往往需要一定时间。

目前, 商业上有三种扫描方式的共聚焦显微镜:

1. 扫面激光共聚焦显微镜。使用多个可控偏转的镜子实现共聚焦扫描, 我们搭建的探测 NV 色心的实验系统就是利用此原理, 将在第3章中详细讨论。
2. 转盘共聚焦显微镜。使用 Nipkow 盘实现光斑扫描。
3. 可编程阵列共聚焦显微镜。使用空间光调制器获得扫描小孔, 实现光斑扫描, 可以达到很快的扫描速度, 一般由 CCD 采集图像。

双光子激发显微技术

双光子激发显微镜利用了某些物质双光子吸收效应 [8]。如果激发光子能量低于能级能量, 一般光子不能将这个能级激发, 然而在特殊条件下, 例如激光光场非常强, 并且光子的能量恰好占所需激发能量的一半, 能级可以同时吸收两

*如果盖玻片为普通玻璃盖玻片, 样品为生物切片, 折射率与水的折射率相当, 对应的倏逝场深度大约 100 nm

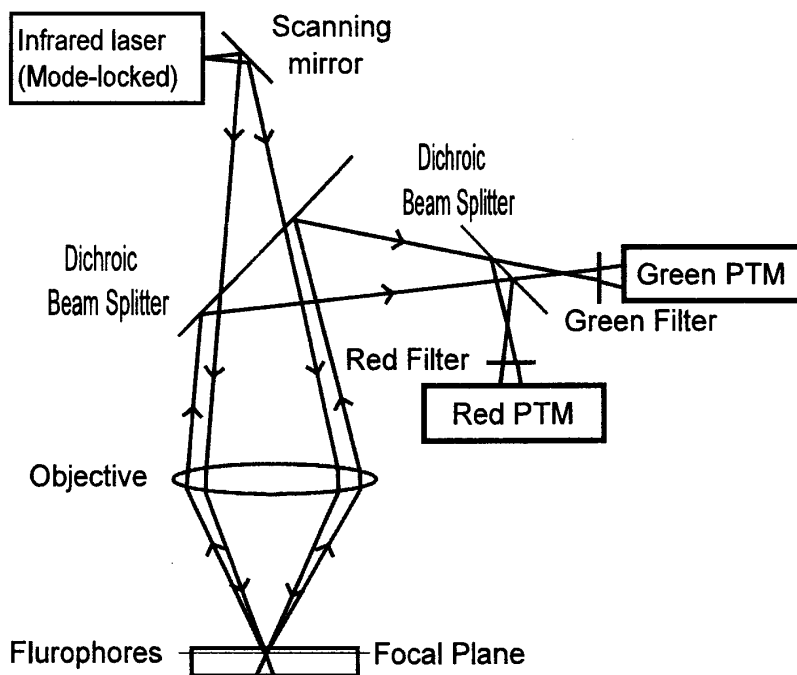


图 1.7 双光子激发显微镜原理

个光子而被激发，这个过程称为双光子吸收。双光子吸收是一个非线性效应，需要强激光条件，因此直到激光器发明以后，才被人们观察到 [9, 10]。

1990 年 Cornell 大学的 Winfried Denk 率先提出双光子激发显微镜方案 [11]，并申请了专利 [12]，结合了双光子吸收和激光扫描技术。实验上，大多数荧光物质的激发谱在 400–500 nm 之间，因此所需的双光子激发波长在 700–1000 nm 之间 (红外波长)，钛宝石激光器的工作波长恰好覆盖此区间。此外，使用锁模技术的钛宝石激光器可以产生飞秒激光脉冲，强脉冲提供了双光子吸收所需条件。如果荧光体同时吸收两个低能量的光子，它将获得足够的能量跃迁到高能态，最后它将发射一个荧光光子。由于荧光体需要同时吸收了光子，它被激发而发射光子的概率与激发光强的平方相关。所以，聚焦区域的双光子荧光会进一步加强，而离焦区域双光子荧光变的更弱，即双光子激发区域很小，可以非常有效的避免离焦物体的荧光。普通荧光激发需要附加元件才能滤除离焦的荧光，例如前面所讲的共聚焦方式，相比之下，双光子激发的激发区域已经局域化，已经避免了离焦荧光。局域化的激发区域是双光子激发显微镜的主要优点，其构造如图 1.7，锁模激光经过物镜聚焦到样品上，双光子激发的荧光直接被收集，被高灵敏度探测器探测，获得单个像素信号。扫面激发光路上的偏转镜可以实现激发光斑扫描，从而获得图像上全部像素。扫描光斑时，收集光路会有一定变化，即收集光斑也在移动，需要保证探测器有一定的探测面积，因此光电倍增管比较合适。也可以使用 CCD 代替光电倍增管，这可以避

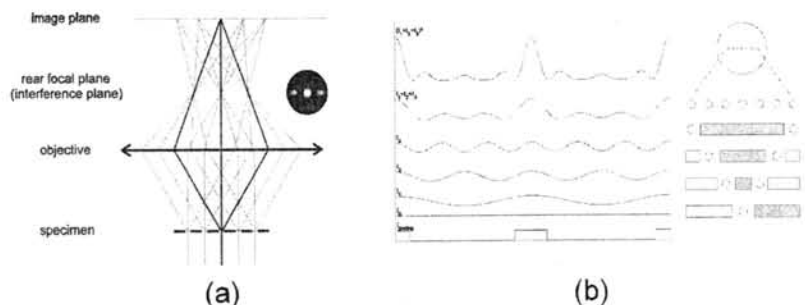


图 1.8 光栅衍射成像过程

免单个像素扫描和采集的同步过程。

从荧光的角度看，双光子激发并没有突破衍射极限，但是双光子总能量一般对应更短的激发波长，因此分辨率会有一定提高。另外，生物组织在 780 nm 波段的吸收也弱，并且红外光的散射比较弱，因此可以对生物体深层活细胞成像 [13]。同样原理，多光子激发显微镜利用多光子吸收，可以同时吸收三个或者更多的激发光子 [14, 15]。

1.2 经典成像分辨率极限

Abbe 成像理论

由光的衍射理论可知，样品的成像结果是经过样品衍射光波的成像。从傅立叶分解理论理解，样品可以看作一系列周期不同的光栅的叠加。因此，我们只需研究特定周期光栅的衍射成像规律，就可以理解复杂物体的成像过程。光栅的零级衍射光，即直接透过光栅的光，其成像仅是一个均匀的亮斑。只有衍射高级次的光，才携带光栅的周期信息。

以图 1.8(a) 简单情形考虑，平行光沿透镜光轴照明光栅。光经过光栅后发生衍射，不同的衍射级次对应不同的衍射角。不同方向的衍射光经过透镜后，在后焦面上聚焦成不同的斑点，形成一个衍射图样，这对应图像的傅立叶变换。中间亮斑为衍射零级，零级亮斑附近的亮斑为衍射一级，依次类推。如图 1.8(b)，如果滤除其他级次衍射，只留下在零级亮斑，像面上获得的图像为均匀光强；如果只保留一级亮斑，图像为周期变化的条纹，变化周期与光栅周期相等。更高的级次的图像周期虽然不等于光栅周期，但是如果我们把前四阶级次图像叠加，可以获得与光栅更为相似的图像，所以叠加更高的级次可以获得更准确的图像。

横向分辨率

按照以上原理，德国显微镜学家 Ernst Abbe 断定形成一幅图像物镜至少需要收集两级衍射光（零级和一级）。物镜收集光衍射级次越多，最后成像的细节

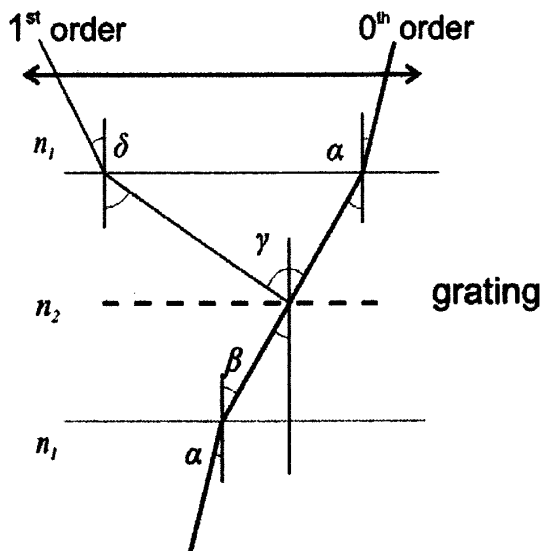


图 1.9 照明光对光栅成像的影响

就越清晰。假设光栅周期为 d ，物镜与光栅之间填充物质的折射率为 n^* 。如果使用平行光照明，由衍射关系

$$d \cdot n \cdot \sin \theta = m\lambda$$

成像要求衍射级次 m 最小为 1，因此成像的最小光栅周期，即分辨率为

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \theta_{\max}} = \frac{\lambda}{NA} \quad (1.1)$$

其中 $\theta_{\max}$ 表示可以被物镜收集的光的最大偏角， NA 为物镜的数值孔径。注意式 1.1 只适用于平行光照明情况。然而实际照明使用汇聚光，如图 1.9 情形，假设聚光透镜数值孔 $NA_{\text{condenser}} = n_1 \sin \alpha_{\max}$ 。此时，光栅样品上衍射关系为

$$d(n_2 \sin \gamma + n_2 \sin \beta) = m\lambda$$

由折射定律可以得出 $n_2 \sin \beta = n_1 \sin \alpha$ 。为了保证零级光（透射光）和一级光（ $m = 1$ 衍射光）都被物镜收集，需要同时满足条件

$$n_2 \sin \gamma \leq NA_{\text{objective}}$$

$$n_2 \sin \beta \leq NA_{\text{objective}}$$

*如果使用干物镜，填充物为空气，故 $n = 1$ 。若使用油镜， n 为油折射率。

因此，可以得到分辨率极限

$$d_{min} = \frac{\lambda}{n_2 \sin \gamma_{max} + n_2 \sin \beta_{max}}$$

$$= \begin{cases} \frac{\lambda}{NA_{objective} + NA_{condenser}} & , NA_{condenser} < NA_{objective} \\ \frac{\lambda}{2NA_{objective}} & , NA_{condenser} \geq NA_{objective} \end{cases} \quad (1.2)$$

非相干光条件下，分辨率极限可以用点扩散函数方法表示。光学系统的点扩散函数 (Point Spread Function, PSF) 可以看作一个无限小物点通过光学系统在像平面处的光强分布函数。在一个线性不变的光学系统中，PSF 不随物点位置的变化而改变，且像的光强与物的光强满足线性关系。一般的光学成像系统都可近似为线性不变系统，如果认为物是无限小的点的集合，那么光学系统的成像过程就是物函数与 PSF 的卷积。考虑物镜数值孔径有限，Fraunhofer 衍射决定了光学分辨率，单点的成像对应一个 Airy 斑。非相干条件下，两个相邻的 Airy 斑无干涉，光强满足线性叠加关系，所以 Airy 斑是成像过程的 PSF。此时，分辨率极限可以使用 Rayleigh 判据：当一个 Airy 斑的中心恰好落在另一个 Airy 斑第一极小值处时，Airy 斑对应的两点刚好可以分辨。由此可以得出，

$$d = \frac{0.61\lambda}{NA_{objective}} \quad (1.3)$$

公式与相干光情况式 1.2 类似。经验上，可以粗略的认为横向分辨率极限是 $\frac{\lambda}{2NA}$ 。

纵向分辨率

按照同样方法推导可以获得光学系统的纵向分辨率为 [16]

$$d_z = \frac{2\lambda}{NA^2}$$

目前，数值孔径比较大的油镜 NA 可以达到 1.4 左右，可以用于观察的最短可见光波长约 500 nm，因此光学显微镜所能达到的最好的横向分辨率在 200 nm 左右。

1.3 经典超越衍射极限的成像方法

1.3.1 单荧光分子定位

单个荧光分子的尺寸远小于可见光波长，若显微镜视野中仅有单个荧光分子发光，获得的荧光图像是由衍射导致一个点扩散光斑。如果使用特定算法拟合这个光斑，可以准确的获得亮斑的中心，即准确定位这个荧光分子的位置。同样，如果显微镜视野中只有稀疏分布的几个荧光分子发光，荧光分子对应的

光斑没有重叠，分别使用算法拟合这些光斑，就可以得到这些分子的准确位置。利用这种单个荧光分子定位的方法，可以进行高分辨率成像。

单分子荧光成像

1981年，Barak 和 Webb 使用单分子荧光标记跟踪了低密度脂蛋白受体的动力学过程，将单分子跟踪技术引入生命科学中 [17]。Cheezum 等比较了四种定位算法，得出在同样的信噪比图像上，用高斯函数拟合单分子荧光的光斑可以达到最佳的定位精度 [18]。Thompson 等考虑实验因素，得出单分子在二维平面上的定位精度

$$\Delta x = \sqrt{\frac{s^2 + a^2/12}{N} + \frac{8\sqrt{\pi}s^4b^2}{a^2N^2}}$$

其中 s 为衍射导致的点扩散函数的标准差，对应光学分辨率， a 为 CCD 像素在物平面上的大小， N 为收集到的光子数， b 为背景噪声 [19]。

PALM 和 STORM

虽然单分子荧光成像精度可以达到纳米级，但它受到分子稀疏分布条件的限制，不能对密集染色的结构成像。对于密集染色的样品，如果我们可以控制荧光分子的发光行为，循环激发极少数的稀疏分子发光并获得它们的位置，最后可以得到所有分子位置，获得精细结构成像。

Betzig 和 Lippincott-Schwartz 提出光激活定位显微技术 (Photo-Activated Localization Microscopy, PALM) [20]。其基本原理是用 PA-GFP 来标记蛋白质，使用 405 nm 弱激光脉冲，一次仅激活视野下稀疏分布的几个荧光分子，然后用 488 nm 激光激发这些分子，通过高斯拟合来这些分子的成像光斑，精确定位这些荧光分子。获得这些分子的位置后，再使用 488 nm 激光长时间照射，漂白这些已经定位的荧光分子，使它们不能被 405 nm 激光脉冲再次激活。之后，同样分别用 405 nm 和 488 nm 激光来激活和漂白其他的荧光分子，完成下一个循环。循环上百次后，我们会得到细胞内所有荧光分子的精确位置，将这些位置合成到一张图上，就获得了高精度图像，其分辨率比传统光学显微图像至少高 10 倍以上。PALM 显微镜的分辨率仅仅受限于单分子成像的定位精度，理论上来说可以达到 1 纳米量级。

随机光学重构显微技术 (Stochastic Optical Reconstruction Microscopy, STORM) 是美国华裔科学家庄晓薇实验组在 2006 年开发出来一种类似于 PALM 的方法 [21]，可以用来研究细胞内源蛋白的超分辨率定位。其基本原理是使用不同波长激光控制荧光物质在荧光态和暗态之间转换，获得单分子定位所需的发光分子稀疏条件。Cy3 和 Cy5 交联成分子对时，特定波长的激发光可以转换其荧光态和暗态。实验上，他们使用 561 nm 的激光激发分子对，使 Cy5 发射荧

光,同时长时间照射可以将 Cy5 分子转换成不发光的暗态;之后用 488nm 的激光照射分子对,可以将 Cy5 从暗态转换成荧光态。将分子对胶联到特异的蛋白质抗体上,就可以用抗体来标记细胞的内源蛋白质。使用一个波长的激光随机地激活一小部分荧光分子发光,然后用另一个波长的激光来观察、精确定位以及猝灭荧光分子发光,循环此过程上百次后就可以得到内源蛋白质的高分辨率图像。2007 年,他们进一步改进 STORM 技术,可以同时记录两种甚至多种蛋白的空间相对定位,分辨率可以达到 $20 \sim 30 \text{ nm}$ [22]。

基于单荧光分子定位成像的 PALM 和 STORM 技术可以使用多种方法来提高其纵向(Z 轴)分辨率。一种方法是利用散光光路定位单分子在 Z 轴位置:在成像物镜和图像透镜之间加上一个柱面镜用于散光,从而产生 XY 轴向上的光程差。当点光源位置在焦平面上时,其投射到 CCD 上的光斑与正常的光路一样,都是对称的圆形;而当点光源不在聚焦平面时,其投射到 CCD 上的光斑形状为椭圆,其椭圆参数决定了点光源离焦平面的距离 [23]。用柱面镜提高纵向分辨率的方案比较简单,其分辨率最高可以达到 50 nm 左右,但是这种方法的成像深度较浅。针对上述限制,PIESTUN 和 MOERNER 小组开设计出使用空间光调制器的方法 [24],将点扩散光斑改造成为有两个侧页的光斑,其侧页之间连线与水平的夹角反映了点光源在 Z 轴上的位置。该方法成像深度可以达到 2 mm ,而且纵向分辨率也可以到 $10 \sim 20 \text{ nm}$ [24]。

PALM 和 STORM 方法需要反复激活-淬灭荧光分子,需要很长的成像时间,所以实验大多数在固定的细胞上完成,即使在活细胞上实现观察 [25],其时间分辨率比较低。另外,还需要特殊的荧光分子或者荧光分子对,有一定限制性。

1.3.2 可逆饱和和线性荧光跃迁

可逆饱和和线性荧光跃迁 (Reversible Saturable Optical Linear Fluorescence Transitions, RESOLFT) 是德国科学家 Stefan Hell 等在研究了受激辐射损耗和基态损耗显微技术的基础上,提出的超分辨成像概念。RESOLFT 结合饱和和激发的方法,在时序上控制荧光分子荧光态和非荧光态之间的转化,直接压窄 PSF,获得高分辨图像。

受激辐射损耗显微技术

受激辐射损耗显微技术 (Stimulated emission depletion, STED) 是 Hell 在 2000 年开发的一种超高分辨率显微技术 [26],其基本原理是通过利用受激辐射选择性消耗 PSF 边沿区域的激发态荧光分子,从而直接减少 PSF 的半高宽来提高分辨率。具体过程如下:如图 1.10(a),首先采用一个超短脉冲激光将 Airy 斑区域内的荧光分子激发至激发态上能级 $S_{1,vab}$,电子很快通过振动弛豫至激发态的最

低振动态 S_1 ; 接下来使用一个圆环型光脉冲 (STED 光), 处于 Airy 斑边沿的激发态的荧光分子受激辐射而跃迁到基态能级 $S_{0,vab}$, 最后振动弛豫回到 S_0 。激发光和 STED 光的光斑形状如图 1.10(b)。根据受激发射辐射理论, 受激发射和受激吸收系数是相等的, 但是由于基态下能级 $S_{0,vab} \rightarrow S_0$ 弛豫过程速率要远远快于荧光辐射速率, 下能级 $S_{0,vab}$ 的粒子数不能积累, 基本保持为零, 所以粒子数较多的 S_1 态到 $S_{0,vab}$ 态的受激辐射占优势, 被 STED 光斑激发的区域上能级粒子数很快被耗尽。最后, Airy 斑只有中间没有被 STED 光照射的区域可以发射荧光, PSF 半峰宽被压窄。

如果激发光强和 STED 光强在时序上分别为正弦和余弦分布, STED 方法可以获得的一维分辨率表达式为:

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2 \cdot NA \cdot \sqrt{1 + I_{max}/I_{sat}}} \quad (1.4)$$

其中 NA 为物镜数值孔径, I_{sat} 为荧光分子饱和吸收光强, I_{max} 为 STED 光斑的光强极大值。可以定义系数 $\xi = I_{max}/I_{sat}$ 为饱和因子。虽然激发光和 STED 光都是衍射受限的, 但是 STED 方法的分辨率却与不受衍射限制, 只需要足够大的饱和因子就可以达到所需的分辨率。STED 光的光斑形状也不限于圆环光, 文献 [27] 中讨论了多种形状光斑对分辨率的影响。例如, 可以采用两条平行亮纹, 在一维方向上压缩 Airy 斑, 焦平面处一维分辨率可达 16 nm, 仅为 $\lambda/45$ 。

由式 1.4 可知 STED 显微镜分辨率直接依赖于饱和因子。为了得到较高的饱和因子, 一方面可以加强 STED 光功率, 但是强光会加速荧光分子光漂白和光损伤 [28, 29]; 另一反面, 可以减小饱和光强 I_{sat} , 采用荧光寿命更长的和受激截面更大的荧光分子可以获得小的 I_{sat} [30]。金刚石中的 NV 色心具有很好的发光稳定性, 即使泵浦功率很强也不会出现漂白现象, 因此 Hell 用它实现了 8 nm 的成像精度 [31]。相比于 PALM 和 STORM, STED 成像技术的最大优点是可以达到比较高的时间分辨率, 目前已经可以以视频的速度 (每秒 28 帧) 获取高分辨率图像 (~ 50 nm) [32]。

基态损耗显微技术

基态损耗 (Ground State Depletion, GSD) 与 STED 的基本思想一致。与 STED 不同的是, GSD 利用长寿命的亚稳态耗尽基态粒子数。GSD 亚稳态寿命远远大于 STED 最低振动态 S_1 的寿命, 更容易耗尽能态粒子数, 因此 GSD 所需的饱和光强比 STED 光强更小。GSD 的激发光为探测光, 激发光和 GSD 光的时间顺序与 STED 相反: 首先采用一束连续环形 GSD 光饱和激发荧光分子, 耗尽基态的电子, 使它们最终布居于长寿命的三态上; 接下来用一个脉冲探测光激发样品, 只有没被 GSD 光耗尽基态电子的中心区域的荧光分子可以被正常激发和发射荧光, 从而压缩了 PSF 尺度。GSD 显微镜分辨率只取决于基态损耗饱

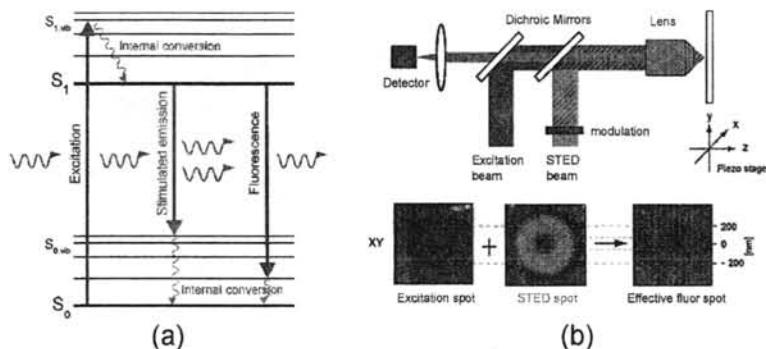


图 1.10 STED 原理

和程度，与 STED 显微镜类似，分辨率可以由式 1.4 表示，同样不受衍射限制。GSD 饱和光较低，有效缓解了光漂白和光损伤的现象。在对 Att0532 染色的人类肾细胞微管的成像中，使用 350 kW/cm^2 的 GSD 光，饱和因子为 35，分辨率达 $50\sim 80 \text{ nm}$ [33]。

引入亚稳态一方面有效降低了损耗光的饱和光强，另一方面却增加了单点记录所用的时间。GSD 显微镜中由于采用先损耗后激发探测的方式，亚稳态布居的电子有一定的概率跃迁至基态参与激发和发射荧光，导致饱和度下降，破坏了 PSF 的形状，造成边沿的增宽，所以在实际应用中分辨率低于理论值。

RESOLFT

在研究 STED 和 GSD 的基础上，将这一概念进一步拓宽，Hell 等提出 RESOLFT 概念 [34–36]。STED 与 GSD 都利用电子能态的转化，本质上是物理过程，还可以通过化学过程改变荧光分子结构，获得荧光态和非荧光态转化，实现 RESOLFT。RESOLFT 显微镜分辨率都不受远场衍射的限制，由饱和因子决定，具有式 1.4 这样统一的分辨率表达式。

由于所有 RESOLFT 显微镜的成像原理都是使被测对象处于亮态，其他分子处于暗态获取单点信息。每扫描一个点，照明区域内所有荧光分子都需要经历一次两态间的转化。分辨率越高，扫描点数越多，要求荧光分子循环的转化就越多。然而，荧光分子的发光周期是有限的，循环转化一定次数之后，荧光分子被漂白，从而限制了 RESOLFT 显微镜的分辨率。RESOLFT 显微镜实现高分辨需要结合特殊的荧光分子或者荧光材料，因此成像也具有一定局限性。

1.3.3 结构光照明

结构光照明显微镜 (Structured Illumination Microscopy, SIM) 利用空间调制光源照明样品，将原本不可分辨的高分辨率信息编码，结合计算解码获取高分辨率信息，可以将横向分辨率提高至约 100 nm [37–39]。例如，横向调制光激发显

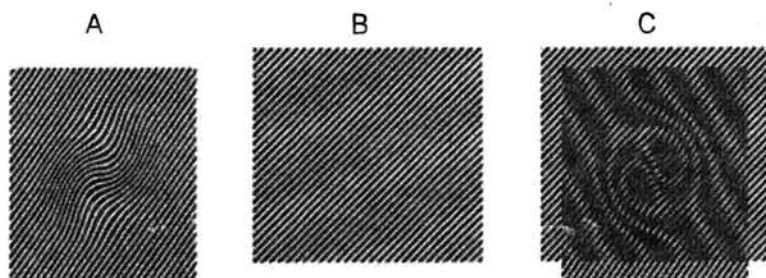


图 1.11 结构光照明提高分辨率原理。物体 A 与结构光 B 拍频(moiré 干涉), 获得 moiré 条纹图像, 将高空间频率信息转换成低空间频率的信息。

微镜 (Laterally Modulated Excitation Microscopy, LMEM) 采用横向调制光照明样品, 可以直观地通过 moiré 干涉图像来理解其编码过程。图 1.11 (a) 条纹表示样品的精细结构, 图 1.11 (b) 为调制照明光场分布, 它们的空间频率都很高, 难以直接分辨, 但二者叠加相互调制获得拍频图像如图 1.11 (c), 黑色粗条纹的空间频率很低, 可被分辨获得。由于已知结构光的分布函数, 测量 moiré 图像, 就可以通过计算反演出物场的精细结构。这种方法可将横向分辨率提高 1 倍。

饱和结构光照明显微镜 (Saturated Structured Illumination Microscopy, SSIM) 是结构光照明的非线性扩展 [40–42]。光强较低的激光激发荧光分子时, 荧光强度正比于激发光光强, 当激发光强分布为正弦函数时, 荧光强度也为正弦函数分布。随着激发光强的增大, 荧光分子激发态开始饱和, 荧光强度分布函数不再是正弦函数。饱和荧光强度分布函数在频域中展开可以产生一系列非线性项。这些非线性项对应的空间频率是线性结构空间频率的 2 倍频、3 倍频、甚至更高阶的谐频。增大激发光光强, 获得更高的荧光饱和度, 就可以增加分辨率, 因此理论上 SSIM 不存在分辨率极限, 突破了分辨率极限的限制。2005 年, Gustafsson 首先将非线性结构性光学照明部件引入到传统的显微镜上, 获得的图像分辨率可以达到 50 nm[42]。

实际应用中, 结构光照明存在两方面限制: 1) 饱和和激发会加快荧光分子的光漂白; 2) 高阶非线性项的强度随着阶数增加而下降, 当信噪比低于 1 时, 对应空间分辨率信息截止, 所以实际分辨率有限。另外, 解码所需图像的数目等于调制光空间频率的个数, 高阶结构光的出现增加了计算的复杂性和解码所需的时间。

1.3.4 光强涨落

2009 年, Enderleind 等利用荧光分子的闪烁效应导致的光强涨落特性, 提出光强涨落超分辨成像 (Super-resolution Optical Fluctuation Imaging, SOFI) 方案 [43]。SOFI 的基本原理如图 1.12 (a), 使用的荧光分子具有闪烁效应, 荧光光强涨落是随机的。由于不同分子之间的荧光涨落无关联, 因此涨落光强的高阶关

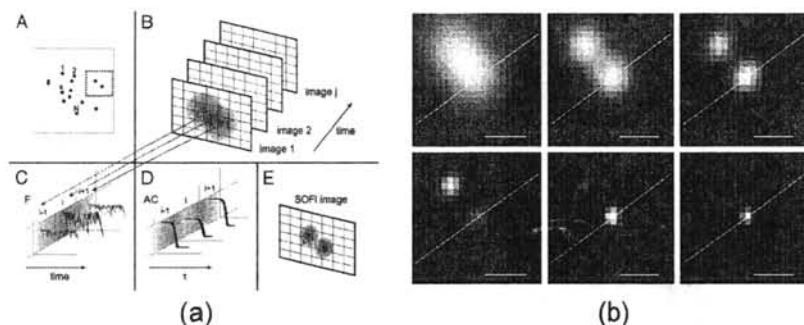


图 1.12 光强涨落超分辨成像原理 [43]。

联强度具有更窄的 PSF，即高阶关联强度的图像具有更高分辨率。对单荧光分子测量 n 阶关联强度相当于对原先光强 PSF 进行 n 次方运算，因此 n 阶关联强度的 PSF 半峰宽变为原先的 $1/\sqrt[n]{n}$ ，如图 1.12 (b) 成像的阶数越高，就会获得更高的分辨率。SOFI 主要优点是方案简单，不需要复杂的光学系统和硬件要求，并且对标记和染色过程没有苛刻的要求。

SOFI 的限制主要如下：一方面所选的荧光分子必须有闪烁效应，另一方面高阶关联的测量需要更长的时间，而长时间激发荧光分子，会导致其漂白，所以实际上分辨率有一定限制。

1.3.5 近场扫描

近场光学扫描显微镜 (Near-field Scanning Optical Microscope, NSOM) 是使用纳米探针扫描光学近场获得高分辨图像的方法。1972 年，Ash 及其同事首次提出了近场扫描成像的方法 [44]。他们使用探针扫描波长为 3 cm 的微波，在一维和二维方向上，分别获得了 $\lambda/60$ 和 $\lambda/20$ 的分辨率。1984 年，Pohl 将近场扫描的方法扩展到可见光波段，并申请了近场光学显微镜专利 [45]。于此同时，Lewis 也意识到近场光学的显微成像的潜力 [46]，他们在 1986 年实验结果首次确定可以用此实现超分辨 [47, 48]，在两个实验中 50 nm 以下的细节都可以被识别。

NSOM 原理如图 1.13 (c)，主要使用了精细的透光探针和距离反馈控制机制。图 1.13 (a) 显示了探针的近场工作原理：当探针的透光孔径远小于波长时，在探针附近几纳米区域，可以获得远小于光学波长的近场分布。实际探针如图 1.13 (b)，其尖端由金属覆盖，只留下几十纳米的透光小孔。为了获得高分辨率，扫描成像时需要保证探针距样品表面距离在纳米量级，NSOM 使用类似于原子力显微镜 (AFM) 的反馈控制机制，可以控制探针到样品距离在几纳米的范围。NSOM 的激发和探测方式也比较灵活，可以借助荧光物质，实现荧光近场扫描显微镜 [49]，其分辨率小于 100 nm 。利用金属的表面等立体局域效应，Hansch 等实现的表面等离子体近场显微镜，其精度甚至达到了 3 nm [50]。

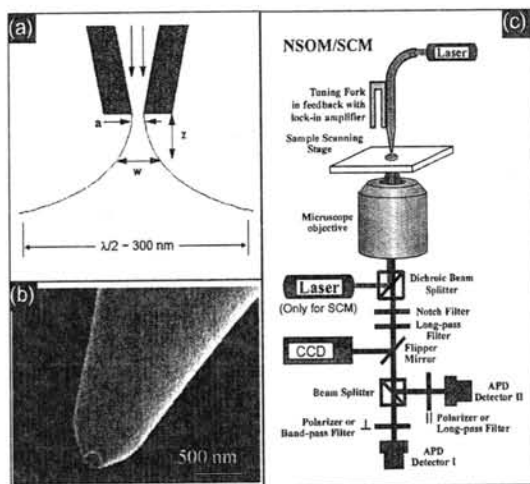


图 1.13 近场光学扫描显微镜原理。

显然近场光学扫描成像的方法丢失了远场光学显微镜的长工作距离、非接触、无损伤的优点，只适合对物体的表面进行成像。控制探针在样品表面进行扫描的系统也比较复杂，并且成像时也需要很高的稳定度，扫描成像时间也比较长，因此更适合用来研究结构的近场分布情况，若直接作为一种光学成像方法应用，仍然具有一定的局限性。

1.3.6 共振荧光能量转移

荧光能量共振转移 (Föster/Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET) 是距离很近的两个荧光分子间产生的一种能量转移现象 [51]。当供体荧光分子的发射光谱与受体荧光分子的吸收光谱重叠，并且两个分子的距离在 10 nm 范围以内时，就会发生 FRET 现象，使得供体的荧光强度减弱，而受体发射的荧光增强。利用 FRET 效应，通过测试荧光强度、寿命等物理量的变化，可以实现荧光分子之前相互作用的超分辨成像 [52–54]。FRET 结合探针扫描，移动分子扫描不同区域能量转移的强度也可以实现超分辨 [55]。

利用 FRET 获取的图像反映的是两种荧光分子的相对距离，由于 FRET 区域性限制，测量范围被限定在 1 ~ 10 nm 范围，成像能力有限，因此更适合于分子间相互作用的研究。结合探针扫描的方法可以获得高分辨图像，但是此时又有近场扫描显微镜类似的缺点。

1.4 量子测量和成像

量子力学的建立是 20 世纪科学发展的一个伟大的里程碑。它的应用导致了激光、半导体等重大技术发明，促进了人类的物质文明的进步。人们借助量子理论对微观世界运动规律有了基本正确的、革命性的理解后，开始利用它发展

新的技术。量子信息在此基础上发展起来,它以量子力学基本原理为基础、通过量子系统的各种相干特性,例如量子并行性、量子纠缠和量子不可克隆等,进行计算、编码和信息传输的全新信息方式。

随着科学技术发展,量子信息技术日趋成熟,例如,利用量子不可克隆原理的量子保密通信技术已被实用化。量子信息技术与探测、测量技术的发展相辅相成。例如,在原子物理领域,人们对单原子或者离子能态的调控,以及原子或者离子之间相互作用的调控;在光学领域,人们对单光子的探测,纠缠光源等非经典光源的制备 [56]。这些新技术的出现,促进了基于量子力学的精密测量的发展。

非经典光源为光学高精度测量提供了新的方案。例如,基于双光子纠缠的量子光刻 [57],可以将光刻精度提高一倍;多光子态具有更短的德布罗意波长,可以实现小于波长的量的探测 [58, 59],达到海森堡极限 [60]。在此基础上,一些新的成像方案也被提出,例如,使用热光源的双光子成像 [61];超越瑞利极限量子成像 [62];利用热光源或者纠缠光子实现的鬼成像 [63, 64];利用多光子态之间的干涉, Scully 等提出量子显微镜的概念 [65]。除了使用非经典光源,探测技术的发展也为成像提供了新方案,例如,使用光子数分辨探测器提高图像对比度 [66]。

传统的显微成像方案的照明,激发或者荧光探测过程都是经典的,因此实现超分辨成像的方案也就局限在光强测量上。量子信息和量子光学发展已经为我们提供了成熟的非经典光源和探测技术。如果在成像过程中引入非经典的量子过程,例如照明光源使用非经典光源,探测利用多光子干涉,可以实现新的成像方式,我们这种成像方式称为量子成像。量子成像探测过程不止探测物体本身的光强,还可以附加其他物理量的测量,因此从本质上来说可以获得更多的图像信息。量子成像获得的更多的图像信息,一方面可以增加我们成像的灵活性,另一方面也可以利用这些信息提高图像的分辨率,实现超分辨成像。

1.5 本章小结

光学显微成像技术由于其自身的优点,广泛用于科学研究和工程工业中。随着人们科学研究、加工尺度进入微米纳米尺度,光学显微镜成为一个必备工具的同时,也开始凸显它衍射极限的局限性。超越衍射极限成像已经成为某些先进科学研究前提,各种超分辨成像的方法已经被提出,有些已经应用于科学研究当中。这些方法往往需要特殊的光源或者特殊的荧光物质,各有一定局限性。基于量子力学的量子信息为测量技术提供了新的手段,随着量子光学上非经典光源的发展成熟,一些高精度测量方案被成功演示。显微成像过程本质是一个测量过程,借助量子光源和量子测量可以实现量子成像,这为实现光学超分辨成像提供了新的路径。

此页不缺内容

第2章 单光子源

单光子源本身是一个非经典光源，而这个非经典光源又是一个普适的存在，因为它是构成荧光物质的最基本发光单元。本论文主要利用单光子源的非经典性质成像，因此以下将介绍一些单光子源的基本性质，并讨论基于 HBT 实验的光子关联测量方案。

2.1 光子及其涨落

1905 年爱因斯坦引入“光子”的概念成功的解释光电效应 [67]，为确立量子论的地位起到了重要作用。此后，在量子力学建立和发展的同时，人们也逐渐掌握了如何探测、产生单个光子的技术。百年之后随着量子信息技术成熟，光子被作为最基本媒介广泛应用。如何探测、产生单光子是量子信息实验研究的基础，实现高效探测单光子和高亮度、高性能的单光子源是人们追求的目标。理想单光子源 (Single Photon Source, SPS) 可以产生这样的光子序列：一定时间内有且只能含有一个光子。虽然我们可以简单的利用衰减的方法将光强降到单光子水平，但这并不是真正的单光子源，因为我们不能保证多光子概率完全为零。以激光为例，其光场可以表示为相干态，

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (2.1)$$

因此光子数态为 $|m\rangle$ 的概率，

$$p(m) = |\langle m|\alpha\rangle|^2 = e^{-\langle n\rangle} \frac{\langle n\rangle^m}{m!} \quad (2.2)$$

其中 $\langle n\rangle = |\alpha|^2$ 表示探测时间 T 内的平均光子数，对应光强。可见 $p(m)$ 为泊松分布，无论如何衰减 $\langle n\rangle$ 都不能使 $p(m > 1)$ 等于零。另外可以看到发射过来的光子序列服从一定分布，其分布对应光场的态。在任何测时间 T 内，相干态的光子数分布规律都是泊松分布，并且泊松分布的标准差： $\Delta n^2 = \langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2 = \langle n\rangle$ ，根据这个特殊性质，定义如下 Mandel 系数 [68]，

$$Q(T) = \frac{\langle n^2\rangle_T - \langle n\rangle_T^2}{\langle n\rangle_T} - 1 \quad (2.3)$$

$\langle \dots \rangle_T$ 表示 T 时间内的平均值。当光子序列为泊松分布时 Mandel 系数为零，该系数衡量了序列偏离泊松分布的大小：若 $Q(T)$ 为负，为压泊松分布，称

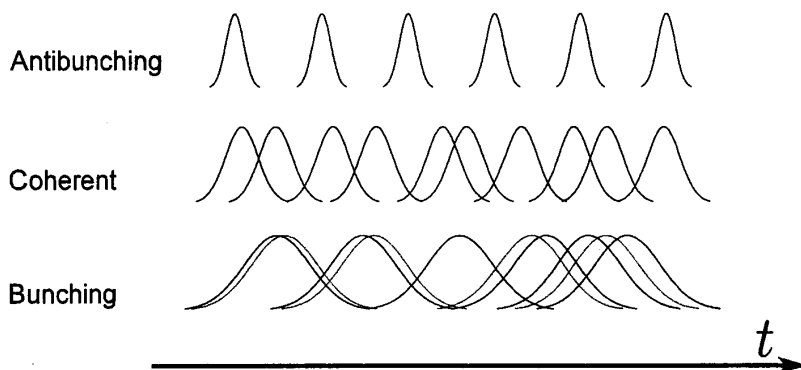


图 2.1 不同分布的光子序列比较。

为反聚束序列 (Antibunching); 相反正的 $Q(T)$ 表示超泊松分布, 即聚束序列 (Bunching)。图 2.1 简单的描述了对应三种情况的光子序列, 包络表示光子波包。如果序列为单光子源发出的, 光子是一个个到达的, 波包不重叠, 故呈现出反聚束效应; 相干光序列 (Coherent) 即泊松分布, 其涨落等于平均光子数; 聚束序列 (Bunching) 中大多数光子波包相互重叠, 这是因为光子的玻色子性质允许多个光子处于同一个量子态, 因此多个光子可以一块到达。

2.2 单光子源实现

理论上单个可以发光的二能级系统就是一个单光子源, 因为单个能级从激发态跃迁到基态只发射一个光子, 并且需要一定时间才能被泵浦发射下一个光子, 这个时间一般为能级荧光寿命。实验上可以实现单光子源的候选者很多, 例如单个原子 [69, 70], 单个离子 [71, 72], 单个分子 [73], 单个量子点 [74–79], 以及单个缺陷 [80–85]。实际具体应用上, 不仅对单光子源的亮度有要求, 还要考虑其空间模式、工作波长、稳定性、相干性、制备的可控性等众多因素。随着实验研究和技术的发展, 单光子源已于特定结构集成, 以提高其性能、方便应用。例如利用金属表面等离子体局域效应增强荧光发射效率, 即提高单光子源亮度; 与光纤锥耦合, 可以高效的耦合到单模光纤模式中; 利用腔 QED 改造发光性能 [86–89], 增强发光的同时, 获得高相干度。

2.3 单光子源应用

单光子源不仅可用于量子力学基础的研究, 在量子信息技术上也有广泛的需求和应用。例如的量子计算、隐形态传送、量子网络、量子存储等, 这主要因为单个光子态具有以下优点:

1. 光子理论上具有粒子的独立性和玻色子的不可区分性, 并且与环境的耦合很弱, 容易保持相干性。

表 2.1 偏振编码的 BB84 协议举例。通信使用两组不同偏振基，Alice 随机选择偏振态发送，Bob 接收端随机选择偏振基进行测量。二者使用常规通信比较使用的偏振基，只有发送和测量采用同一组基时（Same Basis），通信比特才被筛选保留（Sift-key）。

Alice's basis	⊕	⊗	⊗	⊕	⊗	⊗	⊕	⊗	⊕	⊕	⊗	⊕
A-bit value	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	0	1
Polarization	V	F	F	V	S	F	H	S	V	H	F	H
Bob's basis	⊕	⊕	⊕	⊗	⊗	⊗	⊕	⊕	⊗	⊕	⊗	⊗
B-bit value	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1
Same basis	Y	N	N	N	Y	Y	Y	N	N	Y	Y	N
Sift-key	0				1	0	1			1	0	

2. 处理器之间量子信息的传送是量子计算中的一个问题。光子作为传播粒子可以很好的传送量子信息，进而可以组成量子网络、实现分布式量子计算 [90]。
3. 光子本身也可以作为一个“飞行”量子比特，可对其进行操作实现量子计算 [91–93]。

在量子信息技术日趋成熟的今天，良好性能的单光子源可以开辟一系列的研究和应用，这里主要介绍单光子源在量子信息方面的几个应用。

量子保密通信

量子密钥分配（Quantum Key Distribution, QKD）是最早的量子保密通信的技术实现，并且是目前已经实用的量子信息技术。QKD 是一种对远距离两者保密分发密钥的方法，由于量子态的不可克隆性，可以在物理原理上保证通信的安全性。因为通信双方 Alice 与 Bob 使用单光子态编码进行通信，第三者 Eve 任何窃听必然会对单光子引入测量，使量子态塌缩，导致 Alice 与 Bob 之间误码率升高而被察觉。

BB84 协议是第一个 QKD 协议，由 Bennett 和 Brassard 提出的基于四个量子态的通信方案。该方案使用单光子两组偏振正交基：一组垂直基 $\oplus$ ，由水平偏振态 $|H\rangle$ 和竖直偏振态 $|V\rangle$ 构成；另一组为对角基，由 $|F\rangle$ 和 $|S\rangle$ 正交态构成。在每组正交态中每个态编码一个量子比特，例如使用 $|V\rangle$ 和 $|F\rangle$ 表示二进制的 0， $|H\rangle$ 和 $|S\rangle$ 表示二进制的 1。不同正交基间任意两个态具有相同的投影，例如 $|\langle H|S\rangle|^2 = \frac{1}{2}$ 。

密钥建立过程如下：对每个发送的单光子，Alice 在四个偏振态中随机选择一个发送给 Bob。Bob 对发送过来的单光子序列随机选取两组基之一进行测量。当他们使用同一组基发送和测量时（偶然情况），那么他们得到相关的结果；相

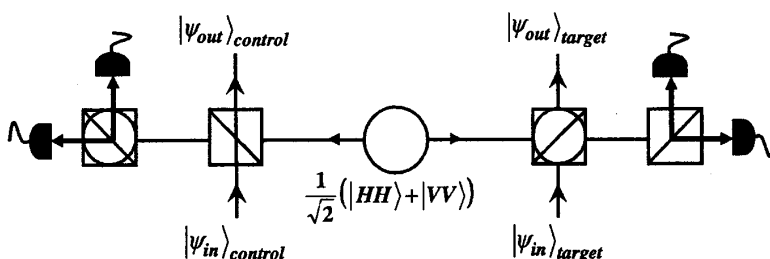


图 2.2 线性光学实现的两比特受控非门。此例中量子比特以 $|H\rangle$ 、 $|V\rangle$ 偏振编码，需要一个辅助贝尔态 $|\varphi_+\rangle$ 。当四个探测器探测到特定事件组合时，门操作成功，故该受控非门是概率性的 [98]。

反使用不同的基，得到的结果是不相关的。Alice 和 Bob 交换他们使用哪组基的信息后，他们可以知道哪些比特是相关的，哪些是不相关的。交换基组信息可以在公共信道中进行，因为 Eve 无法得知 Alice 发送结果或者 Bob 的测量结果。不相关的比特被剔除，如果发送和测量完全独立随机，会占总数 50%。筛选后保留的比特（Sift-key）当然也是随机的，Alice 或者 Bob 不能控制这些结果，但是二者共同知道这些结果，即密钥。

目前大多数 QKD 中单光子使用弱激光脉冲实现的，正如 2.1 节讨论，每个脉冲的光子数分布为泊松分布。即使每个脉冲平均光子数 $\langle n \rangle = \mu \ll 1$ ，也不能保证脉冲含多光子的概率为零。利用这个缺陷和实际信道的损耗，一定条件下窃听者 Eve 可以实施 PNS 攻击（Photon Number Splitting attack）[94]，在不改变光子态的前提下窃取信息。为保证通信安全，就需要进一步衰弱光源，以减小多光子概率，导致每个脉冲可以传送的安全比特概率降低。真正的单光子源已经保证单脉冲只有一个光子，因此比衰减的弱激光有更高的安全比特概率，尤其在高损耗信道通信中更显优势 [95–97]，例如远距离的光纤 QKD 和地面-卫星空间 QKD。

线性光学量子计算

光子容易保持相干性同时也带来一个问题：两个光子之间实现相互作用比较困难，所以实现光子双比特逻辑门也有比较大难度。如果使用非线性作用，则需要在单光子水平有很高的非线性系数；或者使用物质（例如原子）作为中间媒介，利用光学腔实现光与物质的强耦合的腔量子电动力学的方法（CQED）实现。无论哪种方法目前都有很高的技术难度。

线性光学量子计算（LOQC）避免了单光子水平光子相互作用的难题，例如图 2.2 展示一个基本的双比特受控非门的工作原理。该方案中量子比特以 $|H\rangle$ 、 $|V\rangle$ 偏振编码，需要一个辅助贝尔态 $|\varphi_+\rangle$ 。当四个探测器探测到特定事件组合时，门操作成功，故该受控非门是概率性的。

随机数生成

在信息处理的不同领域，随机数起到很关键的作用。无论是计算领域（例如 Monte-Carlo 模拟），还是信息加密领域（例如量子密钥分配中使用的随机数），都需要性能良好的随机数序列，尤其是真随机数序列。有两种方法生成随机数：一种是利用计算机数值算法生成的伪随机数生成器；另一种是利用物理噪音的物理随机数生成器。由于系统错误或者扰动，都会导致这两种方法产生的随机数偏离真随机。

可以使用量子态塌缩的不确定性作为产生随机数的方法。1994 年 Rarity 等提出一个量子随机数生成器的方案 [99]，利用单光子通过 50:50 分束器所选路径，即反射或者透射的不确定性生成随机数。量子理论预言，对于上述路径选择问题是真随机的，独立于其他事件或者实验参数。使用衰减的 LED 光源，可以实现 1 Mbit/s 的速率生成随机数 [100, 101]，而使用高效的单光子源可以更好的提高生成速率。

2.4 光子关联测量

检测反聚束效应，最直接的方法是统计光子数分布，而单光子源的上能级寿命一般在纳秒甚至皮秒量级，这就需要在该时间尺度统计光子数。直至今日，大部分单光子探测器仍不能在这个范围分辨光子数，所以一般使用光子关联测量的 HBT 方案来检测单光子源。

HBT 实验 (Hanbury Brown-Twiss experiment) 最初是由 Hanbury Brown 和 Twiss 提出用于测量恒星直径的方法。在此之前，基于双缝干涉原理的迈克尔逊测星仪对相位很敏感，尤其是当两望远镜（狭缝）相距很远时，系统很难保持稳定，这就限制了测星仪的精度。HBT 方案基于光强探测，因此对相位不敏感，极大提高了精度。最初 Hanbury Brown 和 Twiss 并没有观察到任何量子现象，因为那时的探测器没有足够的效率探测光子，并且他们研究的光子只是来源于恒星或星系等热光源，但是他们的工作在量子光学上被认为具有划时代的意义，因为这首次实现了在短时间尺度上对光强涨落的统计测量。利用 HBT 方案，1977 年 Kimble 等首次观测到了钠原子发光的反聚束效应 [102]。

图 2.3 是单光子 HBT 探测原理图：光子序列被分束器均分 (Beam Splitter) 后分别被两个单光子探测器 D1、D2 探测。探测器探测到光子后立即产生一个电脉冲来触发电子计时器 (Timer)，Timer 的工作原理与我们常用的秒表类似：触发 Start 从零开始计时，触发 Stop 停止计时并记录时间，完成一次计时。所以计时器记录的是前后到达 D1、D2 的光子对之间的延时 τ 。不同光子对之间延时 τ 不同，计时器完成多次计时后，可以获得计时次数关于延时 τ 的统计直方图，这个就是我们关联测量的实验结果。

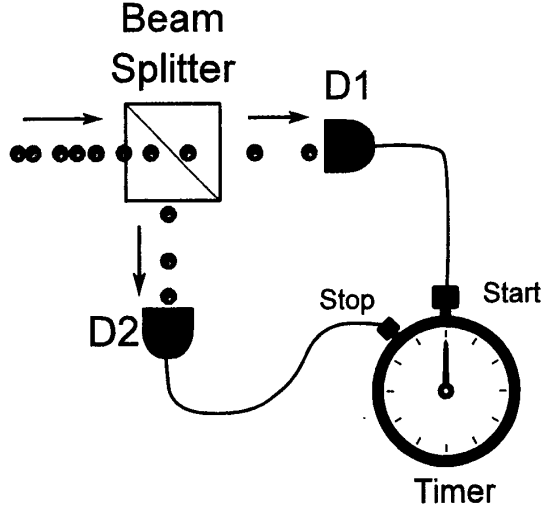


图 2.3 HBT 实验原理

2.5 光子二阶关联函数

经典表示

最初 HBT 实验使用乘法器对两路光强进行运算。单光子情形下，同时探测到光子是“与”布尔运算，本质上也是乘法运算，因此 HBT 实验实现的两路光强的关联探测。由于光强涨落，经典情况下，如果将光强看作随机变量，可以得出经典二阶关联函数，

$$G_{\text{class}}^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle I(t+\tau)I(t) \rangle_{\text{class}} \quad (2.4)$$

经典平均值可以由两路光强 I_1 、 I_2 的联合密度分布 $p_{\text{class}}(I_1, t+\tau, I_2, t)$ 表示 [103]:

$$G_{\text{class}}^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \iint dI_1 dI_2 I_1 I_2 p_{\text{class}}(I_1, t+\tau, I_2, t)$$

由 Cauchy-Schwarz 不等式可得:

$$G_{\text{class}}^{(2)} \leq \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\int dI_1 I_1^2 p_{\text{class}}(I_1, t+\tau) \right]^{\frac{1}{2}} \times \left[\int dI_2 I_2^2 p_{\text{class}}(I_2, t) \right]^{\frac{1}{2}} = G_{\text{class}}^{(2)}(0)$$

其中 $p_{\text{class}}(I, t)$ 表示边际概率分布。所以在经典情况下

$$G_{\text{class}}^{(2)}(\tau) \leq G_{\text{class}}^{(2)}(0) \quad (2.5)$$

因此， $G^{(2)}(\tau) > G^{(2)}(0)$ 在经典情形下是不可能出现的。满足 $G^{(2)}(\tau) > G^{(2)}(0)$ 条件的光源，我们可以称之为非经典光源。

为方便起见，可以定义归一化的二阶关联函数:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.6)$$

量子表示

量子情况下，二阶关联函数来自于光子探测理论。将光场量子化后， t 时刻空间位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 处光场可以表示为 [104]，

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

互为共轭的正负电场分量 $\mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t)$ 可以表示为产生、湮灭算符形式，

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{i\omega_{\mathbf{k}} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

其中 $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}}$ 表示单位极化矢量，即电场偏振方向，与波矢 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ 垂直。 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 与电磁场模式体积 V 有关， $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_0 V} \right)^{1/2}$ 。 $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ 、 $a_{\mathbf{k}}$ 分别表示产生、湮灭算符，因此正电场分量 $\mathbf{E}^{(+)}$ 对应着光子的湮灭或吸收，负电场分量 $\mathbf{E}^{(-)}$ 对应着光子的产生。

在 $\mathbf{r}$ 处放置一个探测器探测光子， $\mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t)$ 就是 t 时刻的探测算符。简便起见，我们假设光场为线偏： $E^{(\pm)} = \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{E}^{(\pm)}$ 。如果光子探测之前的初态为 $|i\rangle$ ，那么在 t 至 $t + dt$ 探测到该光子，并且末态塌缩到 $|f\rangle$ 的概率为 $p_{1,f}(\mathbf{r}, t)dt$ ，其中概率密度函数 $p_1(\mathbf{r}, t)$ 为

$$p_{1,f}(\mathbf{r}, t) = |\langle f | E^{(+)}(\mathbf{r}, t) | i \rangle|^2 \quad (2.9)$$

末态 $|f\rangle$ 没有被测量，各种情况都可能存在，因此探测到光子的概率是各种末态状况的叠加，

$$\begin{aligned} p_1(\mathbf{r}, t) &= \sum_f |\langle f | E^{(+)}(\mathbf{r}, t) | i \rangle|^2 \\ &= \sum_f \langle i | E^{(-)}(\mathbf{r}, t) | f \rangle \langle f | E^{(+)}(\mathbf{r}, t) | i \rangle \\ &= \langle i | E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t) | i \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

如果探测前的态为混态，其密度算符形似可以表达为 $\rho = \sum_i P_i |i\rangle \langle i|$ ，此

时概率密度函数为,

$$\begin{aligned}
 p_1(\mathbf{r}, t) &= \sum_i P_i \langle i | E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t) | i \rangle \\
 &= \text{Tr}[\rho E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t)] \\
 &= \langle E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t) \rangle
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

可以定义一阶关联函数的形式如下

$$G^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1, t_2) = \langle E^{(-)}(\mathbf{r}_1, t_1) E^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle \tag{2.12}$$

类似地, 如果考虑 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 处两个探测器探测光子, 完成关联探测。假设, 初态为 $|i\rangle$, 在 $\mathbf{r}_1$ 处 t_1 至 $t_1 + dt_1$ 探测到光子, 并且在 $\mathbf{r}_2$ 处 t_2 至 $t_2 + dt_2$ 探测的光子, 那么最后塌缩到末态 $|f\rangle$ 的联合概率为 $p_{2,f}(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) dt_1 dt_2$, 其中

$$p_{2,f}(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = |\langle f | E^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1) | i \rangle|^2 \tag{2.13}$$

遍历所有末态, 并使用密度算符表示初态, 可以获得关联探测的概率密度

$$\begin{aligned}
 p_2(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) &= \text{Tr}[\rho E^{(-)}(\mathbf{r}_1, t_1) E^{(-)}(\mathbf{r}_2, t_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1)] \\
 &= \langle E^{(-)}(\mathbf{r}_1, t_1) E^{(-)}(\mathbf{r}_2, t_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1) \rangle
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

因此, 可以定义二阶关联函数有以下形式

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; t_1, t_2, t_3, t_4) = \langle E^{(-)}(\mathbf{r}_1, t_1) E^{(-)}(\mathbf{r}_2, t_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_3, t_3) E^{(+)}(\mathbf{r}_4, t_4) \rangle \tag{2.15}$$

HBT 探测只用两个探测器探测, 如果光场涨落是平稳过程, $G^{(2)}$ 具有时间平移不变性, 只与两探测器之间的时间差 $\tau = t_1 - t_2$ 有关。如果进一步假设光场为单模光场, 并且 HBT 分束器分束的两光路相同, $G^{(2)}$ 可以简单的表示为,

$$G^{(2)}(\tau) = A \langle \hat{a}^+ \hat{a}^+(\tau) \hat{a}(\tau) \hat{a} \rangle \tag{2.16}$$

其中 A 为常数, 对应归一化二阶关联函数:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^+ \hat{a}^+(\tau) \hat{a}(\tau) \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^+ \hat{a} \rangle \langle \hat{a}^+ \hat{a} \rangle} \tag{2.17}$$

当 $\tau = 0$ 时,

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{a}^+ \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^+ \hat{a} \rangle^2} = \frac{\langle \hat{N}(\hat{N} - 1) \rangle}{\langle \hat{N} \rangle^2} \tag{2.18}$$

其中 $\hat{N}$ 为光子数算符, 如果输入场为 Fock 态 $|n\rangle$, 对应 $g^{(2)}(0) = n(n-1)/n^2$,

表 2.2 各种方案单光子源 $g_{\text{exp}}^{(2)}(0)$ 比较

单光子源	$g_{\text{exp}}^{(2)}(0)$
NV 色心	0.08[96]
光学腔中 ^{87}Rb	0.054[105]
光学腔中 ^{133}Cs	0.063[106]
离子阱中 ^{40}Ca	0.015[71]
有机半导体	0.08[107]
单分子荧光光	0.25[108]
电泵浦 InAs 量子点	0.20[109]
自组织 InGaAs 量子点	0.012[87, 110]
GaN 量子点	0.3[111]
微柱中 InAs 量子点	0.02[112, 113]
微盘中 InAs 量子点	0.16[114]

单光子源发射一个光子对应 Fock 态为 $|1\rangle$ ，因此会得到非经典的值 $g^{(2)}(0) = 0$ 。

通过 HBT 实验测量二阶关联函数，可以观测和度量光的量子特性。例如， $g^{(2)}(0)$ 的数值可以决定保密量子密钥分配 (QKD) 最大信道损耗，即最远传输距离 [95, 96]。通过不同方案实现的单光子源，其实验数测量值在 $g_{\text{exp}}^{(2)}(0) = 0.01$ 与 $g_{\text{exp}}^{(2)}(0) = 0.3$ 之间 (表 2.2)，然而由于探测器暗计数会增加双光子计数，相比单光子源实际 $g^{(2)}(0)$ ，测量值 $g_{\text{exp}}^{(2)}(0)$ 会偏大。

2.6 关联测量的统计分析

HBT 探测方案是基于 Start-Stop 测量的延时效事件的统计，与二阶关联函数定义存在一定差别。此外，实际实验会受到探测效率、噪音等条件的影响，也会对测量造成影响，所以这里我们将考虑实际实验条件，分析二阶关联函数。

如果定义探测到第一个光子后，延时 τ 探测到第二个光子的一个概率事件为一次延时效事件，用 $C(\tau)$ 表示其概率密度分布，那么 $C(\tau)d\tau$ 表示在第二个光子在 $(\tau, \tau + d\tau)$ 时间段内被探测到的概率，并且有 $\int_0^\infty C(\tau) d\tau = 1$ 。注意这个概率模型已经假设多个延时效事件在时间上是随机分布的，即延时效事件之间没有记忆效应。 $G(t + \tau|t)$ 表示已知在 t 时刻探测到一个光子，在 $t + \tau$ 时刻探测到任意光子 (无论是第几个光子) 的条件概率密度分布。如果 $G(t + \tau|t)$ 是平稳过程，应满足平移不变性，可以简单记为 $G(\tau)$ 。由假设容易看出 $C(\tau)$ 为我们实验探测方式，简单起见我们可以将之称为延时函数，而 $G(\tau)$ 对应二阶关联函数

$G^{(2)}(\tau)$ 定义, 相应的可称之为关联函数。

下一步我们分析 $C(\tau)$ 与 $G(\tau)$ 的关系。 $(\tau, \tau + d\tau)$ 探测到的任意光子可能是第一个, 第二个... 第 N 个光子, 因此 $G(\tau)$ 可以看作多个延时效件 $C(\tau)$ 的叠加:

$$\begin{aligned} G(\tau) &= C(\tau) + \int_0^\tau C(\tau - \alpha)C(\alpha) d\alpha + \int_0^\tau C(\tau - \beta) \int_0^\beta C(\tau - \alpha)C(\alpha) d\alpha d\beta + \dots \\ &= C(\tau) + C(\tau) \otimes C(\tau) + C(\tau) \otimes C(\tau) \otimes C(\tau) + \dots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} C(\tau)^{\otimes n} \end{aligned} \quad (2.19)$$

对式 2.19 进行 Laplace 变换, 容易得到 $G(\tau)$ 、 $C(\tau)$ 的变换函数 $g(p)$ 、 $c(p)$ 满足如下关系:

$$g(p) = \frac{c(p)}{1 - c(p)} \quad (2.20)$$

图 2.4 对比了两种简单条件下对应 $G(\tau)$ 、 $C(\tau)$ 的曲线。第一种条件 (虚线) 是光子以泊松分布随机发射的情况, 例如稳定的连续激光, 此时延时函数 $C(\tau)$ 为指数分布: $C(\tau) = ae^{-a\tau}$, 对应变换函数 $c(p) = a/(p + a)$ 。进而我们可以得出 $g(p) = a/p$, 对应 $G(\tau) = a$ 。所以这种情况下探测到一个光子后, 得不到任何有关下一个光子分布的信息。第二种情况 (实线) 为光子序列为反聚束的, 是由单光子源一个个发出的。由图 2.4 可见延时函数和关联函数在短延时 τ (小于荧光寿命) 是相似的, 但是延时趋向无穷时延时函数趋于 0, 而关联函数趋于 1。

Mandel 系数 $Q(T)$ 同样是描述光子的统计行为重要参数, 可以得出 $Q(T)$ 与二阶关联函数 $g^{(2)}(\tau)$ 的关系如下 [68]:

$$Q(T) = \frac{2}{T} \int_0^T d\tau \int_0^\tau (g^{(2)}(\tau') - 1) d\tau' \quad (2.21)$$

下面我们将利用式 2.20 获得几个重要的结论, 以对应我们实际的实验测量情况。

辐射光子前存在随机延时

单光子源在下能级时, 需要一定时间吸收能量跃迁到上能级, 因此在辐射光子前会引入一定延时。这中情况在弱光泵浦时时尤为显著。假设这个吸收延时与自发辐射过程是无关、独立的, 其概率密度函数为 $D(\tau)$, 对应 Laplace 变化为 $d(p)$ 。新延时函数可以写成吸收延时 $D(\tau)$ 和自发辐射延时 $C(\tau)$ 的卷积:

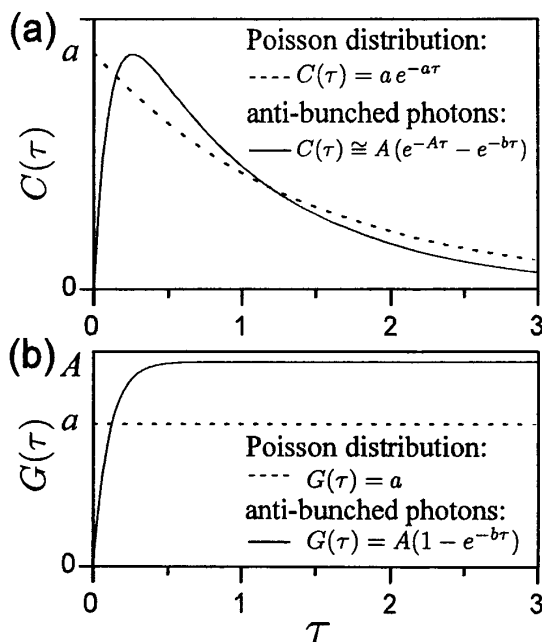


图 2.4 延时函数 (a) 和关联函数 (b) 比较。在两种情况下比较：独立随机的光子序列，例如泊松分布 (虚线)；反聚束光子序列，单光子源不能同时发射两个光子 (实线)。

$X(\tau) = C(\tau) \otimes D(\tau)$ ，对应变化为 $\chi(p) = c(p) \cdot d(p)$ ，带入式 2.20 可得：

$$g = \frac{cd}{1 - cd} = \frac{\chi}{1 - \chi} \quad (2.22)$$

由于实验上测量的延时函数为 $X(\tau)$ ，因此加入任意无关、独立延时，实验测得延时函数与关联函数仍然满足图 2.4。

探测效率影响

实验上由于光路损耗和探测器探测效率限制，不可能 100% 的探测单光子源发出的光子。假设 η 为总探测效率，新延时函数可以看中间作丢失 0, 1, 2, ... 个光子的概率事件叠加：

$$\begin{aligned} X(\tau) &= \sum_{n=0} \eta(1 - \eta)^n C(\tau)^{\otimes(n+1)} \\ &= \sum_{n=0} \eta C(\tau) \otimes [(1 - \eta)C(\tau)]^{\otimes n} \end{aligned}$$

其 Laplace 变换函数为：

$$\chi = \frac{\eta c}{1 - (1 - \eta)c}$$

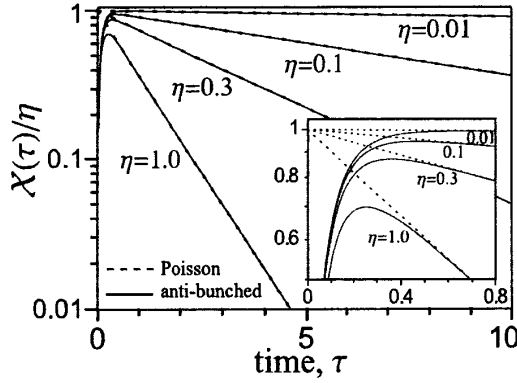


图 2.5 探测效率对延时函数造成的影响。实线为反聚束情况，虚线对应泊松分布情况。当探测效率减小时延时函数趋近于关联函数。

带入式 2.20 可得到探测效率不为 1 时对应关联函数 $\Gamma(\tau)$ 的 Laplace 变换函数 $\gamma(p)$:

$$\gamma = \frac{\chi}{1 - \chi} = \frac{\eta c}{1 - c} = \eta g \quad (2.23)$$

所以探测效率不会影响关联函数的形状，即归一化关联函数 $g^{(2)}(\tau)$ 不变，但是会影响实验探测的延时函数。图 2.5 为不同探测效率下反聚束情况或者泊松分布情况对应的延时函数，可见当探测效率远小于 1 时，实验测得的延时函数趋近于关联函数。

泊松背静噪音影响

实验测量的荧光信号往往有噪音的影响，造成噪音的因素很多，例如探测器暗计数、环境背景、基底噪音等。假设噪音为泊松分布，加入信号后会影响到平均光强 $\langle I \rangle$ ，从而影响归一化关联函数 $g^{(2)}(\tau)$ 。加入噪音后的关联函数为：

$$g_B^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{g^{(2)}(\tau) - 1}{(1 + B/\langle I \rangle)^2} \quad (2.24)$$

对延时函数的影响比较复杂，

$$C_B(\tau) = (1 + BT_0)^{-1} e^{-B\tau} [C(\tau) + 2BC_I(\tau) + B^2T_0C_{II}(\tau)] \quad (2.25)$$

其中 $C_I(\tau)$ 表示在 0 时刻有光子而 $(0, \tau)$ 间无光子的概率密度 $C_I(\tau) = \int_\tau^\infty C(\tau') d\tau'$ ；概率密度函数 $C_{II}(\tau)$ 表示只知道 $(0, \tau)$ 间无光子的，而无其他先验信息： $C_{II}(\tau) = \langle I \rangle \int_\tau^\infty C_I(\tau') d\tau'$ 。

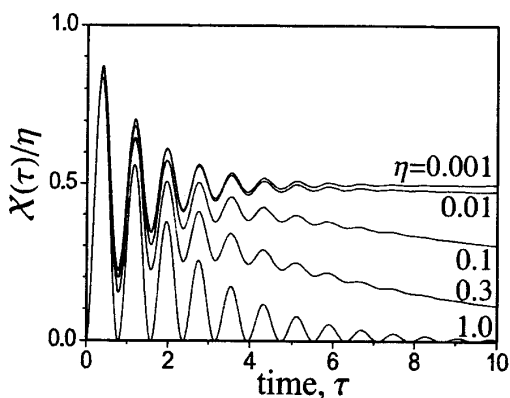


图 2.6 Rabi 振荡条件下的延时函数。

Rabi 振荡情况

以上讨论的主要是泊松和单光子反聚束条件下的两种简单情况，实际情况往往会比较复杂。例如当光与二能级系统发生强耦合 (Strong Coupling) 时 [115]，发射光子过程不再是能级单次概率跃迁，而是能级与光场相互耦合，形成 Rabi 振荡，能级与光场整个系统辐射光子。这时延时函数会呈现指数衰减和振荡的叠加形式。图 2.6 显示了不同探测效率下二能级 Rabi 振荡的延时函数。可见只有 100% 探测效率时，延时函数在每个 Rabi 周期才振荡至零 [116]。

2.7 本章小结

介绍了单光子源的基本性质和应用，讨论了基于 HBT 实验的光子关联测量方案，分析了二阶关联函数与实验测量的延时函数之间的关系。这些为后续测量和成像的研究提供了理论支持。

此页不缺内容

第3章 单个 NV 色心的探测

3.1 金刚石中的色心

金刚石具有很高的折射率和色散系数,因此经过琢磨后获得的钻石具有夺目的光彩,成为珍贵的珠宝。不仅在珠宝方面的价值,金刚石作为自然界最硬的材料,在机械加工方面也有广泛应用 [117]。在电子学方面,金刚石即是热的良导体也是电的绝缘体,掺杂后又可以成为卓越的 P 型或 N 型半导体,具有很大的空穴迁移率,因此是理想的高速、高功率的半导体材料 [118–120]。另外它的禁带宽度可以达到 5.5 eV,从紫外线到红外线都高度透明,具有很宽的光学窗口,因此也有很好的光学性能,例如结合热膨胀系数小特点可以做成稳定的 FP 标准具 [121, 122],很高的热导率使也其适合高功率激光研究 [122],高硬度又使其光学元件具有很好的防划性能 [123]。图 3.1 是金刚石的空间晶格的一个晶胞,为面心立方点阵(FCC),其晶格碳原子半径小、化学键强、排列紧凑,这些为金刚石的特殊性质提供了基础。表 3.1 列出了金刚石的一些基本性质和参数,这些优越性质是与正是与其晶格结构密切相关的。目前,使用高温高压(HPHT)或者化学气相沉积的方法都可以制备单晶金刚石 [124, 125]。

高纯金刚石是无色透明的,而自然界中的发现的金金刚石有各种颜色(图 3.2(a)),这是由于金刚石内部杂质和缺陷造成的。在金刚石晶体中,大约有上百种发光缺陷,其中氮(N)是存在于自然金刚石中的主要杂质,通常按杂质的情况把金刚石分为 Ia、Ib、IIa、IIb,分类的标准和各类金刚石的性质参见表 3.2。

当一个氮原子替代一个碳原子,并捕获周围一个空穴,会形成稳定的结构,我们称之为 NV 色心(Nitrogen Vacancy center),结构示意图如图 3.2(b)。NV 色心具有稳定的能级结构,可以发出荧光,在较纯的 Ib 型和 IIa 型金刚石中都可以探测到。由于空穴的存在,会使 NV 色心存在充电或者不充电的两种形态,两种色心都具有能级结构可以发射荧光,但性质不同。没有充电的 NV 色心为 NV^0 ,零声子线波长为 575 nm,而充电色心 NV^- 的零声子线波长 637 nm(对应能量为 1.945 eV)。在一定条件下 NV^0 和 NV^- 可以相互转换 [128],尤其是使用高功率激光泵浦时, NV^0 和 NV^- 之间的转换非常快,并且不同波长激光使色心处于 NV^- 状态的概率不同。由于 NV^- 具有一系列优秀的性质,特别是室温下稳定单光子源和长相干时间的电子自旋性质,被用于量子计算 [129–132]、量子通信 [133–135]、高灵敏度磁场传感等研究 [136–138],使金刚石具备研究量子信息的平台的潜力。我们主要关注 NV^- 的性质和研究,所以在后文中如果没有

表 3.1 金刚石晶体基本参数

密度	3.52 g/cm ³	介电常数	5.7
摩尔质量	12.01 g/mol	折射率	2.42 无双折射 ^a
每立方微米原子数	1.77 × 10 ¹¹	电阻率	>10 ¹⁶ Ω · cm
晶格结构	面心立方点阵	硬度等级	10
空间群	Fd3m	热稳定性	800 °C
C-C 键长	1.5445	熔点	3550 °C
晶胞常数 (298K)	3.5667	热导率	20 W/K/cm
禁带宽度	5.45 eV	热膨胀系数 (300K)	1.0 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
摩擦系数	0.05-0.10	杨氏模量	10.5 × 10 ¹¹ N/m ²

^a折射率随波长的变化（色散）可以用塞米尔等式表示，金刚石的色散曲线如下 [126]:

$$n^2 - 1 = \frac{4.3356\lambda^2}{\lambda^2 - 106^2} + \frac{0.3306\lambda^2}{\lambda^2 - 175^2}$$

其中 λ 单位为 nm。

表 3.2 金刚石的分类及其性质 [127]

		I 型金刚石			II 型金刚石	
		Ia	Ib		IIa	IIb
自然界中含量		~ 98%	~ 0.1%		1% ~ 2%	~ 0%
合成金刚石			微粉	单晶		
杂质	氮 (ppm)	~ 2 × 10 ³ 凝聚态	10 ² ~ 10 ³ 1 ~ 10 ³ 分散态		~ 1 高纯	~ 1
	其他杂质 (ppm)		金属包络体 10 ⁴ ~ 10 ⁵			硼 ~ 100
颜色		无色~黄色	绿色~棕色	黄色	无色	蓝色
电阻率		10 ⁴ ~ 10 ¹⁶		10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹ ~ 10 ⁴
(Ω.cm)		绝缘体				P 型半导体

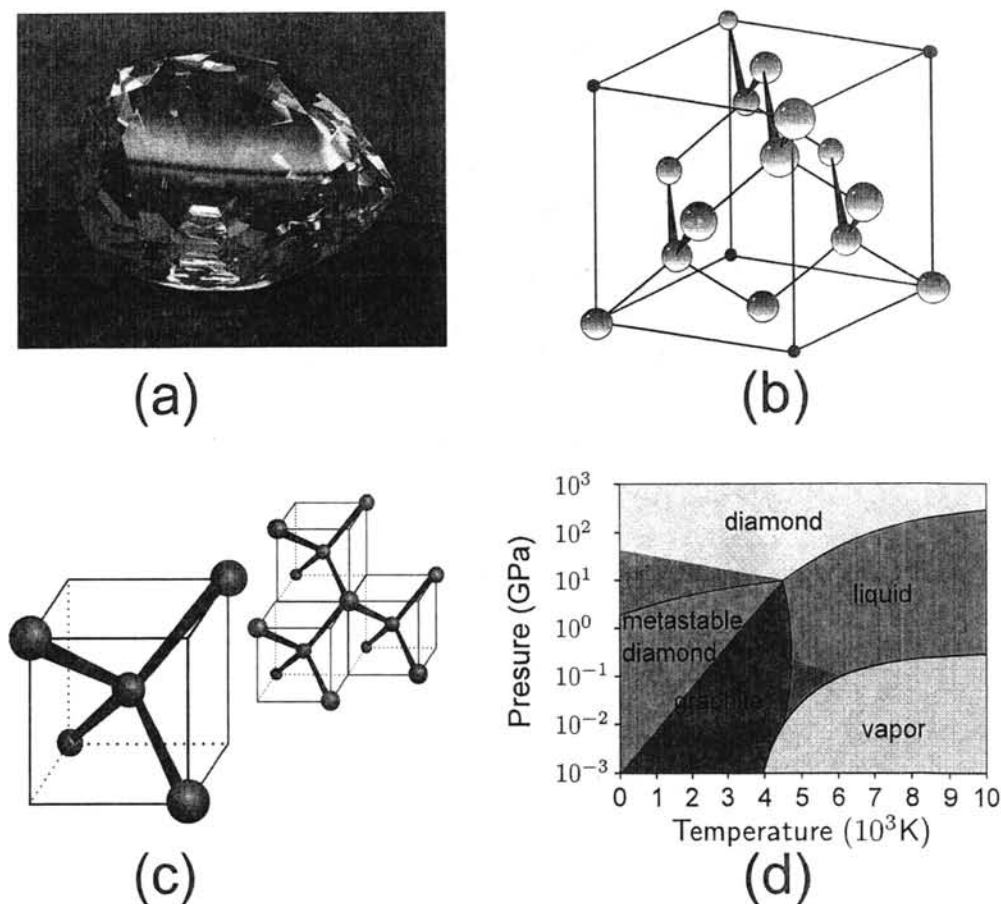


图 3.1 金刚石及其晶格结构。(a) 世界上最大的切割钻石“非洲之星”，(b) 金刚石的晶胞空间结构示意图，可看成是由两套面心立方 Bravais 格子套构而成的，套构的方式是沿着立方体对角线的方向移动 $1/4$ 距离。(c) 碳原子周围的共价键和碳原子的周期排列方式，每一个碳原子的周围都有 4 个按照正四面体分布的碳原子。(d) 碳单质相变图，室温常压下金刚石为亚稳态。

特别说明，所指的 NV 色心就是 NV^- 。

3.2 NV 色心基本性质

荧光性质和电子自旋性质是 NV 色心可以承载一系列研究和应用的基础，而这些都和 NV 色心的能级有关。下面讨论 NV 色荧光和能级性质。

3.2.1 发射谱和吸收谱

室温下 NV 色心发射光谱如图 3.3，可见谱比较宽 ($600\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$)[139]，这是因为空穴的存在使 NV 色心具有较大的振动能量，从而导致较宽的声子边带。与普通染料或者胶量子点 (如 CdSe)，NV 色心发光稳定，无光学漂白

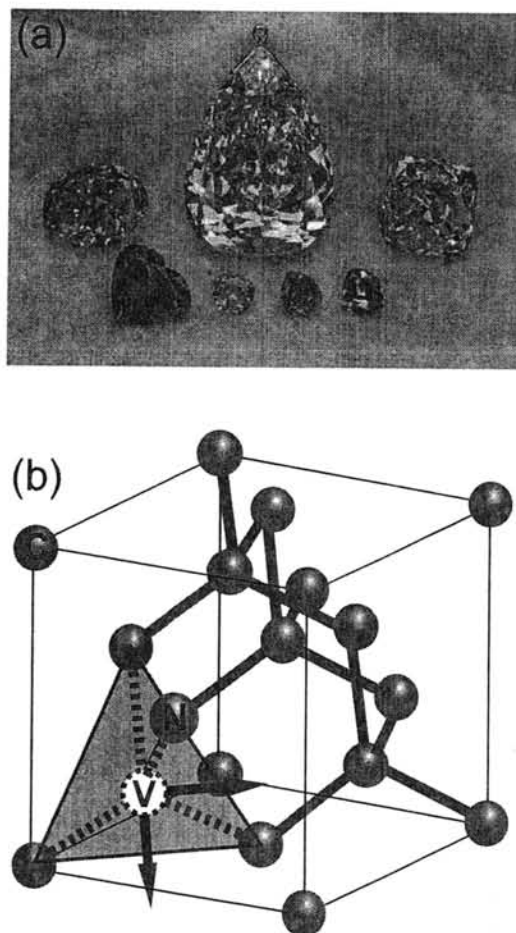


图 3.2 含杂质的金刚石和金刚石中氮-空穴色心结构。(a) 不同颜色的金刚石，由于不同的杂志和缺陷导致金刚石呈现不同的颜色。(b) NV 色心结构：一个氮原子替代一个碳原子位置，并与周围一个空穴结合。NV 色心偶极 (dipole) 方向垂直于氮-空穴对称轴。

(bleaching) 和闪烁 (blinking) 的效应，这使得其在长时间测量，稳定的单光子源方面非常有用。同样 NV 色心的吸收谱也比较宽，使用波长大于 500 nm 的激光都可以比较有效的激发。NV 色心在室温下很宽的发射谱，导致光源丧失相干性，对一些应用和实验不利；但是低温条件可以使 NV 色心的大部分能量都集中在零声子线上 [140, 141]，具有很窄的谱宽。金刚石中还有一类含氮和镍的 NE8 色心 [142]，室温下也有很窄的线宽，但是这类色心在自然界中含量比较少，并且目前不能像 NV 色心一样容易人工制备。此外通过探测荧光强度可以读出电子自旋态，此时我们只会关注荧光的收集效率和探测效率，而不会在意它的谱宽。

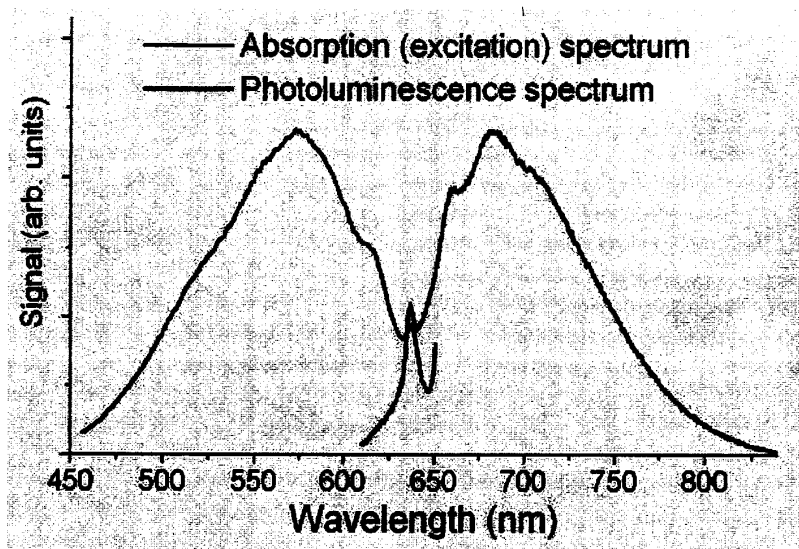


图 3.3 NV 色心吸收谱和发射谱

3.2.2 能级性质

实验上 NV 色心的能级结构已被很好的研究 [143], 例如激光烧孔 [144]、四波混频、电子自旋共振 (ESR)[145, 146] 光检测磁共振 (ODMR)[147, 148]。如图 3.4 NV 色心具有 C_{3v} 对称结构 [149], 其基态是 $^3A_2$ 结构的自旋三重态, 激发态是 ^3E 结构三重态, 另外还存在 ^1A 亚稳态, 零声子线吸收对应 $^3A \rightarrow ^3E$ 跃迁。基态电子自旋-自旋耦合又导致 $m_s = 0$ 态 ($|1\rangle$) 和 $m_s = \pm 1$ 态 ($|2\rangle$) 之间有 2.87 GHz 零场劈裂, 从而导致光激发 NV 时在此处有很强的 ESR 信号。图 3.4 中虚线表示跃迁概率非常小, 可以忽略。亚稳态在能级的演化中具有重要作用: 基态上能级 $|2\rangle$ ($m_s = \pm 1$) 泵浦到到激发态 $|4\rangle$ 上后, 有一定概率跃迁到亚稳态 $|5\rangle$ 上, 而亚稳态到基态 ($|5\rangle \rightarrow |2\rangle$, $|5\rangle \rightarrow |1\rangle$) 是非辐射跃迁。基态下能级 $|1\rangle$ 没有到亚稳态的非辐射跃迁过程, 所以自旋态 $|1\rangle$ 对应荧光比 $|2\rangle$ 强*, 因此通过探测荧光的变化可以确定下能级自旋态。同时由于 $|2\rangle \rightarrow |4\rangle \rightarrow |5\rangle \rightarrow |1\rangle$ 过程的存在, 可以用光学泵浦将自旋态极化至 $|1\rangle$ 上。通过光学极化制备初态、微波调控操作演化、荧光探测读取末态, 为基于 NV 色心电子自旋的量子信息研究提供了基础。

3.2.3 能级动力学模型

由于亚稳态的存在, 不能用简单的二能级系统处理 NV 色心的能级演化, 二阶关联函数 $g^2(\tau)$ 测量曲线也证明有亚稳态的存在。Harald 通过引入如下经典能级速率演化模型来描述能级能级动力学模型 [80]:

*两态的荧光强度大约有 20% - 40% 的差别 [150][151]

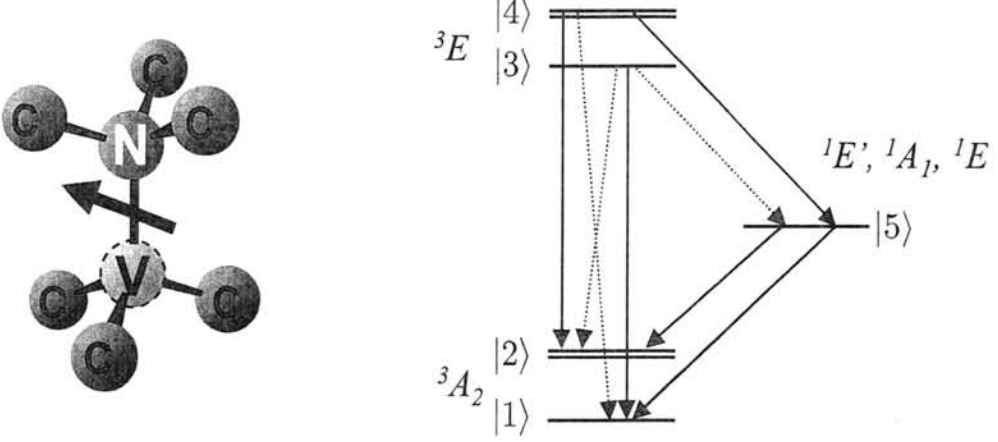


图 3.4 NV 色心能级结构

$$\begin{bmatrix} \dot{\rho}_1 \\ \dot{\rho}_2 \\ \dot{\rho}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{12} & k_{21} & 0 \\ k_{12} & -k_{21} - k_{23} & k_{32} \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

其中 ρ_1 、 ρ_2 、 ρ_3 分别表示处于基态、激发态和亚稳态的概率(或者粒子数), k_{12} 、 k_{21} 分别表示基态到激发态、激发态到基态跃迁速率, 同样 k_{23} 、 k_{32} 表示激发态与亚稳态之间的跃迁速率, 其他能级之间的跃迁忽略。实验测得各个系数如下: $1/k_{23} = 31 \pm 2.5 \text{ ns}$, $1/k_{21} = 20.6 \pm 1.6 \text{ ns}$, $1/k_{32} = 127 \pm 11 \text{ ns}$ 。如果需要考虑电子自旋, 可以使用类似的五能级结构 [152]。

按照上述模型容易获得单位时间内激发态到基态的跃迁速率, 即光子辐射速率:

$$\begin{aligned} I_\infty &= \eta_{qe} k_{21} N_2^\infty \\ &= \eta_{qe} k_{21} \cdot \frac{k_{32}}{k_{23} + k_{32}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

N_2 为激发态粒子数(单个 NV 可以认为处于激发态的概率), 当泵浦功率 $P \rightarrow \infty$ 时, N_2 可达到最大值 N_2^∞ 。 η_{qe} 为量子效率, 如果忽略亚稳态的到基态非辐射跃迁, 可以认为 $\eta_{qe} = 100\%$ 。带入实验测的跃迁系数, 可以得到发射光子的最高速率为 9.5 MHz。可见光泵浦 NV 色心时, 亚稳态占据大部分粒子数分布, 导致自发辐射速率降低。

3.3 激光共聚焦成像装置

有效的探测单个 NV 色心是进行量子信息实验研究的基础。理论上 NV 色心光子计数率可以达到 10 MHz, 但如果考虑实验系统光子的收集效率、探测效

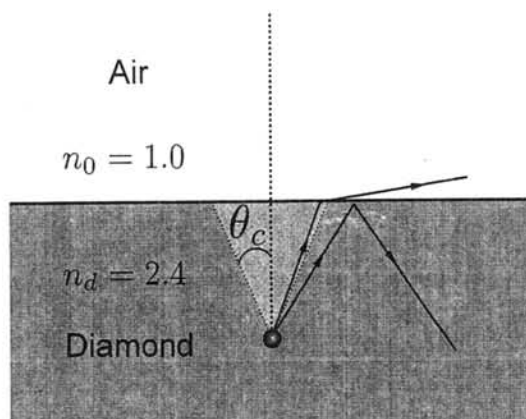


图 3.5 金刚石表面全反射效应导致收集效率降低。 θ_c 表示全反射角，在全反射角内立体角内的能量不足总能量的 5%。

率，实际可探测到的光子计数率要远小于这个数值。其中一个很重要的因素是金刚石表面全反射的影响：由于金刚石折射为 2.42，远大于空气折射率，导致全反射角 θ_c 很小，而大于全反射角的光全被束缚在块状金刚石内。如图 3.5 通过金刚石上表面透射到空气中的荧光不足 5%，如果使用数值孔径 (NA) 小于 1 的物镜收集荧光，效率会更低。

为了有效地探测单个 NV 色心，一方面需要足够的光子计数率，这需要有有效的激发 NV，并且 NV 荧光的收集效率尽可能高；另一方面需要尽可能的降低噪音，获得高的信噪比。使用激光共聚焦装置可以有效的实现上述两点。

共聚焦成像技术是高对比度、高精度的显微成像技术 [153]，图 3.6 显示其工作原理：在共焦像面放置小孔可以滤除其他像点造成的背景噪音，只探测焦点处信号。以图中位于焦点的 A 点和离焦的 B 点为例：焦点 A 处的荧光被物镜 L1 收集透过 DM 双色片，经过透镜 L2 后聚焦于 A'，可以透过共焦点上的空间滤波小孔 PH，从而被探测器 D 探测；对于离焦的点 B，其聚焦点 B' 远离小孔 PH，不能有效透过小孔而被滤除。

共聚焦探测实现了单点探测，可以使用计算机控制逐点扫描、探测方法获得整幅图像。扫描的方式有两种：一种方法是直接移动样品，如图 3.7(a)，使用纳米平移台可以实现对样品的高精度扫描；另一种方法是扫描聚焦点，如图 3.7(b)，可以通过偏物镜前光束实现焦平面上聚焦点的扫描，一般使用二维振镜 (θ, φ 角度) 可以实现光束的偏转。因为高精度纳米平移台往往比较昂贵，使用振镜具有比较低的成本，但是振镜扫描范围容易受到限制：过大的偏转光束角度会导致光束偏离物镜，或者聚焦光斑离开物镜视场。

如果将图 3.6 B 点移到焦点，那么 A 点将离焦，此时只能对 B 点成像，因此共聚焦成像可以在纵向*层析成像，并且具有很好的纵向分辨率，可以实现三

*这里纵向是物镜光轴方向，或者我们称之为 Z 轴。对应焦平面上的两轴我们定义为 X, Y 轴。

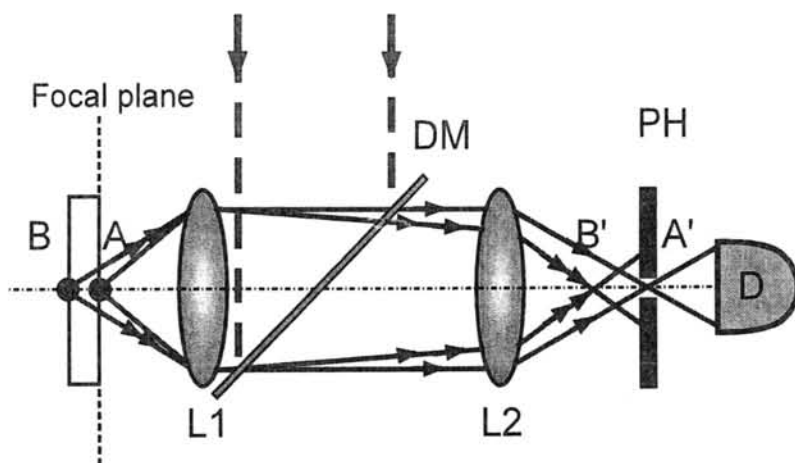


图 3.6 共聚焦探测原理图。PH, L1、L2 为透镜，D 探测器。虚线表示激发激光，通过 DM 双色片反射进入物镜，聚焦于 A。焦点 A 处的荧光被物镜 L1 收集透过 DM 双色片，经过透镜 L2 后聚焦于 A'，可以透过共焦点上的空间滤波小孔 PH，而被探测器 D 探测；对于离焦的点 B，其聚焦点 B' 远离小孔 PH，不能有效透过小孔。

维显微成像。直接使用三维平移台容易实现三维显微成像；如果使用振镜实现 X-Y 平面成像，结合变焦透镜或者 Z 轴平移台也可以实现三维扫描。由于具有上述高分辨率特别是纵向高分辨率，以及数字图像三维层析的特点，共聚焦显微成像技术逐渐受到越来越多的重视，被广泛应用于生物医学、材料科学、微电子制造、精密测量等领域的检测与分析。

随着技术的发展人们已将共聚焦成像技术用于探测单个分子 [73]、量子点 [154]、NV 色心 [80]。对于探测“单个”的荧光体，需要高分辨率的同时，也需要高的荧光收集效率，因此整套系统的荧光收集需要一些优化：例如使用大数值孔径的物镜，高透射率的光学镜片（包括双色片、滤波片等），合适的小孔。图 3.8 是我们自己搭建的探测 NV 色心的共聚焦装置。使用压电平台 (Piezoelectric Transducer, PZT, 型号: PI-611SF) 作为扫描平移台。LD 为半导体泵浦的 Nd:YAG 激光器，工作波长为 532 nm，可以有效地泵浦 NV 色心。带通滤波片 F1（中心波长 530 nm，带宽 10 nm）滤除泵浦激光的离子线，然后纯化的泵浦光被双色片 DM 和银镜 M1 反射后进入物镜 OL (Nikon, $NA = 0.9, 100\times$)，经过物镜聚焦在金刚石样品上。NV 色心被激光泵浦而发射荧光，荧光透过金刚石被物镜收集，沿着与激光相反的路径，透过双色片，经过长通滤波片 F2 后，泵浦光被滤除，只剩下荧光。荧光最后被透镜 L2 聚焦于光纤 Fiber 端面上。由于光纤具有一定芯径结构，所起的作用与小孔类似，因此可以实现共聚焦收集。与小孔类似，也需要选择合适的光纤和聚焦透镜 L2 才能实现高效收集。

光纤的引入使得荧光收集系统模块化，可以方便地连接到单光子探测模块

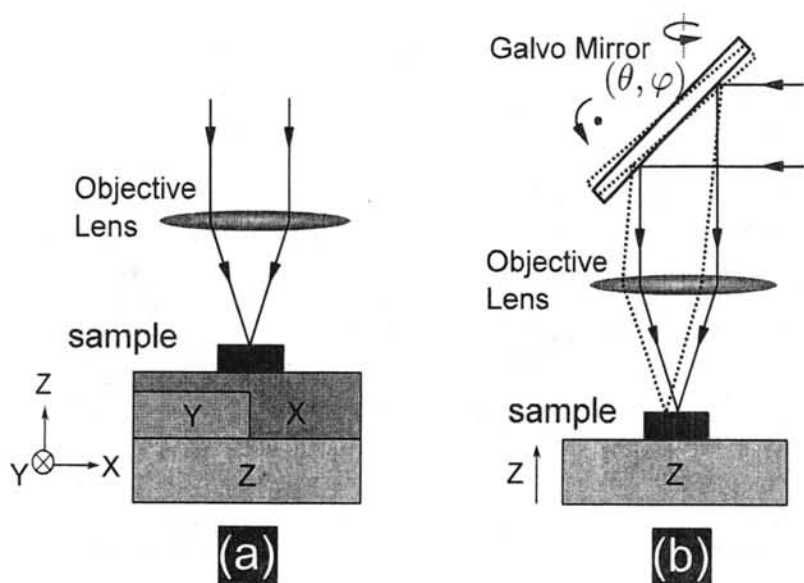


图 3.7 共聚焦扫描的方式。(a) 使用三维纳米平移台。(b) 使用振镜 (Galvo Mirror) 控制光束的偏转在焦平面上实现扫描，结合 Z 轴扫描可以实现三维扫描。

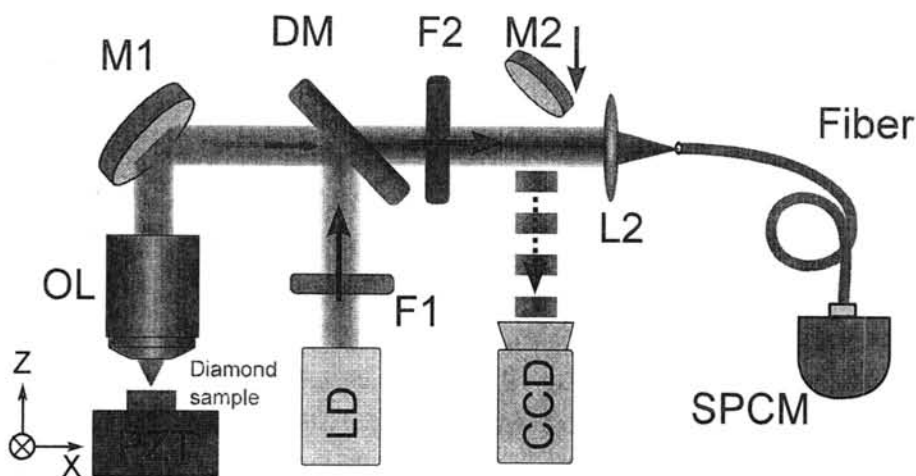


图 3.8 探测 NV 色心的激光共聚焦装置。光纤 Fiber 代替共聚焦小孔，荧光可以直接耦合进入光纤。

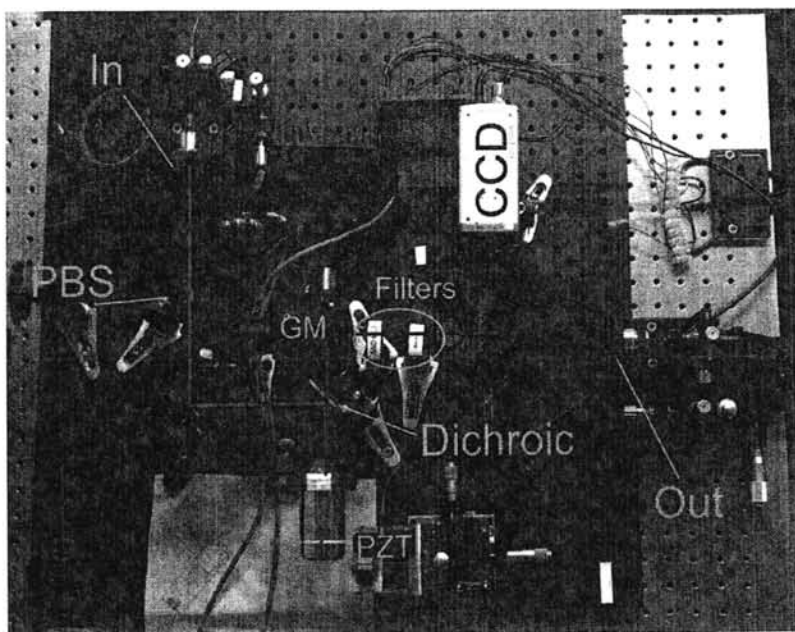


图 3.9 共聚焦成像装置的实验光路图。泵浦光由 In 端输入、荧光由 Out 端输出。PBS 偏振分束器，GM 压电振镜。

SPCM 上实现光子探测，或者连接到谱仪上实现光谱探测，亦或连接到其他仪器上进行分析。当连接到单光子计数模块 SPCM 上时，利用计算机同步控制 PZT 扫描和对 SPCM 进行计数采集便可实现共聚焦扫描成像。

3.3.1 扫描成像实现

扫描、数据采集过程由电脑 (PC) 和数据采集卡 (DAQ) 控制实现。数据采集卡采用 NI 公司 X 系列采集卡 PCIe6351，内部有四个 32 位计数器资源，使用 Labview 可以配置每个计数器。为了完成扫描数据的同步采集，使用了两个计数器资源：一个计数器 C1 配置为边缘输入类型，实现对 SPCM 信号的计数；另一路计数器 C0 配置为输出类型，输出周期控制信号，用作平移台的扫描同步信号和 C1 计数器的采样时钟、门控信号 (Gate)。

纳米平移台每移动一步，计数器 C1 同步采集一个计数值，完成一个像素的记录，这是一个最基本的动作，我们称之为一个扫描-采样周期，如图 3.10 (a)。通过循环执行扫描-采样周期，获得图像上所有像素的光子计数，就可以获得了一副扫描图像。只需要将一个扫描-采样周期的时序关系配置好，就可以保证整幅图像的扫描与记录的同步。我们使用硬件时序，即 C0 计数器的输出信号，作为同步时钟和采样时钟。完成一个扫描-采样周期的具体过程如下：

1. C0 输出的控制信号从低电平变为高电平，对应 C1-C3 的 Gate 变为高电平，三个计数器开始计数。

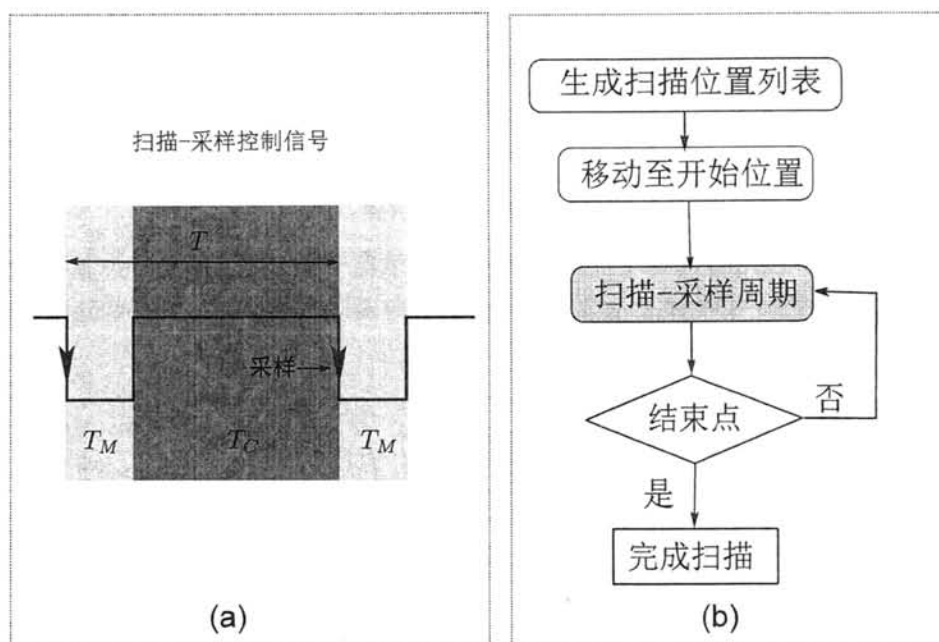


图 3.10 扫描成像控制过程。(a) 一个扫描-采样周期，由移动时间 T_M 和计数时间 T_C 构成。扫描-采样控制信号为 TTL 电平，由 DAQ 的 C0 计数器输出实现，作为采样信号、计数门控信号和扫描同步信号。(b) 循环扫描-采样周期获得扫描图像。

2. 经过一定计数时间 T_C 后，控制信号从高电平跳到低电平，该下跳沿触发 C1-C3 采集 (读取) 计数值，同时触发共聚焦扫描，往下一个位置移动。此外由于 C1-C3 的 Gate 变为低电平，计数器停止计数。
3. 经过时间 T_M 后，控制信号又从低电平变到高电平 (估计平移台已经移动到下一个位置)，开始下一个扫描-采样周期。

获取一幅扫描图像的过程如图 3.10(b)，进行图像扫描前，需要预定义位置列表。启动图像扫描任务，开始循环扫描-采样周期，在每个扫描-采样周期中读取列表下个位置并进行移动，当移动至列表末尾，完成扫描任务。这样只需要定义位置列表的结构，就可以实现任意方式的扫描。对于平面成像，我们只需要二维扫描，因此扫描列表的结构只是一个简单的二维矩阵。扫描过程数据采集完全由硬件控制实现，因此可以获得较高的扫描速度。实际上限制扫描速度的主要因素不是数据采集速度，而是平移台的移动速度。当扫描-采样周期时间比较短，即扫描很快时，平移台在每一行扫描上基本匀速运动，此时 T_M 可以设置的很小，以保证足够的计数时间 T_C 。

3.3.2 系统探测效率

整套系统的探测效率主要由以下几个方面限制：物镜收集效率 η_{col} ，光路损耗 $(1-\eta_{col})$ ，探测器探测效率 η_{det} ，所以最终探测效率为：

$$\eta_{total} = \eta_{col} \cdot \eta_{loss} \cdot \eta_{det}$$

NV 色心在金刚石向各个方向发光均匀*，但是只有透过金刚石并且在物镜数值孔径内的光才被收集，对该立体角内的透射率进行积分可以获得收集效率

η_{col} ：

$$\begin{aligned} \eta_{col} &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_c} T(\theta) \sin \theta d\theta d\phi / \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_0} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\theta_c} T(\theta) \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (3.3)$$

其中 $\theta_c = \arcsin(NA/n_d)$ ，为金刚石表面全反射角， NA 为物镜数值孔径， n_d 为金刚石折射率。 $T(\theta)$ 表示金刚石透射率。对于低折射率的物质 $T(\theta)$ 可以近似为 1，此时可以简单得到 $\eta_{col} = (1 - \cos \theta_c)/2$ 。然而金刚石高折射率使反射率比较大， $T(\theta)$ 不能将透射率近似为 1，需用 Fresnel 公式计算：

$$T(\theta) = 1 - \frac{1}{2} (R_s(\theta) + R_p(\theta)) \quad (3.4)$$

从电磁理论理解，可以认为两种介质的阻抗不同导致电磁波反射，故能量反射率为，

$$R_{s/p} = \left| \frac{Z_{d_{s/p}} - Z_{0_{s/p}}}{Z_{d_{s/p}} + Z_{0_{s/p}}} \right|^2 \quad (3.5)$$

Z_{d_s} 、 Z_{0_s} 分别表示 s 偏振在金刚石和空气中的阻抗； Z_{d_p} 、 Z_{0_p} 分别表示 p 偏振在金刚石和空气中的阻抗。由 Fresnel 公式可知：

$$\begin{aligned} Z_{d_s}(\theta) &= n_d \cos \theta \\ Z_{0_s}(\theta) &= n_0 \cos \theta_0 = n_0 \sqrt{1 - \left(\frac{n_d}{n_0} \sin \theta \right)^2} \\ Z_{d_p}(\theta) &= n_d \cos \theta_0 = n_d \sqrt{1 - \left(\frac{n_d}{n_0} \sin \theta \right)^2} \\ Z_{0_p}(\theta) &= n_0 \cos \theta \end{aligned} \quad (3.6)$$

*这里没有考虑金刚石表面对 NV 色心的影响或者只是考虑 NV 色心离金刚石表面比较远的情形。如果 NV 离金刚石表面比较近（在波长范围内），NV 的荧光会受到表面的影响而出现方向性差别，并且辐射速率也会受到影响。

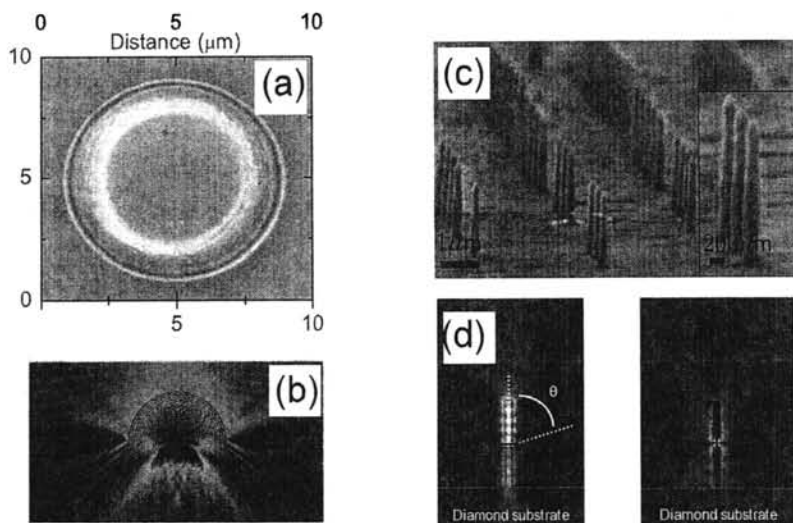


图 3.11 金刚石表面加工光学结构提高荧光收集效率。(a) 聚焦离子束工艺 (FIB) 制备的微米尺度的半球型 SIL 结构, (b) 模拟的 SIL 结构光场分布, 来自文献 [155]。(c) 金刚石工纳米线结构, 纳米线的直径 200 nm, 高度为 2 μm 。当 NV 色心位于纳米线中间时, 不同的偶极方向模拟的光场如 (d), 当偶极方向垂直于纳米线时可以高效的耦合到空间中, 来自文献 [156]。

将式 3.5, 3.6 带入式 3.4, 数值积分式 3.3 可得对应物镜的收集效率。实验使用 $NA = 0.9$ 的干镜 ($n_0 = 1.00$), 对应收集效率为 $\eta_{col} = 3.0\%$ 。

光路损耗包含光学元件透射损耗和共焦收集损耗。光学元件的透射率如下: 物镜 90%, 双色片 95%, 滤波片 95%, 聚焦透镜 95%。使用单模光纤作空间滤波小孔时耦合效率大约 50%。

单光子探测器在可见光波段使用硅雪崩二极管 (APD), 在 650 nm 附近可以获得最佳的探测效率, 实验使用 SPCM 的 APD 此波段的探测效率可以达到 70%。

结合上述计算和实验仪器的参数, 可得系统总的探测效率为:

$$\eta_{total} = 0.8\% \quad (3.7)$$

通过计算可以发现影响探测效率的关键因素是物镜的收集效率: 因为受到金刚石全反射的限制, 只能收集立体角内很小的一部分。增大物镜的数值孔径可以有效的提高收集效率, 例如, 可以使用数值孔径比较大的油镜: $NA = 1.4$, 油折射率 $n_0 = 1.515$, 对应收集效率为 8.6%。另外, 可以在金刚石上直接加工光学结构提高收集效率: 例如直接将金刚石加工成半球形的固态浸没透镜 (Solid Immersion Lens, SIL)[155, 157], 位于球心的 NV 色心荧光光线都会垂直于球面透射, 相当将收集干物镜的数值孔径提高 2.4 倍, 因此收集效率可以提高一个

数量级；也在金刚石表面加工如图 3.11 的金刚石纳米线结构 [156]，纳米线直径大约 200 nm，由于尺寸在波长范围，荧光模场分布在空气中，导致有效折射率降低，因此荧光可以有有效的辐射到自由空间，但是因为有效折射率降低，荧光自发辐射速率降低，即 NV 色心荧光寿命变长。还有其它方法提高收集效率，例如，NV 色心与光子晶体光纤或者光纤锥耦合 [158, 159]，从金刚石侧面收集 NV 色心的荧光 [160]。

3.4 单个 NV 色心探测

3.4.1 HBT 测量装置

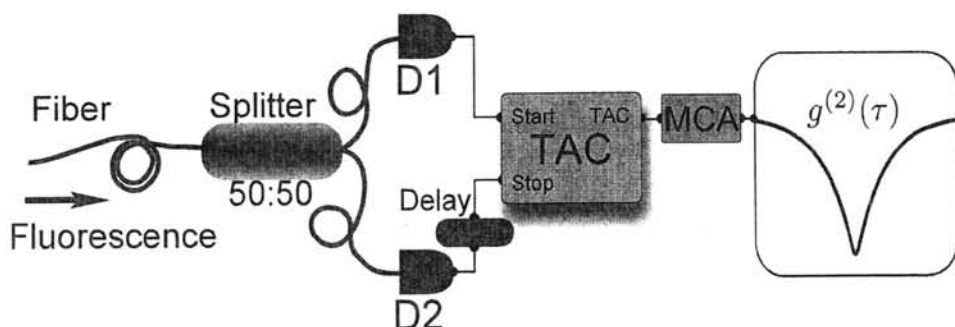


图 3.12 HBT 测量装置。使用光纤分束器 BS 均分共聚焦模块收集的荧光，两路荧光分别通入探测器 D1、D2，两探测器产生的信号接到由 TAC 和 MCA 组成的符合装置上，完成 HBT 测量。TAC：时幅转换器，MCA：多道分析仪，Delay：电延时器。

通过 HBT 实验测量反聚束效应是判断发光体是否为单光子源的常用方法。使用激光共聚焦装置可以获得 NV 色心的荧光，下一步需要通过 HBT 实验验证荧光体是否为单个色心。2.4 节中已经介绍光子相关测量的基本原理，在这里介绍我们实验中的硬件配置：如图 3.12，光纤分束器连接到激光共聚焦装置上，将收集到的 NV 色心荧光分束；计时器 (Timer) 为时间-幅度转换器 (Time Amplitude Converter, TAC)，并结合多道分析仪 (Multi Channel Analyzer, MCA) 完成直方图统计。D2 后 Delay 为电延时器，其作用是将关联函数平移，将 $\tau = 0$ 点移到直方图的中间，从而可以观察关联函数上 $\tau < 0$ 区域。

严格来说，通过 HBT 实验获得的曲线为延时函数 $C(\tau)$ 的曲线，而不是二阶关联函数 $G^{(2)}(\tau)$ 。但是由于系统的探测效率很低，由 2.6 节分析，可以认为

$$G^{(2)}(\tau) \cong C(\tau)$$

即可以将 HBT 实验测量曲线看作二阶关联函数。如果 D1、D2 计数率分别为 n_1 、 n_2 ，统计直方图统计间隔为 t_{bin} (TAC 量程除以 MCA 通道数)，那么随机符合计数率为 $n_1 \cdot n_2 \cdot t_{bin}$ 。如果经过积分时间 T_{int} 获得关联曲线 $G^{(2)}(\tau)$ ，则归一化的二阶关联函数为

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{n_1 \cdot n_2 \cdot t_{bin} \cdot T_{int}} \quad (3.8)$$

3.4.2 单个 NV 色心探测

图 3.13 (a) 是块状金刚石中 NV 色心的荧光共聚焦成像图。由于金刚石为高纯样品，NV 色心分布比较稀疏，在 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 区域可以测到数个亮斑。虚线圆圈内标记的亮斑，其 HBT 实验测量的关联函数如图 3.13 (b)， $g^{(2)}(0) = 0.16$ 小于 0.5，证明这些亮点只含有单个 NV 色心。注意图 3.13 (a) 探测的荧光计数率为单个计数器的计数，由于分束器的分束作用，导致计数率减半。

如果是理想的二能级系统， $g^{(2)}(\tau)$ 应该具有 $1 - e^{-\tau/\tau_0}$ 的形式。而测得的 $g^{(2)}(\tau)$ 在某些区域大于 1，这也证明 NV 色心能级不是简单的二能级。按照式 3.1 模型可以很好的解释 $g^{(2)}(\tau)$ 的函数形式。从延时函数 $C(\tau)$ 的角度容易理解：探测到第一个光子，说明 NV 色心能级跃迁到基态，所以初始条件 $\rho_1(0) = 1$ ， $\rho_2(0) = \rho_3(0) = 0$ ；能级演化 τ 时间辐射第二个光子的概率密度就是延时事件发生的概率密度，而辐射光子的概率密度与激发态粒子数分布成正比，所以激发态粒子数分布 $\rho_2(\tau)$ 就对应 $C(\tau)$ 。探测效率比较低时 $g^{(2)}(\tau)$ 和 $C(\tau)$ 有类似形式，所以 $g^{(2)}(\tau)$ 对应激发态粒子数演化。将初始条件带入式 3.1，求解 $\rho_2(\tau)$ ，可以获得归一化形式：

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c_2 e^{-\tau/\tau_2} + c_3 e^{-\tau/\tau_3} \quad (3.9)$$

以上寿命 τ_2 、 τ_3 和系数 c_2 、 c_3 如下：

$$\tau_{2,3} = 2 / (A \pm \sqrt{A^2 - 4B})$$

$$c_2 = \frac{1 - \tau_2 k_{32}}{k_{32}(\tau_2 - \tau_3)}, \quad c_3 = -1 - c_2$$

其中 $A = k_{12} + k_{21} + k_{32} + k_{23}$ ， $B = k_{12}k_{23} + k_{12}k_{32} + k_{21}k_{32}$

图 3.14 为实验测得的单个 NV 色心的荧光计数率与泵浦光强的关系。在没有 NV 色心的区域，可测得噪音 (红色圆点) 与泵浦功率呈现线性关系 (蓝色虚线)： $n_{noise}(P) = \alpha_s \cdot P$ ，其中 $\alpha_s = 1.5 \text{ K counts/s/mW}$ 。考虑上述噪音的影响，荧光计数率与泵浦光强具有以下形式：

$$n_{total}(P) = n_0 \frac{P}{P + P_{sat}} + \alpha_s \cdot P \quad (3.10)$$

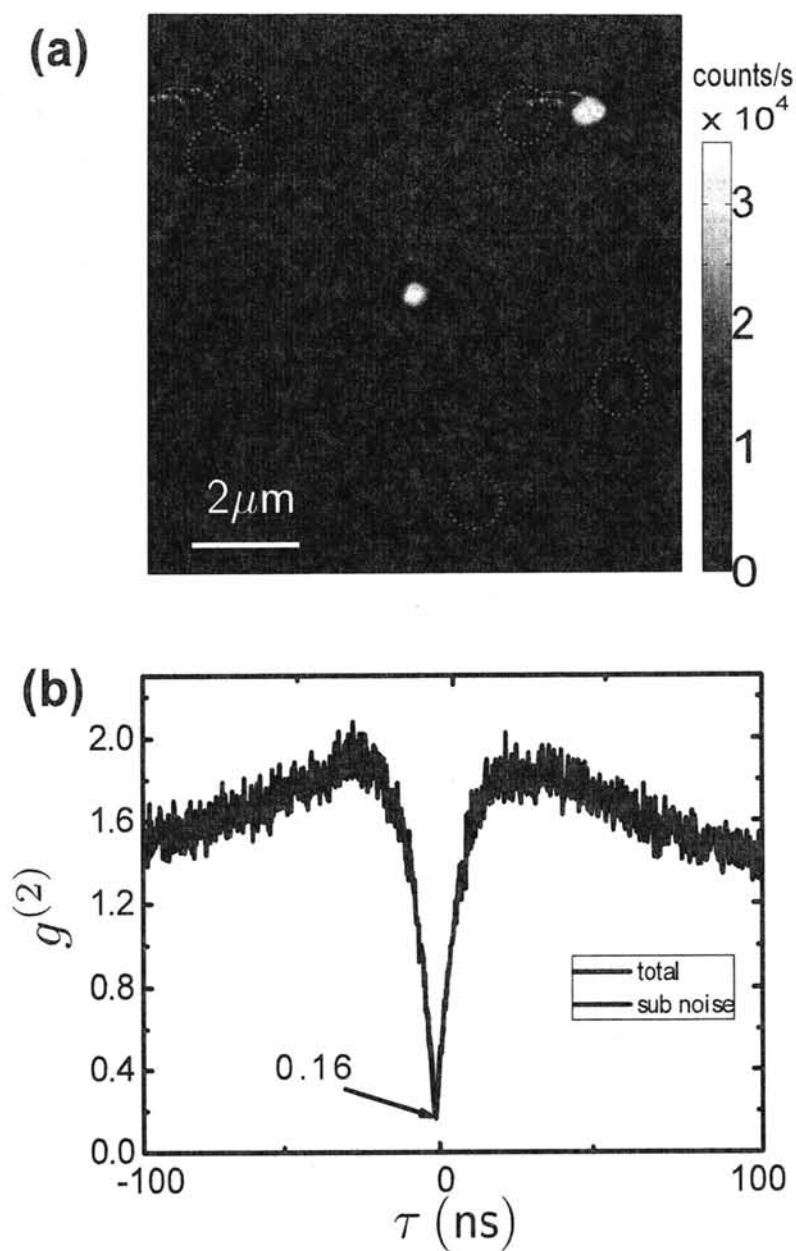


图 3.13 单个 NV 色心共聚焦成像图。(a) 成像区域为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ，扫描步长为 100nm ，虚线圆圈标记的亮点只含有单个 NV 色心，对这些点测量的 HBT 关联曲线如图 (b)， $g^{(2)}(0) = 0.16 < 0.5$ 。

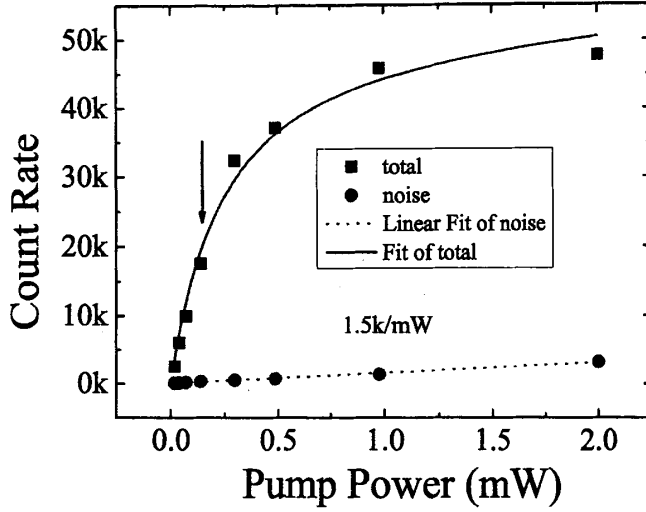


图 3.14 单个 NV 色心泵浦-荧光曲线。虚线为金刚石背景噪音，大小与泵浦功率成正比，约 1.5 K counts/s/mW，实线为拟合曲线，包含噪音。饱和泵浦功率为 240 μ W，此时信噪比可以达到 60 : 1。

其中 n_0 表示 NV 色心的饱和计数率， P_{sat} 表征饱和功率。使用式 3.10 拟合数据，可以获得饱和计数率 $n_0 = 45$ K/s，饱和功率 $P_{sat} = 240$ μ W。另外，可以发现共聚焦系统收集的荧光具有较大的信噪比：当使用 240 μ W 功率泵浦时，可以获得 60:1 的信噪比。

3.5 激光共聚焦装置分辨率

在物镜焦平面上，泵浦光聚焦光斑大小决定了激光共聚焦显微镜的分辨率。532 nm 泵浦光经过 $NA = 0.9$ 的物镜后，可以获得的最小光斑由衍射极限决定，光斑半径为

$$a = \frac{0.61\lambda}{NA} = 361 \text{ nm}$$

所以我们装置分辨率的极限为 361 nm。在实验上，由于物镜和泵浦光束模式存在一定缺陷，获得的聚焦光斑偏大，因此实际分辨率达不到理论值。

NV 色心尺寸远小于波长，因此使用单个 NV 色心，我们可以测试装置的实际分辨率。控制光斑在单个 NV 色心附近区域扫描，如图 3.15 插图，分辨沿着 X、Y、Z 三个轴对 NV 色心做三次扫描，可以获得光强与位置的扫描曲线。图 3.15 对 X 轴的扫描数据进行高斯拟合，可获得曲线包络的半峰宽 (FWHM) 为 400 nm，即 X 轴分辨率为 400 nm。同样的处理 Y、Z 轴扫描数据，得到对应分辨率为 400 nm 和 940 nm。

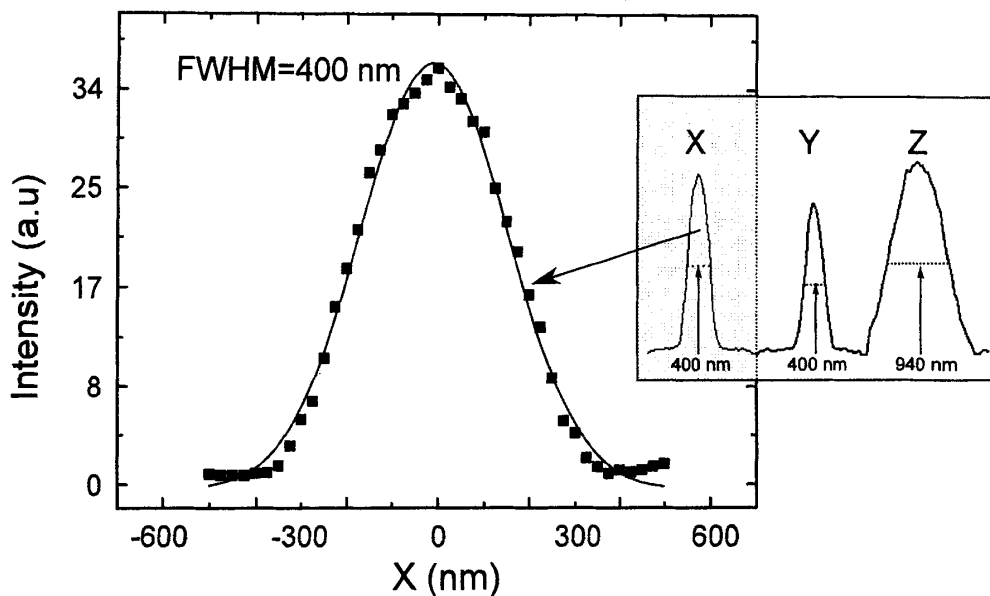


图 3.15 激光共聚焦装置的分辨率。扫描单个 NV 色心获得数据，对数据拟合得分辨率。X、Y、Z 轴分辨率分别为 400 nm、400 nm、940 nm。

3.6 本章小结

总结了 NV 色心了一些基本性质，并分析了如何实现单个 NV 色心的探测。根据探测单个 NV 色心的要求搭建了一套激光共聚焦装置，成功实现了单个 NV 色心的探测和成像。搭建的共聚焦装置可以获得比较高的信噪比，其横向分辨率可以达到 400 nm，基本达到了衍射极限。这些工作为后续基于 NV 色心单光子源量子成像的研究奠定了实验基础。

第4章 NV 色心的制备

由于金刚石独特的性质，基于金刚石的微纳光学结构的研究已经成为一个国际上研究的热点 [161]。例如利用微环光学谐振腔 Purcell 效应，可以有效地增强 NV 色心零声子线 [162]，使单光子源的单色性更强，更有利于 NV 色心量子信息的研究。另一方面由于 NV 色心是可以人工制备的，结合微加工工艺可以可控地制备 NV 色心，使 NV 色心与一些微纳光学结构集成 [162]。例如使用金刚石 nanowire 结构 [163]，可以有效的减少块状金刚石表面的全反射效应，从而提高 NV 色心的荧光的收集效率；利用微纳金属结构的表面等离子体（SPP）局域效应，可以增强 NV 色心的荧光发射 [163]。此外集成 NV 色心微纳光学结构还可以进一步与电、磁结构进一步集成，形成具有一定功能的器件。图 4.1 (d) 是集成单个色心和核磁共振天线的 SIL 结构 [134]，通过 SIL 结构可以有效增强在中心处 NV 色心荧光的收集效率（大约提高一个量级），同时周围的天线结构可以使微波与色心有效的耦合，实现量子态的操纵。有效、可控的制备单个 NV 色心是实现微纳光学量子器件的重要一步。

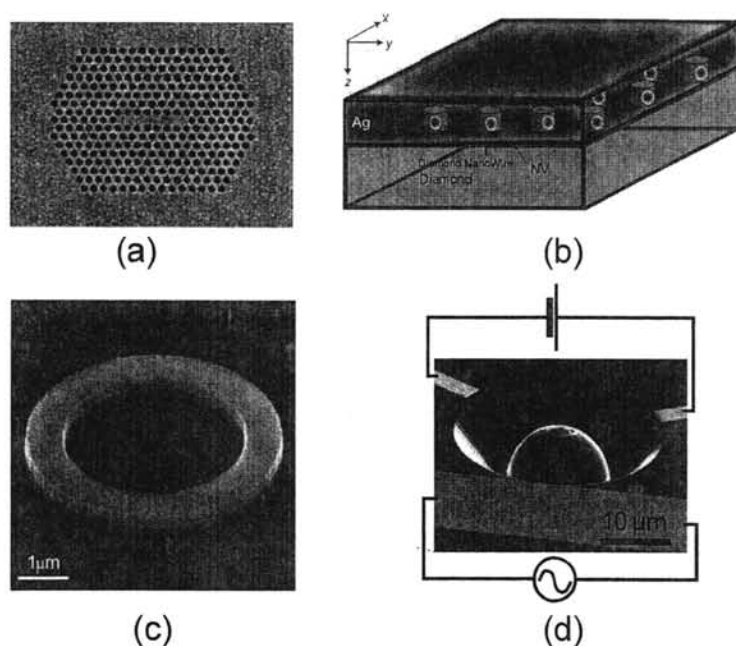


图 4.1 NV 色心集成的金刚石微纳光学结构。(a) 光子晶体 [164]，(b) 镀银的金刚石纳米线 [163]，(c) 金刚石单晶微环腔 [162]，(d) 与电极集成的 SIL [134]。

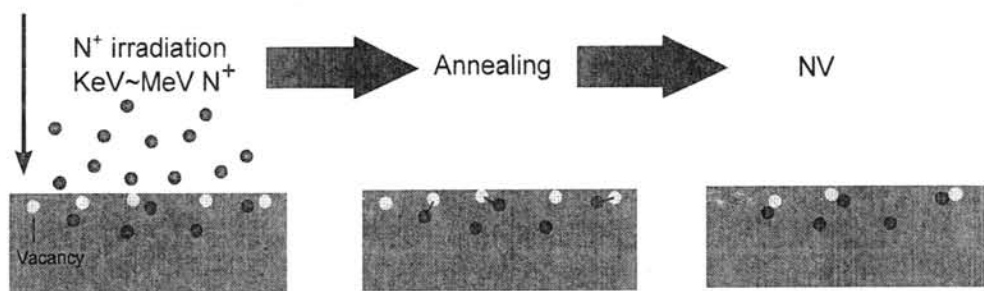


图 4.2 NV 色心制备流程：离子注入 → 高温退火 → 化学清洗

4.1 离子注入制备 NV 色心原理

制备 NV 色心的过程可以理解为向金刚石中掺杂的过程 [165, 166]。使用化学气相沉积 (CVD) 制备单晶金刚石时，在生长过程中可以掺入一定量的氮杂质，获得 NV 色心 [167–169]。CVD 方法形成的 NV 色心在金刚石中的分布是随机的，即 NV 色心的位置是不可控的，所以我们主要讨论通过高能离子注入掺氮的方法。氮离子注入制备 NV 色心过程如图 4.2：

1. 高能 N 离子辐照高纯金刚石，氮离子注入金刚石并产生空穴。由于空穴在注入过程中随机差生，尽管存在空穴和氮杂质，但是二者相邻形成 NV 色心的概率很低。
2. 高温高真空退火。高温退火使空穴移动，在此过程中氮有一定几率捕获空穴，形成稳定的色心结构。由于高温有氧条件下金刚石表面会石墨化，为了尽可能降低石墨化影响需要很好的真空条件。
3. 清洗。退火后过程中，金刚石表面会产生石墨化，形成石墨基团。石墨基团会影响金刚石的透光效果，可以使用强酸清洗退火后的金刚石，除去这些石墨基团和无定形碳。

4.2 参数选择

影响最后形成色 NV 色心的数量和性能的参数主要在前两步，包括：离子注入能量、注入剂量、制备形成的 NV、退火温度、退火时间。我们需要研究不同参数对形成 NV 色心影响，才可以确定合适的参数来制备性能较好的单色心。

离子注入能量与氮在金刚石中的分布可以使用 SRIM 模拟 [170]。图 4.3 模拟了不同能量氮离子注入金刚石的深度分布，可见随着注入能量增大，氮注入更深的同时散射分布也更大。横向、纵向散射分布的大小决定了注入离子定位

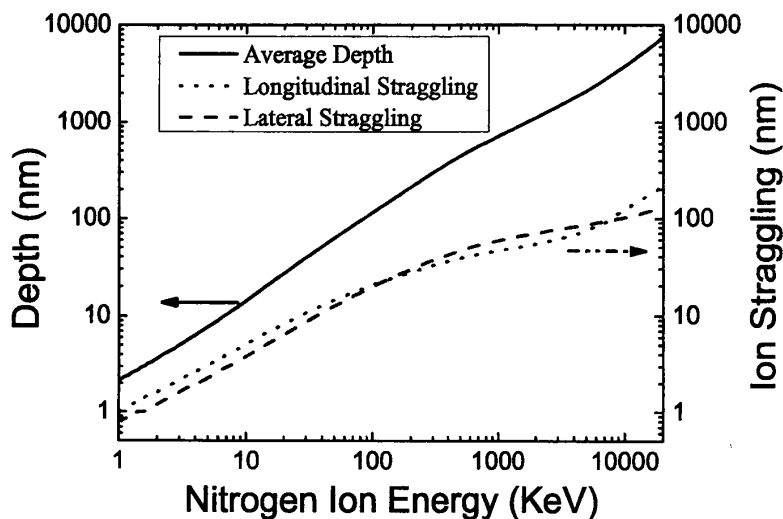


图 4.3 离子注入能量与注入深度模拟。实线为注入氮平均深度，虚线和点线为横向散射分布和纵向散射分布。

的精度，当注入能量为 10 MeV 时散射分布可以到 100 nm，而集成 NV 色心的光子器件需要的定位精度远小于光学波长，使 NV 色心恰好处于最大光学模场处，此精度往往不能满足此要求。

离子注入能量还影响空穴的数目，空穴数目进一步会影响到 NV 色心的生成效率。图 4.4 显示了不同能量下单个氮离子打出的空穴数目和实验测得的 NV 色心生成效率的关系，来自文献 [171]。可见生成效率与空穴的数量相关，这容易理解：因为空穴密度增加会导致氮捕获空穴的几率变大。此外，还可以发现 NV 色心的生成效率不高，尤其是在低能注入时 (小于 5 KeV)，生成效率不足 1%，剩余 99% 以上的氮作为杂质与 NV 色心一同存在于金刚石中。如果 NV 色心的生成效率很低，就需要提高氮浓度获得一定数 NV 量色心，从而导致氮杂质浓度升高。

利用 NV 色心电子自旋态处理量子信息时，我们需要长的相干时间保证足够多的操作次数，而 NV 色心与周围环境耦合导致自旋退相干，较多的杂质就会加快退相干，这就要求注入的氮离子要尽可能的少，并且形成 NV 色心的效率要高。增加 NV 周围空穴密度可以进一步提高 NV 色心的生成效率，当然这个过程也不能引入其他杂质。注入氮后再注入碳离子可以获得更多的空穴，只要控制注入碳离子剂量小于金刚石非晶化剂量，退火后注入的碳和金刚石原有的碳一样形成金刚石，不会带来杂质的影响。[172] 中利用该方法获提高了 50% 生成效率，使小于 100 KeV 的离子注入的生成效率提高了一个量级。另外，还可以使用注入电子的方法增加空穴密度。使用电子束辐照后，NV 的生成效率和

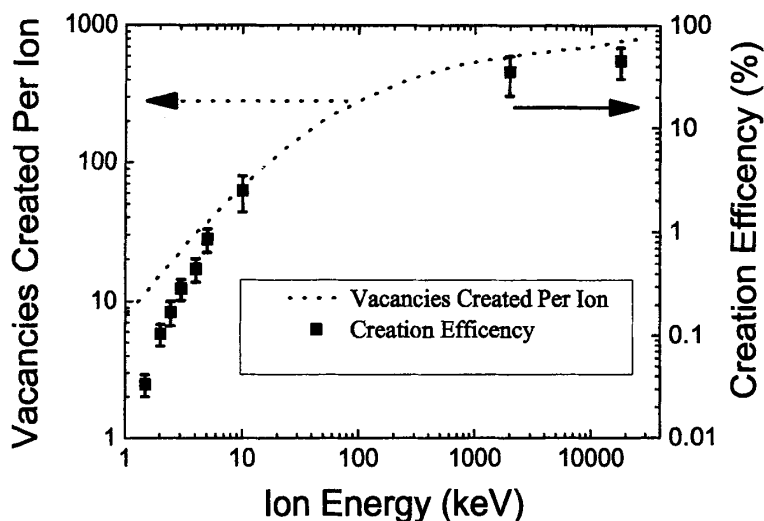


图 4.4 氮离子注入能量与单离子制备空穴数目和 NV 色心生成效率关系。虚线为平均每个氮离子制备的空穴数目，通过模拟获得；数据点为实验测的 NV 生成效率 [171]，10 KeV 时生成效率约 2%。

发光性能都有一定改善 [173]。

虽然高能氮离子注入 (MeV 量级) 具有较高的生成效率，但是金刚石中氮的散射分布会比较大，这不利于 NV 色心精确定位制备，然而过低的能量效率又太低。当离子能量处于 10 KeV ~ 100 KeV 时，即可以保证一定效率，也可以保证定位精度，这个区间内的能量与注入深度的关系如图 4.5，后面实验的注入能量都在这个范围。

注入剂量和离子能量共同决定形成 NV 的多少。在确定离子能量的前提下，可以通过高剂量注入获得高浓度的 NV 色心，但是过高的剂量会破坏金刚石的晶格结构，注入层退火不能恢复金刚石结构而石墨化。在制备单个色心时需要很低剂量注入，这时可以根据离子注入的能量和 NV 色心的生成效率估算所需要的计量。

由碳单质相变图 3.1 (d) 可见，在真空或者惰性气氛中，当加热至某一高温时，金刚石会发生向石墨的转变，即石墨化现象。1500°C 时候能检验出表面开始石墨化，随着温度的升高，石墨化速度加快，并且在 1700°C 左右开始整个晶体迅速石墨化。在 2100°C 时，一颗 0.1 克拉 (1 克拉 = 0.2 克) 的八面体钻石在 3 分钟内全部化为灰烬。如果存在少量氧气时，石墨化在较低温度下就开始了。由于氧化和石墨化作用，过低的真空度会不仅使金刚石表面变得粗糙，更糟糕的是会把含氮和空穴金刚石层去掉，尤其在离子能量小于 100 KeV 注入时氮只在表面以下几十纳米处。所以退火过程需要很高的真空度，一般需要小

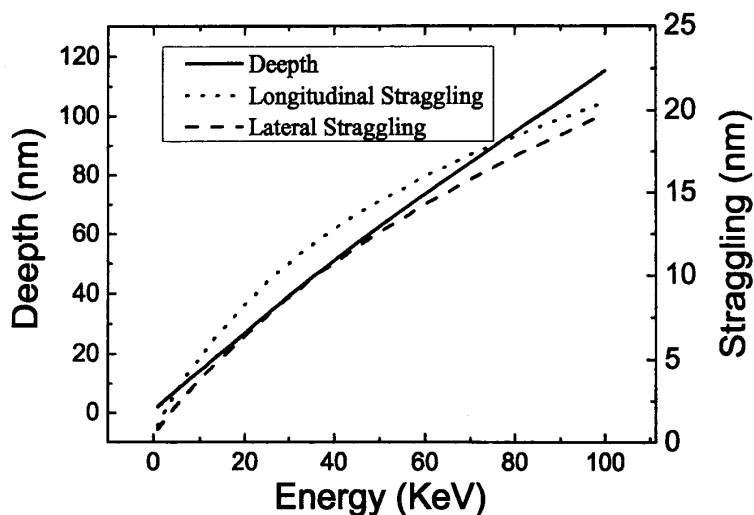


图 4.5 低能氮离子注入能量与离子深度、横向分布、纵向分布关系。

于 10^{-3} Pa。金刚石中空穴在大于 600°C 后才开始移动，为了有效的移动空穴退火温度一般会高一些。空穴移动的过程是缓慢的过程，因此需要慢速退火确保氮捕获空穴，退火时间一般需要 2 小时。

4.3 高剂量注入

首先我们研究高剂量注入下制备 NV 色心的情况，一方面选择高剂量注入可以比较容易测得 NV 色心，另一方面由于技术机限制，离子注入机最低注入剂量有限*。制备步骤如下：

1. 使用 Element6 的高纯单晶金刚石，氮杂质浓度小于 5 ppb。用胶带掩盖金刚石表面一般区域，作为掩模，方便对比。
2. 注入能量为 20 KeV 的 N^+ 离子，剂量为 10^{16} cm^{-2} 。
3. 除去掩模胶带，并清洗样品、除去残胶。在 10^{-5} Pa 高真空 800°C 环境下退火 2 小时。
4. 将样品放入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 比例为 1:1:1 的混合溶液中，加热至 200°C ，清洗半小时。

共聚焦扫描图如图 4.6(a)，显示掩模边缘附近 $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 荧光成像图，没有覆盖掩模的 Unmasked 区域在注入氮后可以探测到很强的荧光，荧光计数可以达

*合肥等离子体研究所中科院离子束生物工程重点实验室注入机，最低剂量 $10^{13} \text{ cm}^{-1}/\text{s}$

到 $4 \times 10^5 \text{ counts/s}$, 而被掩模覆盖的 Masked 区域探测不到荧光。通过测试荧光光谱, 我们可以进一步确认获得色心种类。图 4.6(b) 显示了图 4.6(a) 中 A, B 两点处的荧光光谱。在无氮注入的 A 处 (None implanting) 测不到荧光包络, 而在注入区域 B 处 (Implanting area) 可以测到 NV^- 的荧光信号, 并且 637 nm 处的零声子线清晰可见。其中 573 nm 处的谱线对应为金刚石在 532 nm 激发时的 Raman 荧光 [174, 175]。

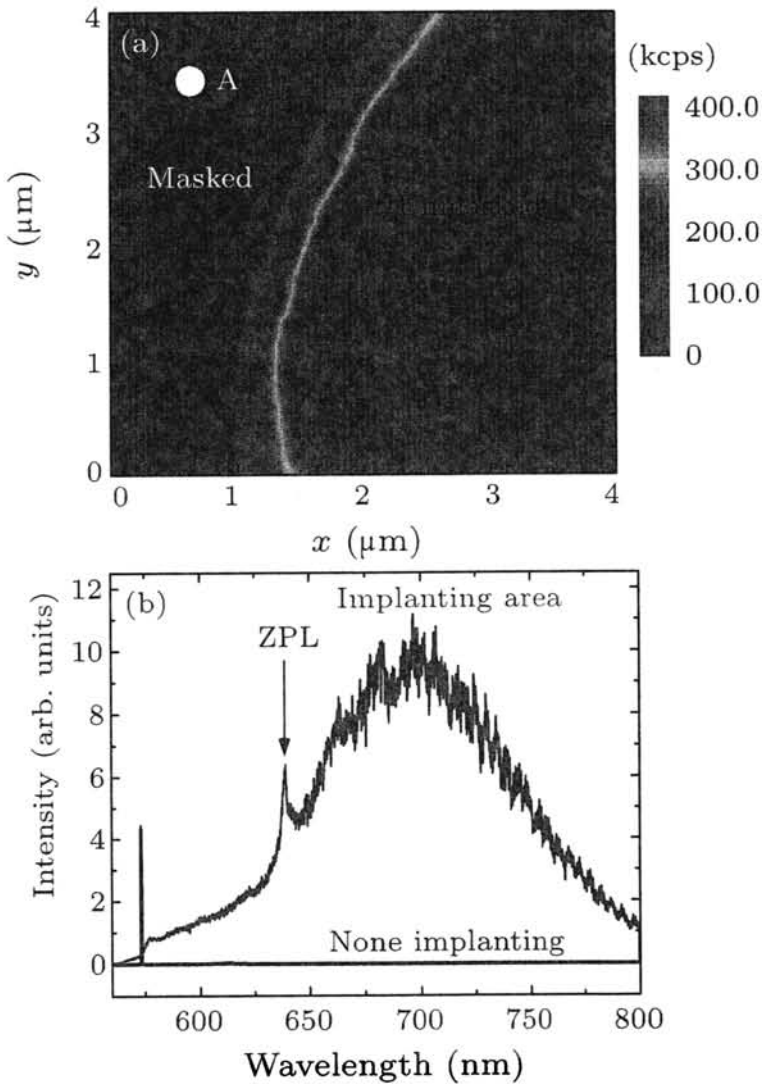


图 4.6 高剂量注入样品共聚焦成像和荧光光谱。(a) 中 Masked 区域没有注入氮, Unmasked 区域注入氮可测到比较强的荧光。(b) 对应 (a) 上 A, B 两点的 spectra。

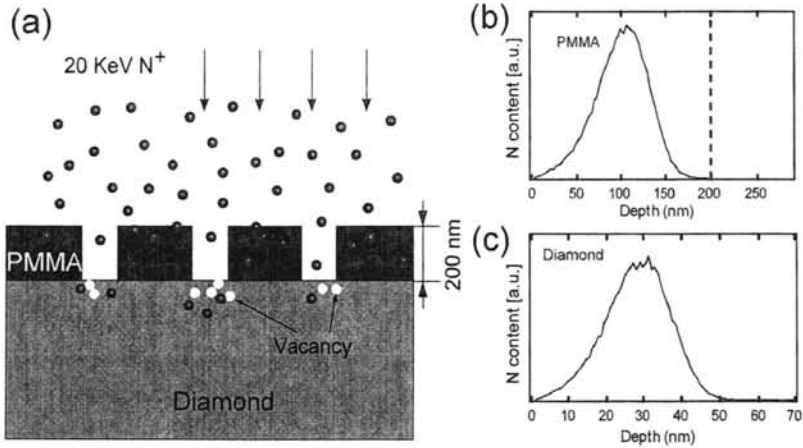


图 4.7 通过掩模定点注入氮离子制备 NV 色心。(a) EBL 制备 PMMA 掩模后, 被电子束曝光的区域无 PMMA 阻挡可以注入氮。(b) 20 KeV 氮离子注 PMMA 后氮在 PMMA 中的深度分布, PMMA 掩模的厚度需要大于 200 nm 才能有效的阻挡氮离子。(c) 20 KeV 氮离子注金刚石后氮在金刚石中的深度分布。

4.4 电子束曝光掩模注入

一种好的制备 NV 色心的方法不仅要求色心的生成效率高, 还需要有一定的可控性, 其中位置的可控性是十分重要的。例如通过光子晶体增强 NV 色心的发光, 当将 NV 在光子晶体光学模场的最大值处时有最佳效果, 这就需要控制精度到几十纳米的量级。可以直接使用聚焦离子束定点注入氮, 但是由于低能离子的空间电荷排斥效应导致离子聚焦精度有限。高能氮离子聚焦更好并且可以获得较高的 NV 色心生成效率 [176], 但是较强的离子散射分布也使氮离子定位不准确。从图 4.3 中可见, 当注入氮离子能量到达 10 MeV 时, 横向或者纵向散射分布可以达到 100 nm。电子束曝光 (Electron Beam Lithography, EBL) 工艺的加工精度可以到纳米量级, 如果使用 EBL 制备掩模然后再注入氮离子, 如图 4.7(a) 所示掩模会阻挡氮离子, 这样没有掩模的区域才被注入氮。当然掩模需要足够厚才能保证氮离子不会穿透掩模。图 4.7(b) 模拟了 20 KeV 氮离子注入 PMMA 掩模后*, 氮在 PMMA 中深度的分布, 可见最大穿透距离不会超过 200 nm, 所以使用不小于 200 nm 的 PMMA 就可以满足 20 KeV 氮离子注入的掩模要求。20 KeV 条件下注入区域氮离子在金刚石中的深度分布如图 4.7(c), 主要集中在表面以下 30 ± 20 nm 区域, 20 nm 的精度已经与 EBL 的精度相当, 此是氮离子的散射分布已经不是限制定位精度的主要因素。

*使用 SIRM 模拟

4.4.1 电子束曝光简介

电子束曝光 (Electron Beam Lithography, EBL) 技术是利用电子和电致抗蚀剂 (光刻胶) 来进行曝光和显影的为加工工艺。由于电子束的能量比较高*, 由德布罗意关系, 其波长很短, 可以获得纳米尺度的加工精度。电子束曝光系统的分类方法很多, 按照曝光方式划分, 电子束曝光系统主要分为两种: 扫描式电子束曝光系统和投影式电子束曝光系统。扫描式电子束光刻是上世纪 60 年代从扫描电子显微镜技术基础上发展起来的一种高分辨率光刻技术, 目前应用已经比较成熟 [177]。扫描式电子束曝光不需要掩模板, 而是直接用聚焦的电子束对电致抗蚀剂进行扫描曝光, 通过控制扫描行为获得任意平面图形。由于电子束的直径可以控制到纳米量级, 此方法也有很高的分辨率, 结合其不需要掩模获得任意图案的灵活性, 在涉及微纳加工的研究领域已经成为一个基本工具, 在纳米器件加工、掩模制造、新器件新结构加工中扮演举足轻重的角色。

与传统的光刻工艺类似, 电子束曝光曝光的工艺流程如图 4.8:

1. 匀胶。电致抗蚀剂 (光刻胶) 可以通过旋涂的方法在样品表面形成一层薄膜。用于电子束曝光的光刻胶也有正胶、负胶之分, 例如 PMMA、HSQ。通过控制胶的浓度以及旋涂的转速可以控制胶的膜厚, 由于胶过厚会影响后续工艺的精度, 因此胶的厚度一般在几十纳米到几百纳米之间。匀胶后一般需要烘胶去除胶中的有机溶剂使胶固化。
2. 扫描电子束曝光。通过电子透镜可以将电子束聚到几十纳米量级, 电子束导致光刻胶曝光区域化学性质发生变化。通过控制电子束的偏转和样品台位置可以使电子束在光刻胶上的扫描, 控制扫描的路径即可将平面图形写到光刻胶上。
3. 显影。显影是将曝光后光刻胶上的图形凸现的过程, 光刻胶在曝光过程中化学性质发生了变化, 只有发生变化 (或者为发生变化)[†]的光刻胶可以溶解到显影液中, 剩余的部分就是我们需要的图形。

电子束曝光获得图形掩模后, 使用其他加工进一步处理, 例如通过刻蚀工艺将图案转移到其他材料层上、通过蒸金剥离获得电极, 最终形成我们所需的微纳器件。我们的主要目的是利用电子束曝光制备掩模, 用于选择氮离子注入的区域, 因此电子束曝光获得图形掩模后, 下一步工艺是氮离子注入。

4.4.2 电子束曝光制备 PMMA 掩模

Polymethyl methacrylate (PMMA) 是第一个被发现可以作为电子束曝光抗蚀剂的聚合物 [178], 具有是高分辨率、高对比度和低灵敏度特性。自 20 世纪 60

*一般在几十 KeV 量级

[†]显影后曝光区域被洗掉的胶为正胶, 相反显影后只留下曝光区域的胶为负胶

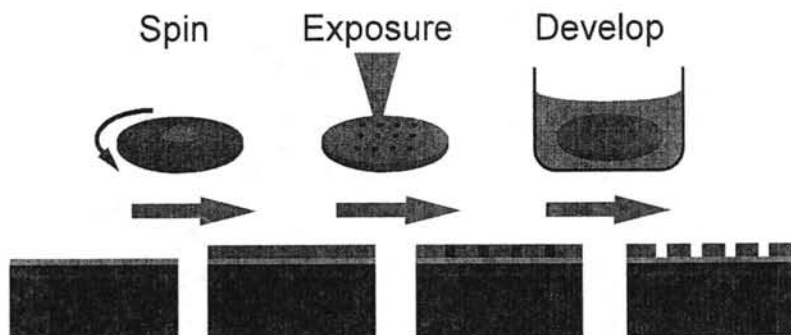


图 4.8 电子束曝光工艺流程

年代 PMMA 被首次用于电子束曝光以来，直到今天仍然是分辨率最高的电子束抗蚀剂，20 nm 以下的电子束曝光图形几乎都是通过 PMMA 实现的。PMMA 的正常曝光剂量为 $50 \sim 500 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，但在非常高的曝光剂量下 (10 倍于正常的曝光剂量) 会由正型抗蚀剂转为负型抗蚀剂。此外，PMMA 不但对电子束敏感，而且也对深紫外和 X 射线敏感，因此可以用来作为深紫外曝光或 X 射线曝光的抗蚀剂。

我们使用 EBL 工艺在 PMMA 光刻胶上制备纳米小孔，来实现 NV 色心定点制备。其中主要的技术问题有两点：1) 高纯金刚石是绝缘体，电子束曝光过程中会导致金刚石表面充电，电荷间的库伦排斥力会导致曝光精度变差；2) 选取合适曝光剂量，过高的曝光剂量会导致小孔变大，达不到我们所需要的精度，而过低的剂量会导致曝光不足显影后不能形成小孔，并且由于电子散射和近邻效应不同尺寸小孔所需剂量也不同。对于 1) 可以在 PMMA 表面镀一层很薄的金增强导电性，表面电荷就会有效的被导走，这与扫描电镜观察绝缘样品前进行的导电处理工艺相似。对于 2) 则需要设置不同电子束曝光剂量进行测试，并且不同尺寸小孔需要专门测试。

金属导电层是用电子束蒸发工艺 (E-beam) 在 PMMA 镀金获得，保证金属膜尽量薄并且平整连续。实验中使用金膜的厚度 10 nm，对电子的散射影响很小。完成电子束曝光后显影前需要将这层金除去，否则金的覆盖会影响 PMMA 显影效果。可以简单的使用湿法刻蚀除去这层金，典型的方法为碘、碘化钾、去离子的混合溶液 ($\text{I}_2 : \text{KI} : \text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1:4:10)，室温下刻蚀速率为 $1 \mu\text{m}/\text{s}$ 。

使用 PMMA 950 的 A4 胶在转速为 3000 转/分 条件下旋涂，烘胶后可以获得 200 nm 厚 PMMA 层，这样可以确保掩模能有效的阻挡 20 keV 氮离子。为了便于操作和测量，我们使用周期间距为 $5 \mu\text{m}$ 小孔点阵图案进行曝光，同时选了几种不同的小孔尺寸，并且每种小孔使用一系列不同电子束的曝光剂量，以确定不同尺寸的小孔所需要的最佳曝光剂量。

制备 PMMA 掩模后可以按照前面提到的氮离子注入的工艺获得色心。测量制备样品的荧光共聚焦成像可得知注入氮离子的情况，进而可以确定不同大小

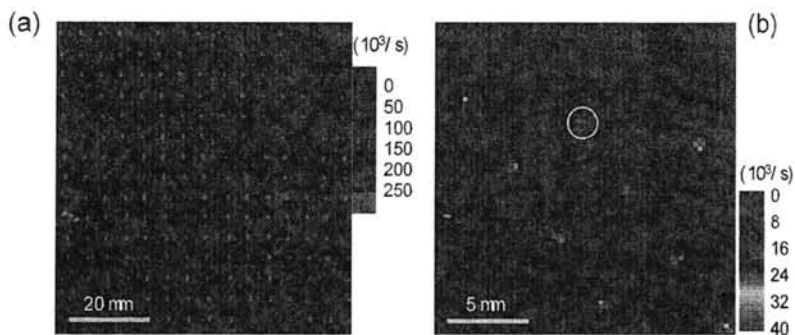


图 4.9 制备 NV 色心点阵荧光共聚焦成像。(a) 100 nm 小孔掩模区域制备的 NV 色心, (b) 50 nm 小孔掩模区域制备的 NV 色心。更小的小孔使注入的色心更少, 当小孔为 50 nm 时注入后生成的色心有几十个。

的小孔所需要的电子束曝光剂量。首先不考虑曝光后获得的精度, 只保证足够的电子束曝光剂量, 这可以保证显影后获得的小孔是贯穿 PMMA 的, 并且小孔之间的差异也比较小, 因此同样注入条件下每个小孔获得的 NV 色心数目基本相当*, 即荧光强度基本相同; 如果电子束曝光不足, 小孔不能有效曝光, 显影后会有比较大的差异, 因此每个小孔中获得的 NV 色心数目就很不稳定。可以通过以下方法来确定所需要的电子束曝光剂量: 用不同的电子束剂量从高到低制备一系列直径相同的小孔阵列, 然后制备色心, 测量每种曝光剂量下不同小孔的 NV 色心数量是否稳定, 找到电子束曝光剂量最小并且生成的 NV 色心数量稳定的条件即可。图 4.9 使用不同大小的小孔作为掩模, 氮注入退火后获得的 NV 色心荧光成像图。可见更小的小孔使注入的色心更少, 当小孔为 50 nm 时, 生成的 NV 色心有几十个。

如果小孔掩模没有充分的电子束曝光, 有可能只在 PMMA 表面获得很浅的小孔, 由于剩余 PMMA 的衰减作用, 可以让我们在高剂量氮注入的条件下获得单个 NV 色心, 图 4.10(a) 显示了在没有充分的电子束曝光的区域生成的 NV 情况, 可见从右上角至左下角明显可以看到荧光强度有差异很大, 即 NV 色心数目不同, 甚至左下角鲜有 NV 存在, 这说明电子束曝光剂量不够, 没有形成贯穿小孔。由于电子束不充分曝光而制备的单个 NV 色心在图中用红色实线圆圈标出, 绿色虚线圆圈内的点包含两个 NV 色心。可以用光谱仪测量单个 NV 色心的光谱, 结果如图 4.10(b), 由于单个 NV 色心的荧光计数比较弱, 光谱测量需要较长的积分时间, 大约需要 60 s。

*这里只考虑制备获得的 NV 数量 N 很大的情况, 若 N 比较小, 则需要考虑自身 $\sqrt{N}$ 涨落的影响。如果用这种方法来确定电子束曝光所需要的剂量, 尽量使用高剂量的氮注入来获得较大的 N , 以便识别。

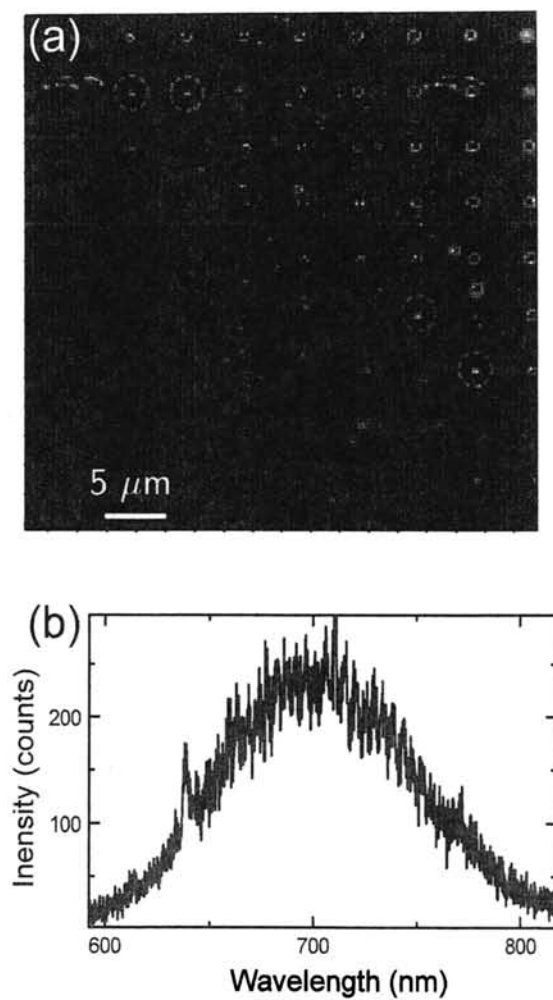


图 4.10 NV 色心阵列的共聚焦成像和单个 NV 色心的光谱。(a)从右上角到左下角点阵直径依次变小。虚线圆圈内的点包含两个 NV 色心，实线圆圈内的点只含一个 NV 色心。(b)单个 NV 色心光谱，使用光谱仪精度为 0.02 nm，积分时间为 60 s。

4.5 电子自旋相干性

提高自旋相干性能在量子信息处理上非常重要, 因为相干时间限制了进行量子操作的次数。目前, 使用 CVD 方法制备的 NV 色心相干时间可以达到 $58\mu\text{s}$ [168]; 生长过程中, 减少 ^{13}C 含量, 制备的样品 T_2 可以达到 1.8ms [179]。

4.5.1 测试装置

制备 NV 色心后需要测试其性质, 作为发光源我们更关心其荧光强弱、光谱特性, 作为电子自旋载体我们关注其相干性能。图 4.11 为测试方案, 主要是一套基于激光共聚焦的光学探测磁共振装置。激光共聚焦装置由绿光激光器 L(532nm)、压电平移台 PZT、物镜 OL、双色片 D、小孔空间滤波装置(透镜 L3、L4, 小孔 P)、滤波片 LPF、FC 耦合镜、多模光纤、单光子探测器 SPCM 组成, 工作原理见第3章介绍。光学探测磁共振装置的磁共振系统由微波源 RFS、微波天线 A、微波控制开关、声光调制器 AOM(含驱动源)组成。电脑主机用于控制仪器、采集数据, 电脑主机载有 NI6602 和 PulseBlaster 两块板卡, NI6602 用于采集 SPCM 的计数, 而 PulseBlaster 用于产生调制信号, 产生的调制信号有两路: 一路用于控制 AOM, 调制激光光强; 另一路用于控制微波开关 SW 调制微波。在光路中加入 CCD, 移开小孔后可以与物镜形成显微镜, 便于观察样品; 装载小孔时可以通过 CCD 成像判断小孔位置是否合适。SPM 为光谱仪, 将多模光纤跳线 MF 接到光谱仪上后可以测荧光光谱。

当使用连续功率微波和激光作用 NV 色心时, 我们可以测量 NV 色心荧光光强与微波频率的关系, 获得光学探测磁共振信号(ODMR)。532 nm 连续激光可以将 NV 电子自旋即化到 $m_s = 0$ 的态, 这个态相比 $m_s = \pm 1$ 的态具有更强的荧光。当微波频率与 $m_s = 0 \rightarrow m_s = \pm 1$ 跃迁共振时, $m_s = 0$ 与 $m = \pm 1$ 两能级之间的粒子数重新分布, 导致荧光变弱。当没有外磁场时, 电子自旋共振的频率是 2.87 GHz, 如图 4.12, 测量的实验制备 NV 色心的 ODMR 信号。如果存在有限外磁场, 塞曼效应导致能级劈裂, 能级移动大约 $m_s \cdot 2.8\text{ MHz/Gauss}$ 。由于 NV 色心与 ^{14}N 的自旋耦, 能级存在超精细结构, 在激光和微波弱激发条件, 或者脉冲激发条件下, 可以测得这个超精细结构。

使用连续功率的 ODMR 在微波频域测量共振谱, 可以得到 NV 色心的电子自旋能级。为了观测自旋的动力学演化, 我们需要使用共振微波脉冲在时域上进行研究。实现脉冲测量需要控制激光和微波的脉冲时序, 控制时序如图 4.13。通过控制微波开关(MW), 获得需要的微波脉冲; 控制 AOM 获得激光脉冲。Sig 和 Ref 为两路计数器的门控信号, 分别用于测量信号光子计数和参考光子计数。脉冲控制时序分为三步: 初始化(Initial)、开启微波脉冲序列(MW Sequence)、读出(Read Out)。使用激光脉冲极化 NV 色心完成初始化, 即初态制备; 使用合

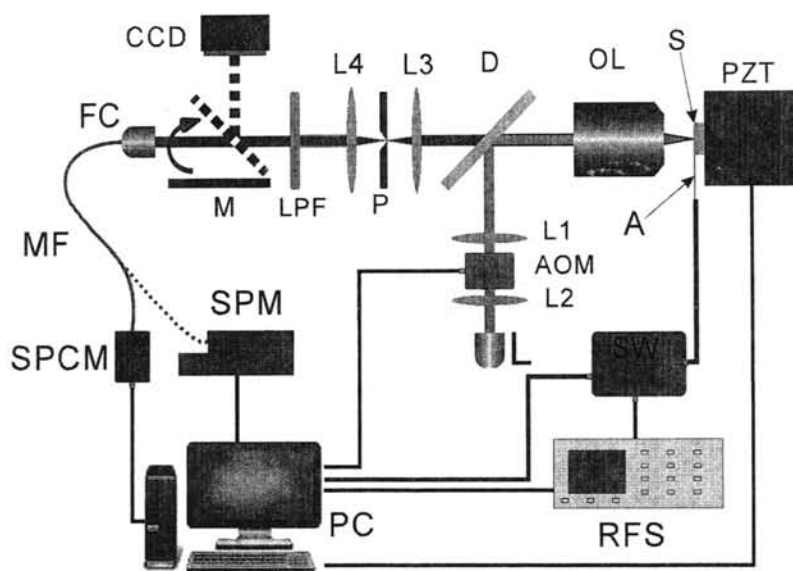


图 4.11 光学共聚焦和 ODMR 测量方案。OL: 物镜, S: 样品, D: 双色片, A: 微波天线, PZT: 压电平移台, L1、L2、L3、L4: 透镜, P: 小孔, LPF: 长通滤波片, M: 可翻转反射镜, CCD: 电荷耦合摄像机, FC: 光纤准直镜, MF: 多模光纤, SPCM: 单光子计数模块, L: 532 nm 激光器, AOM: 声光调制器, RFS: 微波源, PC: 控制主机。

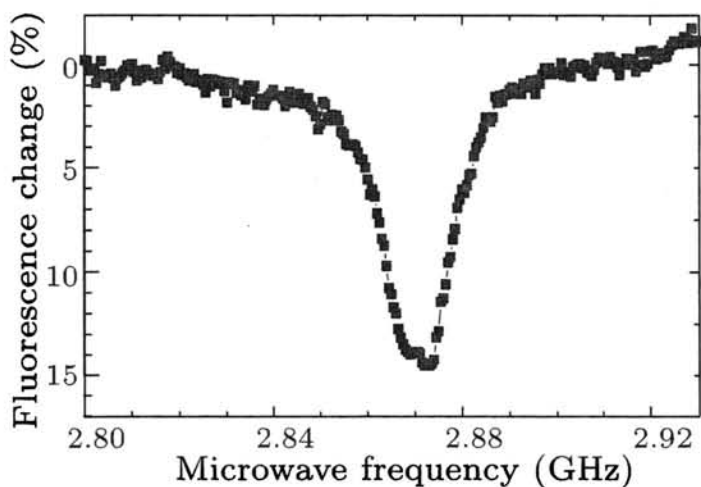


图 4.12 NV^- ODMR 信号。NV 色心荧光强度与微波频率的关系。2.87 GHz 处共振信号对应电子自旋能级 $m_s = 0 \rightarrow m_s = \pm 1$ 跃迁。

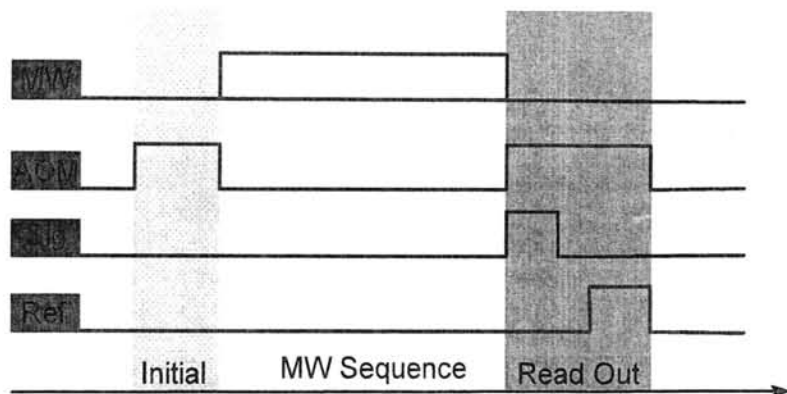


图 4.13 电子自旋共振脉冲控制时序。MW: 微波开关; AOM: 声光调制器, 即泵浦光开关; Sig: 信号计数门控; Ref: 参考计数门控。

适的微波脉冲序列完成所需的自旋操作; 使用激光脉冲激发 NV 色心, 探测荧光光子读取末态。

4.5.2 测试结果

存在外磁场时, NV 色心电子自旋能级 $m_s = 0$ 与 $m_s = 1$ 提供了一个理想的二能级结构。使用共振微波驱动这个二能级系统时, 会导致能态在二能级之间振荡演化, 即 Rabi 振荡。Rabi 振荡的周期 Ω 与驱动的微波强度 I_{MW} 有关: $\Omega \propto \sqrt{I_{MW}}$ 。如果二能级系统是完美的, Rabi 振荡为正弦函数, 将一直持续下去。然而实际系统总会受到环境的影响而退相干, 导致 Rabi 振荡是衰减形式。因此通过测量 Rabi 振荡衰减, 可以判断能级的相干性能。按照图 4.13 时序, 使用脉宽为 t 的共振微波脉冲驱动二能级系统, 测量 $m_s = 0$ 的粒子数分布与驱动时间 t 的关系, 即可获得 Rabi 振荡曲线。

在制备的 NV 色心上测得的 Rabi 振荡结果如图 4.14。图 4.14(a) 为离子注入获得多个 NV 色心的情况。由于注入氮密度较大, 并且只有 2% 的氮可以形成 NV 色心, 导致 NV 色心附近有很多氮杂质。氮杂质自旋与电子自旋耦合, 导致自旋相干时间变短, 所以图 4.14(a) 衰减很快, e 指数衰减时间只有几百纳秒。相比之下, 图 4.14(b) 离子注入获得单个色心的 Rabi 振荡衰减很慢, e 指数衰减时间可以到几微秒以上。这是因为获得单个色心只需注入很少的氮, 有效降低了氮杂质的密度。

通过实验可以发现氮杂质的浓度是影响相干时间的一个重要因素, 因此获得长相干时间的 NV 色心可以从减少氮杂质和提高 NV 色心生成效率两方面考虑: 1) 尽量降低氮注入的计量, 使之在单个小孔里只能制备一个色心; 2) 使用更高的注入电压, 提高生成效率; 3) 使用更高的退火温度, 这可以提高 NV 色心生成效率, 并且可以减少注入导致的缺陷。退火温度需要合适, 温度超过

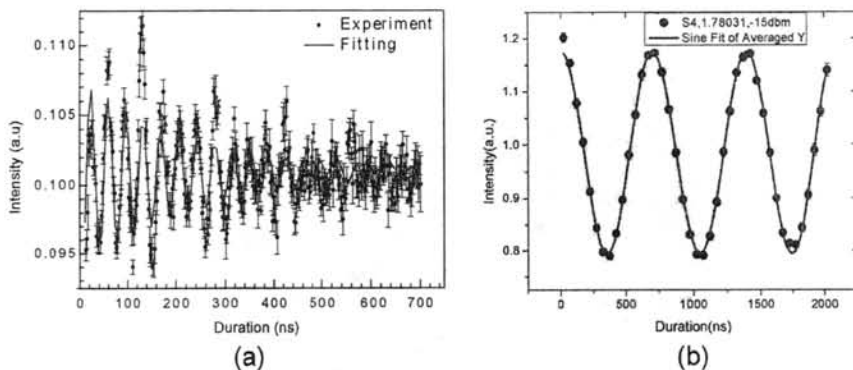


图 4.14 在制备的 NV 色心上测得的 Rabi 振荡结果

1600°C 会破坏 NV 色心结构。在此温度以下，我们可以尝试高于 1000°C 的退火过程。

4.6 纳米金刚石粉末中 NV 色心制备

NV 色心不仅在块状金刚石中存在，在纳米金刚石晶体中同样也存在 [180]。我们这里讨论的纳米晶体金刚石尺寸在 100 nm 以下，即小于 NV 色心荧光波长的一半。相比于块状金刚石中的 NV 色心，纳米金刚石虽然在电子自旋的性能上不占优势，但是在应用方面有它独到的优势。小尺寸使其和量子点类似可以附着到光子器件的表面实现与光子器件或者表面等离子体的耦合 [159, 181–184]，也可以分散到溶液中，实现对生物组织的染色。纳米金刚石中的 NV 色心不仅发光稳定无光学漂白 (bleaching)，具有很好的荧光性能，而且金刚石粉末具有很好的生物兼性，结合其荧光探测磁共振技术，使得含 NV 色心的纳米金刚石在生物研究领域很有应用潜力 [185–188]。另外使用 AFM 探针可以很好的操纵单个纳米晶，例如可以将纳米晶放在光子晶体模场最大处实现腔与 NV 色心的耦合 [189]；或者直接用 AFM 带着纳米晶扫描探测磁场的变化，结合 NV 色心的自旋性质可以获得高精度高灵敏度的探测 [136, 137]。

纳米晶金刚石一般通过高温高压爆炸 (HPHT) 制备，虽然纳米金刚石粉末中存在比较多的氮杂质，但是 NV 色心的含量比较低，这主要因为氮和空穴没有有效的结合。可以对纳米粉末进行退火提高 NV 色心数量，在退火之前如果利用高能电子辐照金刚石粉末可以制备更多的空穴，退火后会获得更多的 NV 色心。此时退火还有另外一个作用：除去纳米粉末表面的石墨基团，这需要在退火过程中加入少量的氧气 [190, 191]。因为包裹在粉末外石墨层不仅会衰减透射出来的荧光，而且当 NV 色心与石墨的距离小于十纳米时 NV 色心能级会与石墨发生能量转移 [192]：上能级能量直接以非辐射跃迁的形式耦合到石墨中，即石墨层会导致 NV 色心的荧光猝灭。由于不像块状金刚石要维持表面的平整

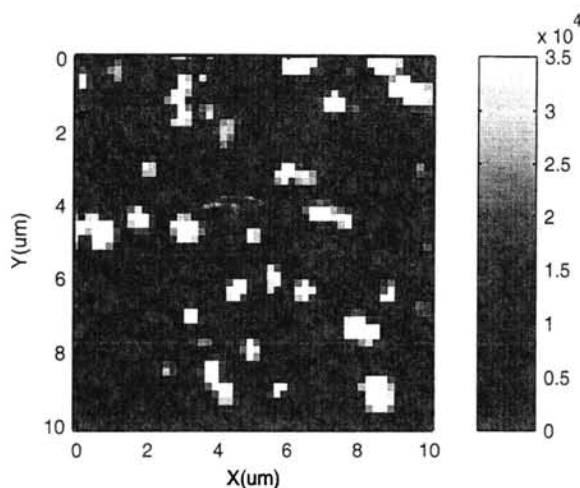


图 4.15 含有 NV 色心纳米晶金刚石荧光共聚焦成像。

度，对纳米金刚石可以进行氧化处理实现表面石墨基团的处理，因此退火不需要很高的真空度，可以使用管式炉实现。

我们采用 10 MeV 高能电子束辐照 50 nm 的高纯纳米金刚石，然后在 800 °C 真空条件下退火。分别将处理前后的金刚石粉末以相同的条件分散到异丙醇溶液中，再旋涂到石英片上，最后使用荧光共聚焦系统对这两个样品进行成像测试，如图 4.15 处理后的样品可以测到更多的发光点，并且有些点可以测到单个 NV 色心。

4.7 本章小结

利用氮离子注入技术，在高纯块状金刚石上制备了 NV 色心，并研究使用 EBL 工艺做掩模板定点制备 NV 色心的技术，控制精度可以达到几十纳米量级。控制注入条件可以获得单个 NV 色心，并研究了制备的 NV 色心的荧光和电子自旋性能，讨论了如何制备自旋性能好的 NV 色心。此外，在纳米金刚石粉末中也制备单个 NV 色心。这给研究小组提供了基于 NV 的量子信息研究的技术平台，例如 NV 电子自旋和核自旋、微腔与 NV 色心腔电动力学，也为基于单光子源研究成像研究创造了条件。

使用纳米掩模技术制备 NV 色心不仅可以获得很高的定位精度，如果与已有沉积、刻蚀微纳加工工艺结合，可以将 NV 色心直接做到器件上，在此基础上将来我们可以在金刚石微腔上制备 NV 色心，来实现基于金刚石腔量子电动力学研究。单个 NV 色心室温下优秀的自旋性能，目前，已经成功地用在一些量子信息研究方案上。与其他物理实现方案一样，如何实现多个 NV 色心之间的相互作用，并实现多比特量子门是下一步研究的热点。目前，实验上已经

实现了相邻两个 NV 色心电子自旋之间的耦合 [193]，依此制备两个 NV 色心的纠缠态，其中关键的技术问题是如何有效制备相邻的 NV 色心的问题，对我们的制备技术优化，也可以制备制备类似的 NV 色心。

此页不缺内容

第5章 分辨任意两点的量子统计成像

实现相邻物体的分辨在科学研究上有重要的意义 [194, 195]。如果辐射的光子具有相同的属性, 分辨两个距离远小于光学衍射极限的粒子变得非常困难。利用量子力学效应的量子测量可以获得经典测量无法达到的结果, 这些方案被用于提高测量精度, 超越经典极限的限制 [60, 196]。目前, 大多数量子测量方案都基于量子纠缠, 量子消相干导致这类方案比较脆弱 [197–199]。因此, 实际应用中需要引入稳定的量子效应的测量。单光子源每次只辐射一个光子, 显现出的反聚束效应是非经典现象, 即便在室温条件下也很稳定。基于反聚束效应的测量、成像, 我们发展了量子统计成像 (Quantum Statistical Imaging, QSI) 的方法, 实现对近邻两物体的分辨。通过测量光子符合计数, QSI 可以分辨距离远小于光学衍射极限, 甚至是完全重合的两发光粒子。

5.1 实验原理

假设 A、B 为平面上不相干的两个点光源, 使用经典显微镜对这两点成像, 探测的光强是两点光强的叠加:

$$\langle I_1(x, y) \rangle = \langle I_A(x, y) \rangle + \langle I_B(x, y) \rangle \quad (5.1)$$

由于光学衍射作用, A、B 两点光强分布分别具有一定包络 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 、 $\langle I_B(x, y) \rangle$, 包络的半峰宽 a 对应光学分辨率。如果 A、B 之间的距离 d 小于光学分辨率 a , 通过 $\langle I_1(x, y) \rangle$ 图像不能区分 A、B 两点。但是如果可以分别确定 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 和 $\langle I_B(x, y) \rangle$, 即 A、B 两点各自光强, 依然可以准确的区分两点。例如对 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 和 $\langle I_B(x, y) \rangle$ 分别进行拟合, 可以分别获得 A、B 两包络的中心, 对应为 A、B 两点位置。只要包络的数据量足够, 中心的拟合误差可以很小, 因此理论上可以达到很高的精度。事实上 STORM 成像就是使用的这个原理, 获取每个单分子的荧光包络, 然后对这些包络进行拟合, 准确获得每个荧光分子的位置, 最后形成一幅图像。接下来的问题是如何获得两点各自的光强包络 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 、 $\langle I_B(x, y) \rangle$ 。显然只通过式 5.1 无法分离 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 、 $\langle I_B(x, y) \rangle$, 还需要其他条件。我们可以研究关联函数, 探索能不能获得更多的信息。

假设使用 HBT 方案测量关联函数, 那么需要 D1、D2 两个探测器探测, 每个探测器探测的光强为一阶光强:

$$\begin{aligned}\langle I_1^{D1}(x, y) \rangle &= T[\langle I_A(x, y) \rangle + \langle I_B(x, y) \rangle], \\ \langle I_1^{D2}(x, y) \rangle &= R[\langle I_A(x, y) \rangle + \langle I_B(x, y) \rangle],\end{aligned}$$

其中 T 、 R 分别表示用于 HBT 实验的分束器的透射率和反射率，即分束比。如果分束器没有损耗， $T + R = 1$ ，则有

$$\begin{aligned}\langle I_1(x, y) \rangle &= \langle I_1^{D1}(x, y) \rangle + \langle I_1^{D2}(x, y) \rangle \\ &= \langle I_A(x, y) \rangle + \langle I_B(x, y) \rangle\end{aligned}\tag{5.2}$$

D1、D2 探测的关联函数对应二阶光强，

$$\begin{aligned}\langle I_2(x, y) \rangle &= 2\eta RT \langle [I_A(x, y) + I_B(x, y)]^2 \rangle \\ &= 2\eta RT \{ \langle [I_A(x, y)]^2 \rangle + \langle [I_B(x, y)]^2 \rangle + 2 \langle I_A(x, y) \cdot I_B(x, y) \rangle \}\end{aligned}$$

假设 A、B 两点独立不相关，

$$\langle I_A(x, y) \cdot I_B(x, y) \rangle = \langle I_A(x, y) \rangle \cdot \langle I_B(x, y) \rangle$$

对 $\langle [I_A(x, y)]^2 \rangle$ 和 $\langle [I_B(x, y)]^2 \rangle$ 两项，如果按照经典模型考虑，

$$\langle [I_{A,B}(x, y)]^2 \rangle = \langle I_{A,B}(x, y) \rangle^2$$

因此经典情况下可以得到二阶光强：

$$\begin{aligned}\langle I_2(x, y) \rangle_C &= 2\eta RT (\langle I_A(x, y) \rangle + \langle I_B(x, y) \rangle)^2 \\ &= 2\eta RT \langle I_1(x, y) \rangle^2\end{aligned}$$

可见在经典条件下，二阶光强图像只是一阶光强图像的平方，相当于我们关联测量得到的信息与一阶光强信息没有差别。所以我们仍然得不到条件分离 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 、 $\langle I_B(x, y) \rangle$ 。

量子条件下，如果 A、B 为单光子源，由于不能同时发射两个光子，

$$\langle [I_{A,B}(x, y)]^2 \rangle = 0$$

因此 A、B 两点为单光子源条件下的二阶光强，

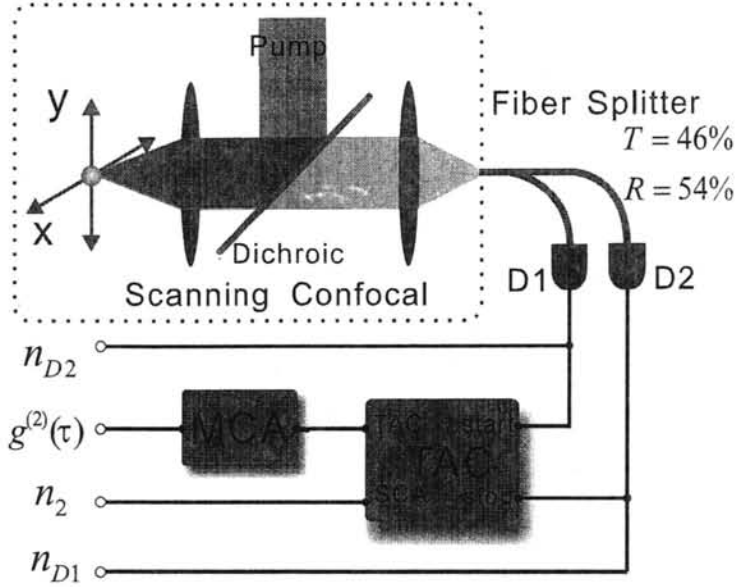


图 5.1 QSI 成像探测方案。

$$\langle I_2(x, y) \rangle_Q = \eta RT \cdot \langle I_A(x, y) \rangle \cdot \langle I_B(x, y) \rangle, \quad (5.3)$$

可以得到与经典条件不同的信息。通过式 5.2 和式 5.3 解二次方程可以分离 $\langle I_A(x, y) \rangle$ 、 $\langle I_B(x, y) \rangle$ 。对于单光子光源组成的两点，通过探测一阶光强和二阶光强可以获得两个发光点各自的光强分布。

5.2 实验方案

5.2.1 成像装置

由于方案需要同时探测一阶光强和二阶光强，实验方案如图 5.1。装置主要由两部分组成：共聚焦扫描成像模块和光子探测统计模块。共聚焦扫描成像模块就是前面介绍的探测单个 NV 色心的装置，使用压电平移台完成扫描。光子统计模块探测原理基于 HBT 实验。

NV 色心荧光被激光共聚焦装置收集，直接进入光纤，经过光纤分束器分束后，分别被单光子计数器 D1、D2 探测。D1、D2 产生的信号分别被两路计数器记录，获得的计数率为 n_{D1} 、 n_{D2} ，即一阶光强 $\langle I_1^{D1}(x, y) \rangle$ 、 $\langle I_1^{D2}(x, y) \rangle$ 。

二阶光强经 TAC 符合计数测量获得。TAC 为 Ortec 公司的 TAC567 模块，集成单通道分析器 SCA(Single Channel Analyzer)，可以响应输出 $[\tau_w - \frac{\Delta\tau_w}{2}, \tau_w + \frac{\Delta\tau_w}{2}]$ 窗口范围内的延时效件，其中通道窗口位置 τ_w 和窗口宽度 $\Delta\tau_w$ 均可以通过 TAC 面板设置。SCA 功能如下：一旦探测到一个 τ_{total} 在 $[\tau_w - \frac{\Delta\tau_w}{2}, \tau_w + \frac{\Delta\tau_w}{2}]$ 区间

的延时效件，就会在 SCA 端口输出一个计数信号，其中 $\tau_{total} = \tau + \tau_{delay}$ ， τ_{delay} 为常数，表示光路和电路造成的 Start 和 Stop 之间的固有延时。因此 SCA 输出信号本质上是 D1、D2 计数信号的双光子符合计数信号（双光子信号），符合延时为 τ_w ，符合窗口宽度为 $\Delta\tau_w$ 。将 τ_w 调至 τ_{delay} ，SCA 输出的是 $\tau = 0$ 的光子符合信号，使用第三路计数器记录这个信号，可以获得双光子计数率 n_2 ，这相当于记录了二阶光强 $\langle I_2(x, y) \rangle$ 。

另外，还可以通过 MCA 对延时效件进行统计，可以获得二阶关联函数，这就是普通的 HBT 实验。通过 HBT 实验，可以寻找合适的色心，如果 $g^{(2)}(0)$ 在 0.5 左右，说明只有两个色心。还可以通过 HBT 测量的关联曲线确定 $\tau = 0$ 的位置，即光路和电路造成的延时 τ_{delay} ，这样我们调整 SCA 窗口位置 τ_w 至 τ_{delay} 处，从而获得 $\tau = 0$ 附近的双光子计数 n_2 。

在实验中，光子计数和双光子计数需要同步采集，因此数据采集卡 P-Cle6351 的四个计数器资源作如下配置：三个计数器 C1、C2、C3 配置为边缘输入类型，实现 n_{D1} 、 n_{D2} 、 n_2 三路信号的计数；剩余一路计数器 C0 配置为输出类型，输出周期控制信号，用作 C1、C2、C3 的采样时钟、门控信号 (Gate) 和扫描同步信号。扫描的实现原理与 3.3.1 类似，这里不再复述。

5.3 数据处理

使用 5.2 实验方案获得一阶光强 $n_1 = n_{D1} + n_{D2}$ 和二阶光强 n_2 后，下一步是如何分离两点 A、B 两点各自包络。首先我们需要考虑如何将式 5.3 中的 η 确定。考虑 $g_0^{(2)}$ 定义和 A、B 两点单光子源假设，

$$\begin{aligned} g_0^{(2)} &= g^{(2)}(\tau = 0) = \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} \\ &= \frac{\langle (I_A + I_B)^2 \rangle}{\langle I_A + I_B \rangle^2} \\ &= \frac{\langle I_A^2 + I_B^2 + 2I_A I_B \rangle}{(\langle I_A \rangle + \langle I_B \rangle)^2} \\ &= \frac{2\langle I_A \rangle \langle I_B \rangle}{(\langle I_A \rangle + \langle I_B \rangle)^2} \end{aligned}$$

假设 A、B 两单光子源各自计数率为 n_A, n_B ，那么 $\langle I_A \rangle \propto n_A$ ， $\langle I_B \rangle \propto n_B$

$$\begin{cases} n_A + n_B &= n_{D1} + n_{D2} \\ \frac{2n_A n_B}{(n_A + n_B)^2} &= g_0^{(2)} \end{cases} \quad (5.4)$$

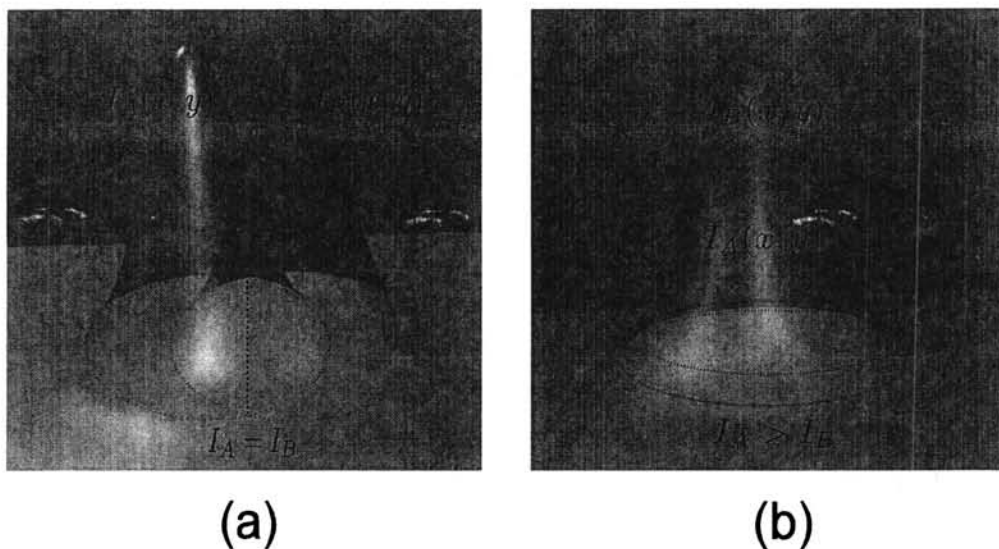


图 5.2 两个包络重叠的两种情况。(a) 存在交线, (b) 不存在交线。

另外, 由 $g_0^{(2)}$ 的归一化条件, 与双光子计数率 n_2 有以下关系,

$$g_0^{(2)} = \frac{n_2}{n_{D1}n_{D2} \cdot \Delta\tau_w} \quad (5.5)$$

其中 $\Delta\tau_w$ 为 SCA 窗口宽度, 即符合窗口大小。将式 5.4 带入式 5.5, 容易得出以下二次方程

$$\begin{cases} n_A + n_B = n_{D1} + n_{D2} \\ n_A \cdot n_B = \frac{(n_{D1} + n_{D2})^2 \cdot n_2}{2n_{D1} \cdot n_{D2} \cdot \Delta\tau_w} \end{cases}$$

其解有如下形式,

$$n_{\pm} = \frac{(n_{D1} + n_{D2})}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2n_2}{n_{D1} \cdot n_{D2} \cdot \Delta\tau_w}} \right) \quad (5.6)$$

$$= \frac{n_1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - 2g_0^{(2)}} \right) \quad (5.7)$$

使用 $n_{\pm}$ 而不用 $n_{A,B}$ 表示结果, 这是因为对平面上所有像素点, 解二次方程获得一大一小的两个包络: $I_+(\mathbf{r}) = \max\{I_A(\mathbf{r}), I_B(\mathbf{r})\}$, $I_-(\mathbf{r}) = \min\{I_A(\mathbf{r}), I_B(\mathbf{r})\}$, 而不是 A, B 两点各自的包络 $I_{A,B}(\mathbf{r})$ 。如图 5.2(a), 当 A, B 两个包络相交时, I_+ 为两侧没有重叠的区域, 而 I_- 为两峰中间重叠区域。可以使用算法将 $I_{\pm}(\mathbf{r})$ 映射到 $I_{A,B}(\mathbf{r})$ 上, 有两种情况需要考虑: 对所有像素 $I_A(\mathbf{r}) < I_B(\mathbf{r})$ (或者 $I_B(\mathbf{r}) < I_A(\mathbf{r})$), 如图 5.2(b), 这时可以简单的得到 $I_A(\mathbf{r}) = I_-(\mathbf{r})$, $I_B(\mathbf{r}) = I_+(\mathbf{r})$; 另一种情况是一些像素点满足 $I_A < I_B$, 一些点满足 $I_A > I_B$,

此时平面上必然存在一条分界线 $\{\mathbf{r}_0\}$, 使得 $I_A(\mathbf{r}_0) = I_B(\mathbf{r}_0)$, 在分界线的一侧 $I_A(\mathbf{r}) = I_-(\mathbf{r})$, $I_B(\mathbf{r}) = I_+(\mathbf{r})$, 另一侧 $I_A(\mathbf{r}) = I_+(\mathbf{r})$, $I_B(\mathbf{r}) = I_-(\mathbf{r})$ 。在分界线上两点光强相等, 因此满足 $g_0^{(2)} = 0.5$, 所以我们可以判断平面上是否存在使 $g_0^{(2)}$ 为 0.5 的分界线来区分两种情况: 当存在分界线时, 将 $I_{\pm}(\mathbf{r})$ 分别按照此分界线分到 $I_{A,B}(\mathbf{r})$ 中; 否则 $I_{A,B}(\mathbf{r}) = I_{\pm}(\mathbf{r})$ 。

5.3.1 $g_0^{(2)}$ 修正

从式 5.7 可以看出, $g_0^{(2)}$ 的测量精度会影响到最终分离两峰的精度。实际测量过程中, 由于噪音的影响和仪器的限制, 所测量的 $g_0^{(2)}$ 会有一定误差。例如如图 5.3 (a), 测量获得单个色心的 $g_0^{(2)} = 0.17$, 与理论单光子源 $g_0^{(2)} = 0$ 相差较大, 如果按照实验值计算式 5.7, 会得到强度为 9:1 的两个发光点, 而实际上只有一个色心。由于实验上噪音和仪器的影响已知, 所以可以对 $g_0^{(2)}$ 进行一定修正, 使之更符合实际情况。

噪音修正

噪音主要来源于金刚石基底, 所以在不同位置应该是均匀的, 可以在没有色心的区域可以获得噪音计数。假设在同样泵浦条件下, D1、D2 两探测器分别测得 n_{D1n} 、 n_{D2n} 的噪音计数, 那么信号计数应为 $n_{D1} - n_{D1n}$ 、 $n_{D2} - n_{D2n}$ 。噪音导致的符合计数分三种情况: 噪音光子触发 Start, 信号光子触发 Stop; 信号光子触发 Start, 噪音光子触发 Stop; 触发 Start 和 Stop 的都是噪音光子。因此噪音增加的双光子计数率,

$$\begin{aligned} n_{2n} &= \Delta\tau_w (n_{D1n}(n_{D2} - n_{D2n}) + n_{D2n}(n_{D1} - n_{D1n}) + n_{D1n} \cdot n_{D2n}) \\ &= \Delta\tau_w (n_{D1} \cdot n_{D2n} + n_{D2} \cdot n_{D1n} - n_{D1n} \cdot n_{D2n}) \end{aligned}$$

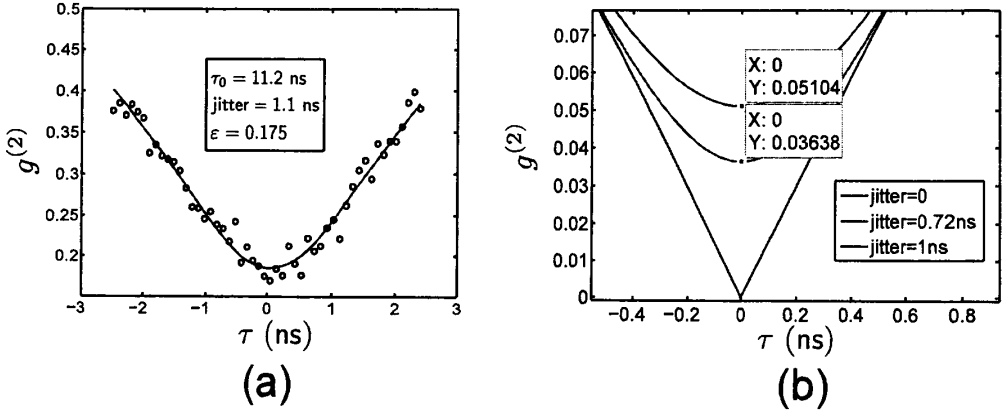
卷积误差修正

由于探测器和电子设备性能的影响, 会对关联函数探测造成影响。单光子探测器 (Perklin SPCM) 的抖动 (jitter) 可以到 350 ps, 要远大于 TAC 几十皮秒的符合误差。另外, 光子在多模光纤中传播时, 模式色散会造成光路上的时间抖动*, 也在几百皮秒的量级。这些都是线性相应, 对测量的影响是卷积作用。总响应函数为各个器件相应函数的卷积:

$$h_{total} = h_{D1} \otimes h_{fiber1} \otimes h_{D2} \otimes h_{fiber2}$$

$fiber1, 2$ 分别表示连接至 D1, D2 探测器前光纤。假设 h_{total} 为高斯线型, 对图 5.3 (a) 测量数据进行拟合, 拟合函数为 $h_{total} \otimes (1 - (1 - g_0)e^{-|\tau|/\tau_0})$, 可以

*可以理解光在光纤中沿不同路径传播, 路径不同导致光程差, 因此影响光子到达探测器的时间。


 图 5.3 系统响应对 $g^{(2)}(0)$ 的影响。

得到 h_{total} 对应的 jitter 为 1.1 ns。图 5.3 (b) 模拟了不同的响应函数在 $\tau = 0$ 附近区域对 $g^{(2)}(\tau)$ 函数影响，可见当响应函数对应 jitter 为 1 ns 时，可以导致 $g^{(2)}(0)$ 出现 0.05 的偏差。

用于符合探测的符合窗口，本质上是对关联函数曲线进行采样的采样窗口，所以其影响也是卷积作用，对应响应函数为，

$$h_w(\tau) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\tau_w}, & -\Delta\tau_w/2 \leq \tau \leq \Delta\tau_w/2 \\ 0, & other \end{cases}$$

原则上对符合窗口宽度 $\Delta\tau_w$ 的选取越窄越好，这样可以准确的取样 $\tau = 0$ 的 $g^{(2)}$ 值。然而窄的 $\Delta\tau_w$ 会导致符合计数率减小，所以为了同时保证双光子计数和取样精度，需要选取合适的 $\Delta\tau_w$ ，这可以以 NV 色心的能级寿命作为参考。实验选取的窗口的宽度为 2 ns，虽然窗口宽度远小于 NV 色心寿命，但仍然会造成一定的取样误差。

如果符合窗口选取 2 ns，对于符合计数探测，取样窗口的宽度要大于电路和光路抖动，成为影响探测的主要因素。由于已知窗口取样函数，可以通过对测量曲线进行去卷积的方法获的原函数，从而得到修正的 $g_0^{(2)}$ 。不幸的是 SCA 符合计数探测只得到单一的值，不像 HBT 实验一样获得一条曲线，所以不能使用上述方法。然而我们知道 $g^{(2)}(\tau)$ 理论曲线，即理论上原函数已知，由此可以得出测量值 g_m 和理论值 g_0 的对应关系。假设关联函数曲线为，

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 - g_0) \cdot e^{-|\tau|/\tau_0} \quad (5.8)$$

所以 $[-\Delta\tau_w/2, \Delta\tau_w/2]$ 窗口导致的测量值为,

$$\begin{aligned} g_m &= \frac{1}{\Delta\tau_w} \int_{-\Delta\tau_w/2}^{\Delta\tau_w/2} g^{(2)}(\tau) d\tau \\ &= 1 - (1 - g_0) \cdot \alpha \end{aligned}$$

其中 $\alpha = \frac{2\tau_0}{\Delta\tau_w}(1 - e^{-\Delta\tau_w/2\tau_0})$ 。所以需对测量值 g_m 的修正为:

$$\begin{aligned} g_0 &= 1 - (1 - g_m)/\alpha \\ &= g_m - \epsilon_w(1 - g_m) \end{aligned}$$

其中 $\epsilon_w = \frac{1-\alpha}{\alpha}$ 。如果取一阶近似值 $\epsilon_w \approx \Delta\tau_w/4\tau_0$, NV 色心 $\tau_0 = 11 \text{ ns}$, 当窗口 $\Delta\tau_w = 2 \text{ ns}$ 时, $\epsilon_w \approx 5\%$ 。在强光泵浦的条件下, NV 色心亚稳态能级导致 $g^{(2)}(\tau)$ 不能按照式 5.8 近似, 需要按照式 3.9 计算, 最大可导致 $\epsilon_w \rightarrow 20\%$ 。

5.4 漂移补偿

由于系统的收集效率比较低, 较低的光子计数率导致更低符合计数率, 随机符合计数率大约只有几 Hz 量级, 为了获得足够的数据, 需要进行长时间积分。如果每个像素点需要积累几百个符合事件, 那么在每个像素上探测所需要的时间就需要几分钟的量级, 对 10×10 像素成像则需要几个小时。所用使用纳米平移台一小时漂移可达百纳米左右, 几个小时的探测显然会导致实验的失败。所以需要一种反馈方法补偿纳米平移台的漂移。

使用单个色心作为参考, 可以补偿平移台的漂移。工作原理如下, 我们在 X 轴上对参考色心进行扫描, 会得到光强关于位置波包, 对这个波包进行高斯拟合就可以获得该色心在 X 方向的准确位置; 同样在 Y、Z 轴上进行相同的操作, 就可以获得参考色心的三维位置。过一段时间后重新用上述方法获取参考色心的位置, 两次测量位置差就是平移台的漂移量, 获得漂移量后就可以补偿平移台的漂移。这种方法的精度主要决定于高斯拟合的误差和平移台的重复精度。纳米平移台的重复精度可以到 10 nm 以下, 而高斯拟合的误差取决于扫描获得的光子数 N ,

$$\Delta_{fit} = \frac{a}{\sqrt{N}}$$

其中 a 表示共聚焦显微镜的分辨率。理论上只要扫描时获得的光子数足够多, 可以达到任意精度。我们共聚焦显微镜分辨率为 400 nm , 只需要 $N = 1600$ 就可以获得 10 nm 的分辨率。单个色心的计数率可以达到 40 K counts/s , 如果获取高斯波包的积分时间为 1 s , 高斯拟合误差就远小于纳米平移台的重复精度, 此时定位精度主要受限于平移台的重复精度。

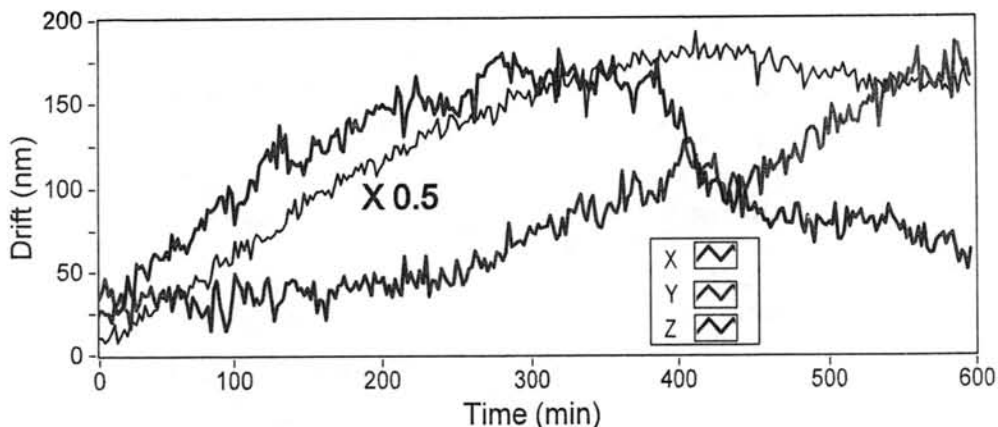


图 5.4 纳米平移台长时间漂移。测量了 10 hour 三个轴的漂移情况，数据采样时间为 2 min，总共采样 300 个点。

使用单个参考色心测量的纳米平移台位置漂移情况如图 5.4，每 2 min 采集一次各轴的偏移量，总共记录了 10 小时的偏移。其中 Z 轴的偏移较大，10 小时后偏离原先位置 300 nm，其余两轴偏移最大偏移值也达到了 150 nm。图 5.4 相邻点的波动较小，说明 2 min 中内纳米平移台偏移很小，漂移过程是缓慢的，如果几分钟进行一次补偿校正，可以将纳米平移台位置稳定在几十纳米范围。

5.5 不同位置 $g_0^{(2)}$ 比较

与普通成像方法相比，获得二阶光强图像是实验方案的关键，即获得 $g_0^{(2)}$ 图像 (式 5.7)。可以用下简单情形理解：如果只有一个理想的单个单光子源，由于衍射，共聚焦成像会获得一个光斑，若在这个光斑上探测 $g_0^{(2)}$ ，所有位置都为零——无论在中心还是光斑边缘；如果有两个单光子源 A 和 B，并且 A、B 对应的成像光斑恰好有少量重叠，如图 5.5 (a)，这时在不同位置探测 $g_0^{(2)}$ 会出现两种情况，一种情况是在两个光斑无重叠的区域探测，如图 5.5 (a) 中 “+” 和 “×” 位置，此时只收集到单个色心的荧光，所以 $g_0^{(2)}$ 仍然为零，另一种情况是在两光斑的重叠区域探测，如图 5.5 (a) 中 “o” 位置，此时会收集到两个色心的荧光，所以 $g_0^{(2)}$ 不为零。在重叠区域 $g_0^{(2)}$ 数值跟两单光子源在此处光强比例相关，如果二者光强在此处相等， $g_0^{(2)} = 0.5$ 。对图 5.5 (a) 中三个位置的实验测量结果 $g^{(2)}(\tau)$ 如图 5.5 (b)，如果对 $g^{(2)}(\tau)$ 函数在零点进行采样，如图 5.5 (b) 阴影区域，对应 SCA 符合窗口 $\Delta\tau_w = 2\text{ ns}$ ，可获得 $g_0^{(2)}$ ，在两侧 “+” 和 “×” 位置 $g_0^{(2)} \approx 0$ ，而在中间重叠区域 $g_0^{(2)} \approx 0.5$ 。对应图 5.5 (a) 中每个像素的位置，测量每个像素的 $g_0^{(2)}$ ，即可获得二阶光强图像。

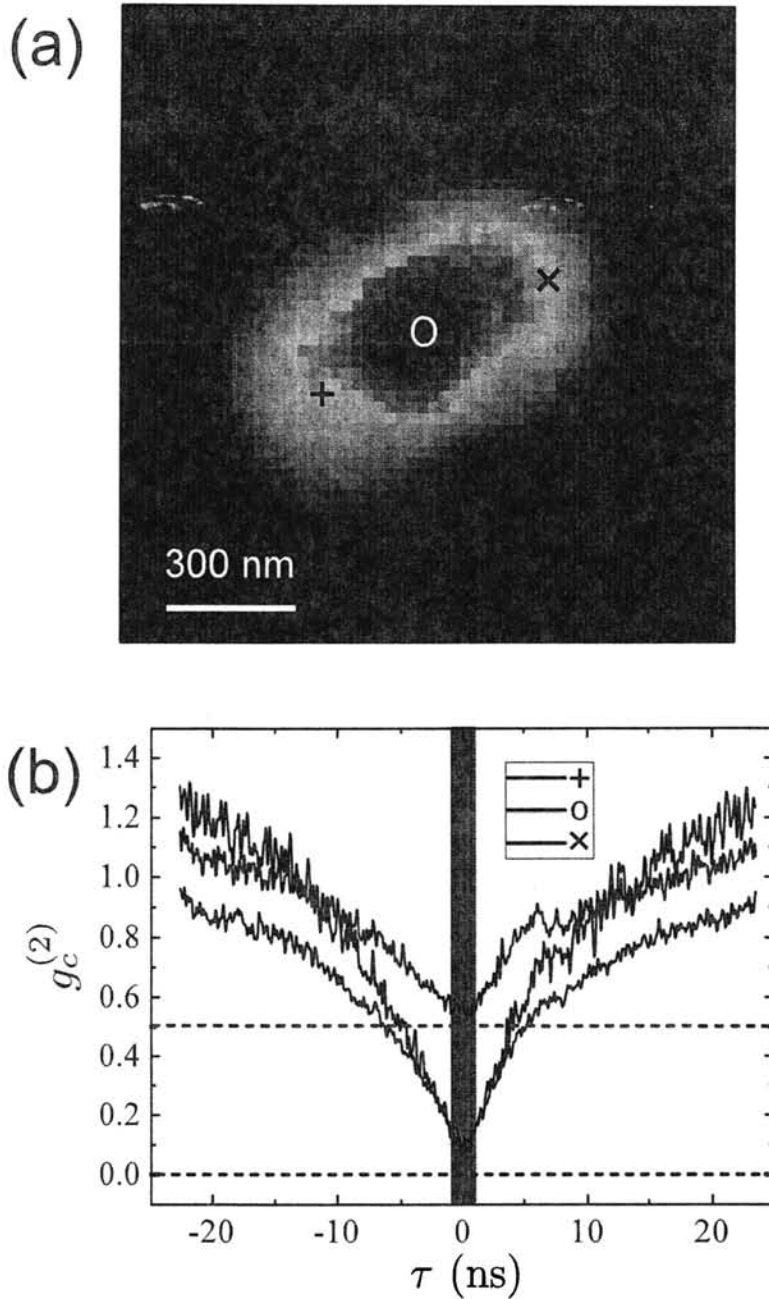


图 5.5 不同位置 $g_0^{(2)}$ 比较。距离约 300 nm 的两色心，中间区域“o”为两色心的重叠区域，所以在此会收集到两个色心的荧光，所以 $g_0^{(2)}$ 不为零，而两侧区域“+”和“x”处，主要收集到单个色心的荧光，所以 $g_0^{(2)} \approx 0$ 。

5.6 成像结果

对图 5.5(a) 中的两个色心进行扫描成像，同步获取一阶光强和二阶光强，获得的成像结果如图 5.6。总共扫描 40×40 像素，扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。图 5.6(a)、(b) 分别对应一阶光强 $I_1 = n_{D1} + n_{D2}$ 和二阶光强 $I_2 = n_2$ 成像图。对图 5.6(a)、(b) 使用式 5.6，并按照 Section 5.3 节方法处理，获得 A、B 光强分布分别对应图 5.6(c)、(d)，图 5.6(e) 显示了两点光强的三维分布。分别使用高斯函数拟合图 5.6(c)、(d)，可以精确获得两光斑的中心，即 A、B 两点的准确位置，中心位置和拟合误差分别用“+”标出：“+”的横线和纵线长度分别对应 X、Y 两方向拟合误差乘以 20 倍。使用拟合数据可以获得 A、B 两点的之间的距离为 $366.1 \pm 2.8 \text{ nm}$ ，由于拟合误差很小，所以对两点的分辨率可以达到纳米量级。

使用同样方法，我们对两个距离很近，远小于光学分辨率的两个色心进行成像，结果如图 5.7。各个图像的描述与图 5.6 一致。由于两点距离很近，在一阶光强图像上，我们只能看到一个亮斑，完全不可能区分两点。探测二阶光强，由于反聚束效应提供了两光强的比例信息，得以区分两点的光强，结合拟合统计的方法可以分辨两点。最终获得 A、B 两点的之间的距离为 $8.5 \pm 2.4 \text{ nm}$ ，这个距离远小于我们共聚焦显微镜的分辨率 400 nm 。

图 5.7 相比图 5.6 有更高精度，这时也因为图 5.7 探测到了更多光子：无论单光子计数率还是双光子计数率，图 5.7 都比图 5.6 高，所以在相同的探测时间里图 5.7 获得了更多的光子，更多数据量导致统计误差变小。这也说明了只要增加探测的统计光子光子数，就可以提高分辨精度，原理上精度不受限制。

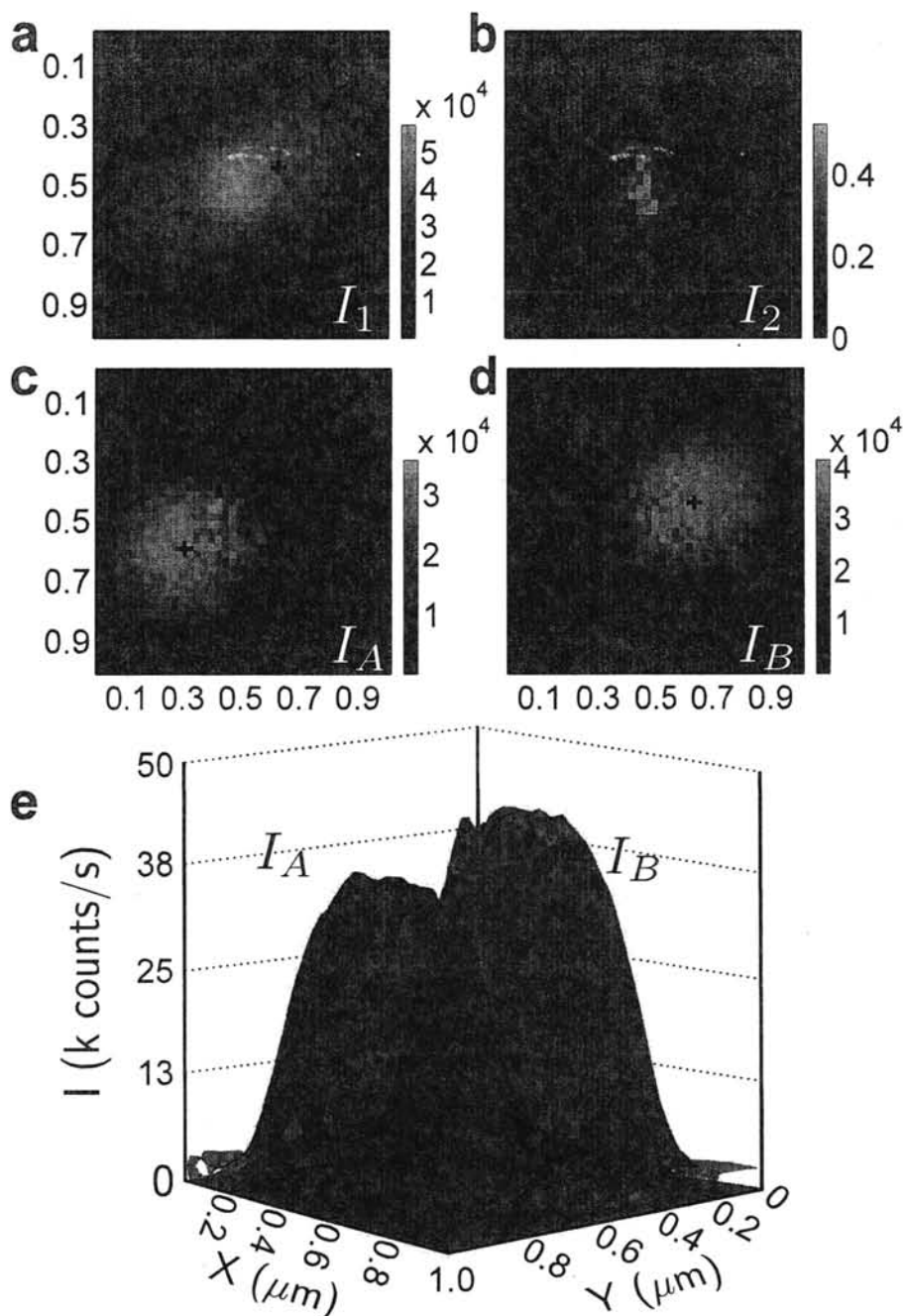


图 5.6 QSI 方法分辨距离为百纳米的两点。(a)、(b) 分别对应单光子和双光子成像。使用式 5.6，并按照 Section 5.3 节方法处理，获得 A、B 光强分布分别对应 (c)、(d)。高斯函数拟合 (c)、(d)，获得中心位置用“+”表示，“+”的长度分别对应 20 倍拟合误差。最终获得两点的之间的距离为 $366.1 \pm 2.8 \text{ nm}$ 。

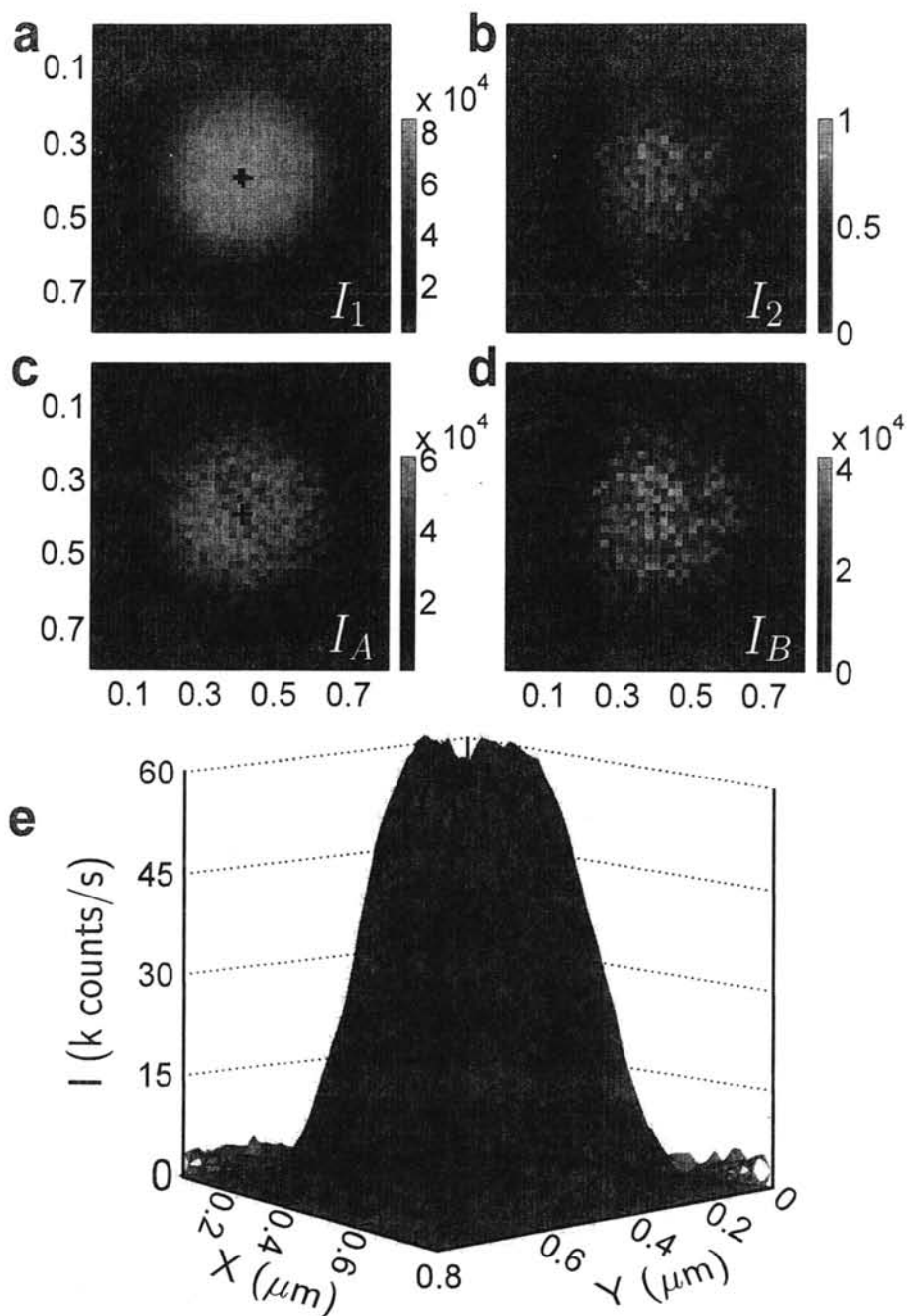


图 5.7 QSI 方法分辨距离小于十纳米的两点。(a)、(b) 分别对应单光子和双光子成像。使用式 5.6, 并按照 Section 5.3 节方法处理, 获得 A、B 光强分布分别对应 (c)、(d)。高斯函数拟合 (c)、(d), 获得中心位置用 “+” 表示, “+” 的长度分别对应 20 倍拟合误差。最终获得两点的之间的距离为 $8.5 \pm 2.4 \text{ nm}$ 。

5.7 成像分辨率

理论上 QSI 的分辨率只与统计光子数有关, 只要增加探测到的光子数, 原理上可以达到任意精度。通过观察图 5.7 或图 5.6 还可以可以发现一阶光强噪音很小, 噪音主要来源与二阶光强。这因为二阶光强, 即符合光子计数率远小于光子计数率: 光子计数率可以达到 10^4 counts/s 量级, 而符合计数率只有 1 counts/s 量级。符合计数率很低主要因为低探测效率导致的, 所以在低探测效率条件下, QSI 分辨率与符合光子的总计数有关。如果两点光斑完全重合, 并且探测到 N 对符合光子, 那么单个点的分辨精度,

$$\delta = \frac{a}{\sqrt{N_2}} \quad (5.9)$$

其中 a 为光学显微镜分辨率。若共聚焦显微镜分辨率为 400 nm, 要获得 10 nm 的分辨率, 两个完全重合的光斑至少需要探测 $N_2 = 1600$ 对符合光子。图 5.7 总共探测了 10^5 对符合光子, 所以可以达到纳米量级的分辨精度。

由于仪器的缺陷, 在实验上还有其他因素影响分辨率。其中最主要的一个因素就是 5.4 节讨论的平移台的稳定性。我们虽然可以使用参考色心进行定位反馈, 补偿长时间测量的漂移, 但是反馈过程需要重复定位, 平移台的重复精度会限制定位精度。图 5.6 和图 5.7 能达到 3 nm 以下分辨率, 小于平移台重复精度, 这是因为使用如下测量过程降低了重复定位误差的影响:

1. 扫描过程中每个像素积分时间为 0.2 s, 扫描获得整幅图像所需要时间约 5 min, 我们可以称为获得一帧图像, 含有一阶和二阶光强两幅图像。由于获得一帧图像的时间比较短, 漂移影响不大。
2. 获得一帧图像后, 使用参考色心进行定位, 获取纳米平移台的漂移量, 补偿漂移, 然后再进行 1 过程, 获得第二帧图像。
3. 循环重复 1, 2 两个过程, 可以获得 M 帧图像。对这 M 帧图像叠加, 即 N 幅一阶、二阶光强图像分别叠加, 可以获得最终图像。

可见 M 的大小决定了每个像素的积分时间, 例如 $M=500$, 每个像素积分时间为 100 s。由于每幅图像的定位偏差是随机的, 所以叠加图像后, 最终偏差为 $\Delta_{re}/\sqrt{M}$ 。其中 Δ_{re} 表示使用参考色心进行反馈控制的重复定位误差, 包含平移台漂移和平移台重复误差。我们可以统计每帧图像的定位偏差来确定 Δ_{re} , 例如 X 轴重复 24 次定位, 偏差统计如图 5.8, 可以获得其标准差为 5.0 nm。由于长时间测量 M 数值比较大, 最终图像偏差会很小, 例如 $M=500$ 时, 漂移和重复造成的误差只有 0.23 nm。采用反馈控制和多帧测量的方法, 可以减小仪器性能最成像的影响, 使分辨精度到达纳米以下。

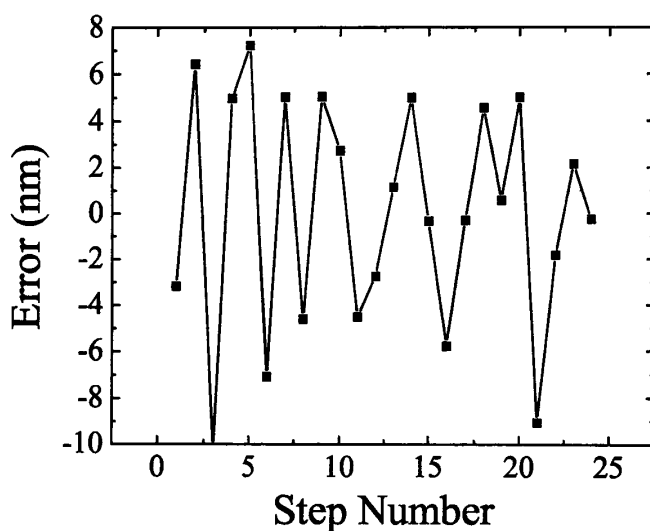


图 5.8 使用参考色心进行反馈控制的重复定位精度。X 轴重复 24 次定位，每两分钟定位一次，统计标准差为 5.0 nm。

通过比较理论误差和实验仪器的影响，可见对于我们的系统，仪器误差容易克服，剩下的主要问题是获得更高的符合光子数来获得更高的精度。为了尽量减少探测时间，可以通过提高探测效率的方法来提高符合计数率。符合计数率与探测效率成平方关系，所以提高探测效率可以非常有效的提高符合计数率，例如使用 SIL 结构可以将收集效率提高一个量级 [155, 157]，获得同样的精度只需要原先 1% 的时间，完成图 5.6 或图 5.7 只需几分钟。

5.8 区分任意两点偏振

除了对近邻两粒子的成像，这种基于量子测量的方法很容易扩展，用于区分两粒子其他不易区分物理量。例如，利用这种方法可以分析近邻 NV 色心的轴向。NV 色心的自发辐射速率会随 NV 色心的轴向与泵浦光的夹角变化而变化 [146, 200]。使用线偏光泵浦我们 [100] 晶向的样品，通过测量荧光强度与泵浦光偏振的关系，单个 NV 色心轴向由可能的四个方向降低为两个：如图 5.9(a)，对应 $\varphi = 0^\circ$ 和 $\varphi = 90^\circ$ 两种正交的情况，其中立方中心表示空穴位置，周围的小球表示氮原子可能的位置，同一种颜色的小球表示对应偏振测量有相同的结果。然而，如果两个色心高度重合，两色心的偏振情况有多种组合，只用光强测量偏振不能确定是何种组合。同样使用类似量子统计成像方法，同时测量一阶、二阶光强与偏振的关系，通过解二次方程可以获得每个色心的轴向情况。这里我们测量距离为 8.5 nm 的两个色心，可以测得一阶光强和二阶光强与泵浦光偏振的关系如图 5.9(b)，从而获得图 5.9(c)—每个色心荧光光强与泵浦光偏振的关系。可见两个色心的泵浦偏振行为类似，说明两者的偏振属于同一种情况：都是 $\varphi = 0^\circ$ 情况，或都是 $\varphi = 90^\circ$ 情况。图 5.9(c) 数据误差主要来源于二阶光强 I_2 ，可以使用如下函数对数据拟合

$$I_{A,B}(\varphi) = a_{A,B} + b_{A,B} \cos \varphi$$

获得系数，

$$\begin{aligned} a_A &= 37.5 \pm 0.4, & b_A &= -21.0 \pm 0.8 \\ a_B &= 23.1 \pm 0.5, & b_B &= -10.8 \pm 0.9 \end{aligned}$$

色心 B 在泵浦偏振为 90° 时，光强曲线有一定凹陷，这来源于 NV 色心在金刚石中的深度 [146]。

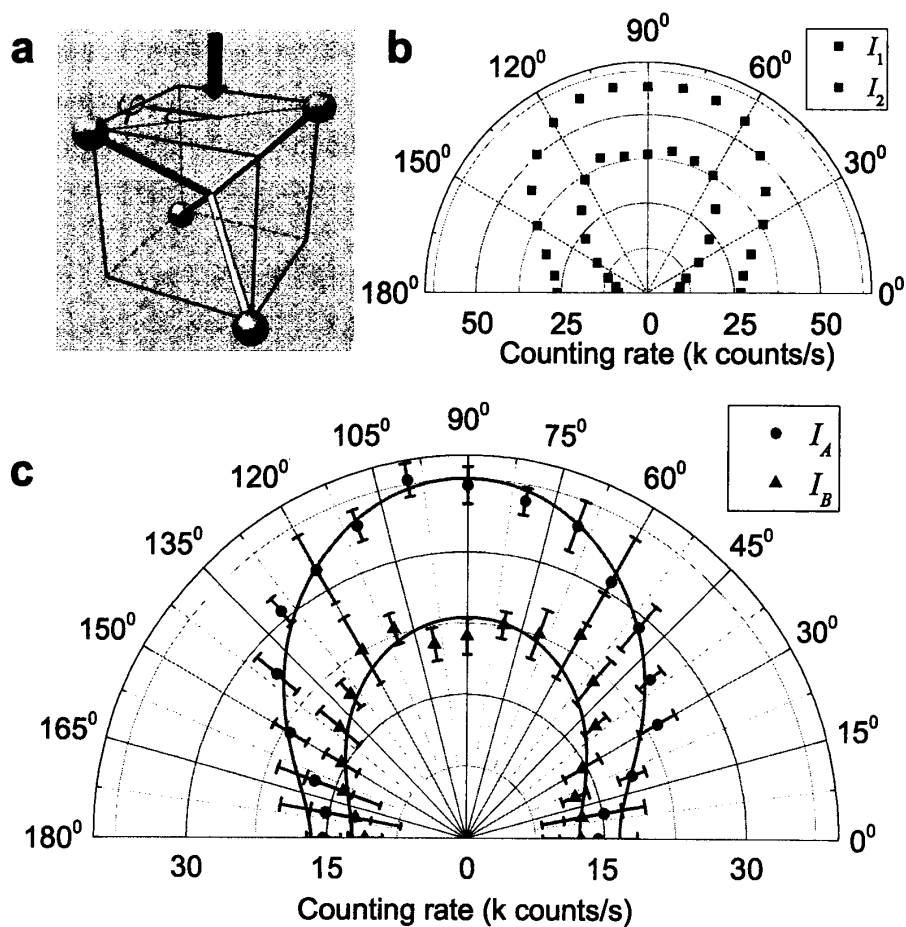


图 5.9 使用 QSI 方法分辨两个相邻色心的激发偏振关系。(a) NV 色心中氮原子的四个位置对应两组偏振；(b) 两个相邻 NV 色心的—阶光强和二阶光强与激发光偏振的关系；(c) 两色心各自光强与激发光偏振的关系，说明两个色心属于同一组偏振。

5.9 本章小结

提出量子统计成像方案，能够以任意精度分辨两点。实验中获得的分辨精度可以到 2.4 nm ，但是通过延长统计时间，或者提高光子收集效率，提高参与统计的符合光子数，可以将精度提高到 1 nm 以下。

量子统计测量方法除了可以适用于相邻物体的光学成像，量子统计测量技术还可以实现发光寿命，偏振和其他自由度的测量和分辨。同时，该测量技术可以实时测量近邻物体的动力学演化以及它们之间的相互作用，为实现进一步的量子信息技术提供了一种新的测量技术，也将在化学，材料，生物等方向得到应用。

使用量子效率高的单光子源和高收集效率的荧光收集系统，可以极大提高符合计数的效率，从而减小探测时间，提高分辨精度。方案不只限于两点，如果再对高阶光强加以测量，可以同时分辨多点，所以具有可扩展性。高阶光强的探测也依赖于荧光系统的效率，因此以后高效的单光子源的出现，会使这种测量方法具有很大的扩展空间。

第6章 突破衍射极限的量子关联成像

提高光学显微镜的分辨率在许多研究领域重要的需求和应用。在线性光学上, 光学衍射限制了显微镜的远场分辨率。最近几十年, 使用各种方法, 例如非线性效应, 或者荧光分子的闪烁效应, 发展了一系列超衍射极限显微技术。近年来, 利用量子力学原理的高精密测量成为某些领域的研究热点, 但是利用基于量子测量的量子超分辨成像仍然没有实现。目前, 大多数的量子成像方案只是限于使用非经典光照明物体的情形。所以实现超分辨成像主要有两类方法。一类方法是使用多光子吸收材料, 这类方案的原理类似于量子超分辨光刻 [57], 使用高空间频率的量子干涉实现超分辨。虽然在实验上使用关联测量的方法观察到了多光子干涉图样 [56, 59, 66], 但是由于缺少多光子吸收材料, 这种方法可行性不高。另一类方法是使用位置(或者动量)纠缠光探测物体, 容易通过关联探测获得超分辨 [62, 201]。自发参量下转化可以提供纠缠光子, 但其分辨率仍然受泵浦光衍射极限限制。获得高分辨率需要高亮度、高纠缠度的光源 [56, 58, 202], 而这种光源尚在研发中。以上超分辨方案都使用了照明光源的量子性, 所以需要非经典光源。与此相反, 也可以使用某些发光体产生的非经典光的量子性进行成像 [65, 203]。然而由于没有合适的发光体, 这类方案可行性尚未被测试。另外, 理论上证明共振荧光产生的多光子干涉可以用于对发光体的超分辨成像, 但是这种方法也只适合对束缚粒子的成像, 脆弱的量子效应导致它不可能完成生物成像。

光子反聚束效应是单个荧光发光体的共有的性质, 即便在室温条件下, 许多荧光物质也可以呈现出反聚束效应 [154, 204–206]。反聚束效应已经成为判断荧光发光体个数的一个基本工具 [207]。不止如此, 由于反聚束效应提供了非经典信息, 也可以用此来提高成像分辨率 [208]。虽然在理论上提出了用此提高成像系统分辨率, 实验上并未真正实现和验证。我们根据自己的共聚焦成像系统设计实验方案, 实现了利用反聚束效应的关联成像, 突破了衍射极限的限制。

6.1 实验原理

简单起见, 我们只考虑在 x 轴上一维成像的情况。构成荧光图像的基本单位是荧光辐射体, 单个荧光辐射即单光子源, 可以是单分子、单原子、单量子点或者我们使用的 NV 色心。经典荧光成像获得的是一阶光强的图像, 可以表示为 $I = A_1(x) = \sum \langle I_i(x) \rangle$, 其中 $I_i(x)$ 表示第图像上第 i 个辐射体在 x 处的光强。由于光学衍射, $\langle I_i(x) \rangle$ 呈现出一定半峰宽, 即光学分辨率极限。 $\langle I_i(x) \rangle$

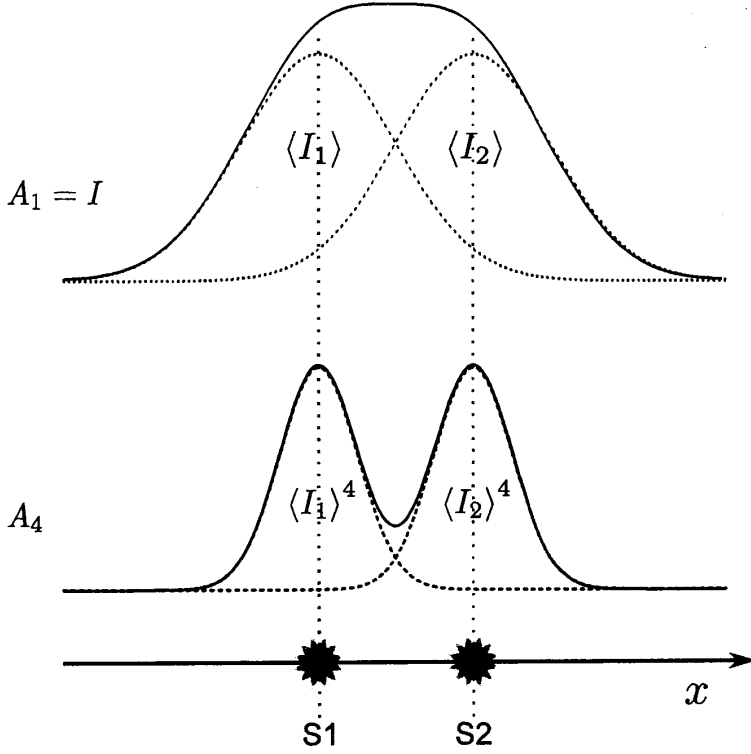


图 6.1 使用高阶光强参量提高分辨率原理。S1, S2 为单个荧光辐射体，各自对应的一阶光强和四阶光强参量分别为 $\langle I_i \rangle$ 、 $\langle I_i \rangle^4$ ($i = 1, 2$)，用虚线表示。一阶和四阶光强成像分别对应 $\langle I_1 \rangle + \langle I_2 \rangle$ 、 $\langle I_1 \rangle^4 + \langle I_2 \rangle^4$ ，用实线表示。每个荧光辐射体的四阶光强参量 $\langle I_i \rangle^4$ 有更窄的半峰宽，所以导致成像分辨率提高。

的 n 次方 $\langle I_i(x) \rangle^n$ 要比 $\langle I_i(x) \rangle$ 有更窄的半峰宽，因此由 $\langle I_i(x) \rangle^n$ 构成的图像： $A_n(x) = \sum_i \langle I_i(x) \rangle^n$ ，会有更高的分辨率。

简单地以两个荧光辐射体 S1, S2 为例，如图 6.1 假设单光子源对应成像的点扩散函数为高斯函数，

$$\langle I_{1,2}(x) \rangle = \exp(-(x - x_{1,2})^2 / \sigma^2)$$

$x_{1,2}$ 分别表示 S1, S2 所在位置， σ 对应分辨率。则一阶光强的成像函数对应，

$$I = \exp(-(x - x_1)^2 / \sigma^2) + \exp(-(x - x_2)^2 / \sigma^2)$$

而四阶光强参数成像函数为，

$$A_4(x) = \exp(-(x - x_1)^2 / (\sigma/2)^2) + \exp(-(x - x_2)^2 / (\sigma/2)^2)$$

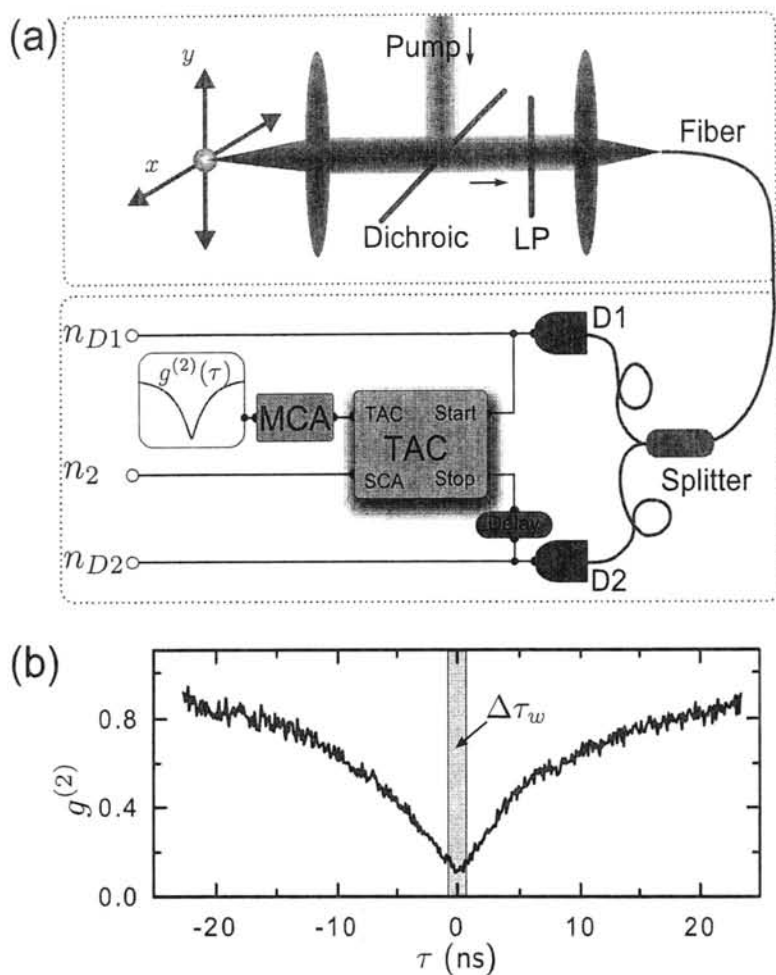


图 6.2 关联成像实验方案

可见四阶光强参数成像的分辨率对应 $\sigma/2$ ，所以比一阶图像分辨率高一倍。

经典光学成像探测每个点的光强 $\langle I_i(x) \rangle$ ，而我们方案探测 $\langle I_i(x) \rangle^n$ ，这相当于对原扩散函数进行 n 次方运算，得到的新的点扩散函数有更小的半峰宽，因此有更好的分辨率。

6.2 实验方案

方案的关键是如何实现 $\langle I_i(x) \rangle^n$ 探测，下面我们将讨论如何使用关联探测实现 $I^{(n)}(x) = \sum_i \langle I_i(x) \rangle^n$ 成像。先考虑 $n = 2$ 时，二阶关联的情况，由于荧光

体的单光子源条件, $\langle I_i^2 \rangle = 0$, 所以

$$\begin{aligned} G^{(2)}(0) &= \langle I^2 \rangle = \left\langle \left(\sum I_i \right)^2 \right\rangle \\ &= \sum_{i \neq j} \langle I_i I_j \rangle + \sum \langle I_i^2 \rangle \\ &= \sum_{i \neq j} \langle I_i I_j \rangle \end{aligned}$$

各个荧光体发光独立无关, 有 $\langle I_i I_j \rangle = \langle I_i \rangle \langle I_j \rangle$, 因此,

$$\begin{aligned} G^{(2)}(0) &= \sum_{i \neq j} \langle I_i I_j \rangle = \sum_{i \neq j} \langle I_i \rangle \langle I_j \rangle \\ &= \left(\sum \langle I_i \rangle \right)^2 - \sum \langle I_i \rangle^2 \\ &= I^2 - A_2 \end{aligned}$$

最终可以得到,

$$\begin{aligned} A_2 &= I^2 - G^{(2)}(0) \\ &= I^2(1 - g_0^{(2)}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

按照式 6.1 需要同时测量一阶和二阶光强, 因此实验方案与 5.2.1 类似。如图 6.2(a), 由共聚焦扫描模块完成图像扫描, 由光子探测统计模块完成单光子计数 n_{D1} 、 n_{D2} 和双光子计数 n_2 的记录。图 6.2(b) 显示了 SCA 符合窗口的位置和窗口宽度 $\Delta\tau_w$ 。单光子计数和双光子计数表示的 A_2 如下:

$$\begin{aligned} A_2 &= I_1^2(1 - g_2(0)) \\ &= (n_{D1} + n_{D2})^2 \left(1 - \frac{n_2}{n_{D1} \cdot n_{D2} \cdot \Delta\tau_w} \right) \end{aligned} \quad (6.2)$$

6.3 成像结果

图 6.3 显示了关联成像的结果: 其中图 6.3(a)、(b) 分别表示单光子 $n_{D1} + n_{D2}$ 图像和双光子 n_2 图像, 成像区域大约 $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ 。由于探测效率不高, 双光子计数率远小于单光子计数率, 因此在同样计数积分时间条件下, 双光子图像具有更大噪音。双光子图像与单光子图像差别比较大, 所以双光子图像本身就是一种获取新信息的成像方法。例如, 通过双光子图像, 我们判断荧光点分布密度, 尤其是每个光斑内的荧光点只有几个的时候。

单光子图像和双光子图像每个像素按照式 6.2 运算, 获得最终成像结果如 6.3(c)。与 6.3(a) 相比, 6.3(c) 左下角亮斑变暗, 这是因为 6.3(b) 对应位置的双

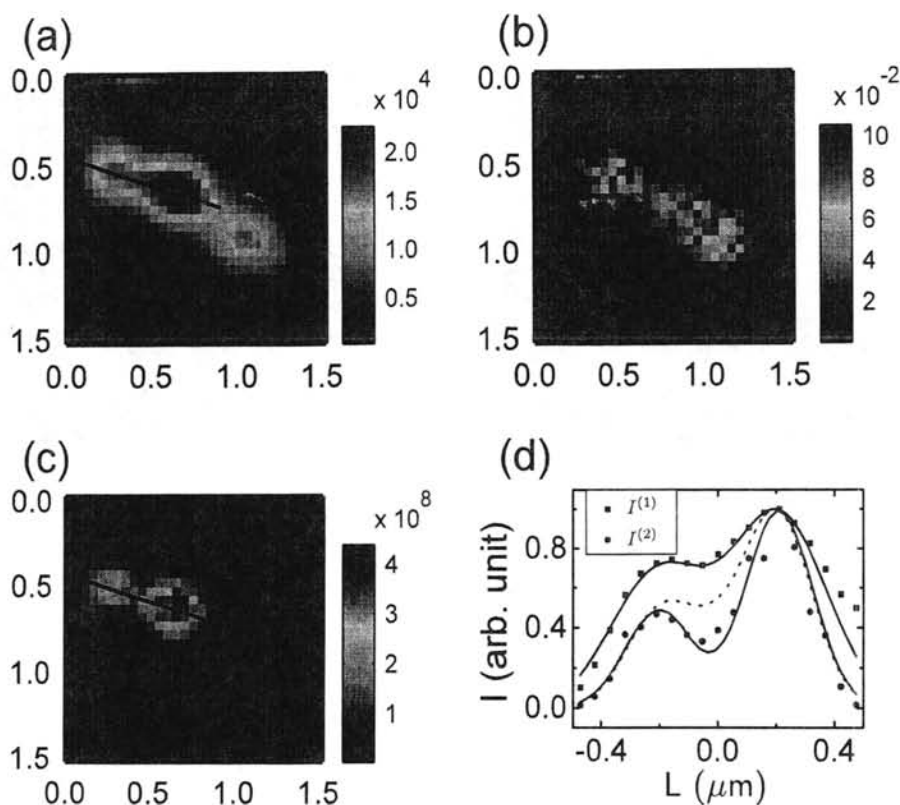


图 6.3 关联成像实验结果。(a)、(b) 分别表示单光子 $n_{D1} + n_{D2}$ 图像和双光子 n_2 图像，(a) 和 (b) 中像素按照式 6.2 运算，获得关联结果 (c)。(a) 和 (c) 中黑线上的数据点在 (d) 中比较，对应数据点上的实线为拟合曲线，虚线是黑色曲线的平方。

光子计数比较高，导致 $g_0^{(2)}$ 趋于 1，然而此处单光子计数远小于多个 NV 色心的计数，这说明此处的亮斑不是单个 NV 色心，而是杂质点。因此，通过单光子图像和双光子图像的比较，我们还可以有效的去除杂质荧光点的影响。

图 6.3 (d) 比较了 6.3(a) 和 6.3(c) 的分辨率，即经典成像和二阶关联成像比较。所选数据点在 6.3(a) 和 6.3(c) 中用黑线标出，分别对应 6.3(d) 中黑色和红色数据点。实线是两组数据的拟合曲线，虚线是单光子图像对应曲线的平方值，它中间的凹陷没有关联图像数据深，说明关联图像有更好的分辨率。关联图像有更深的凹陷很容易理解：中间区探测到了双光子计数，因此 $g_0^{(2)} > 1$ ，由式 6.1 可知此处的 A_2 值要比 n_1^2 值小。两组曲线半峰宽拟合数据相差 1.4 倍，与分辨率提高 $\sqrt{2}$ 倍的理论符合。

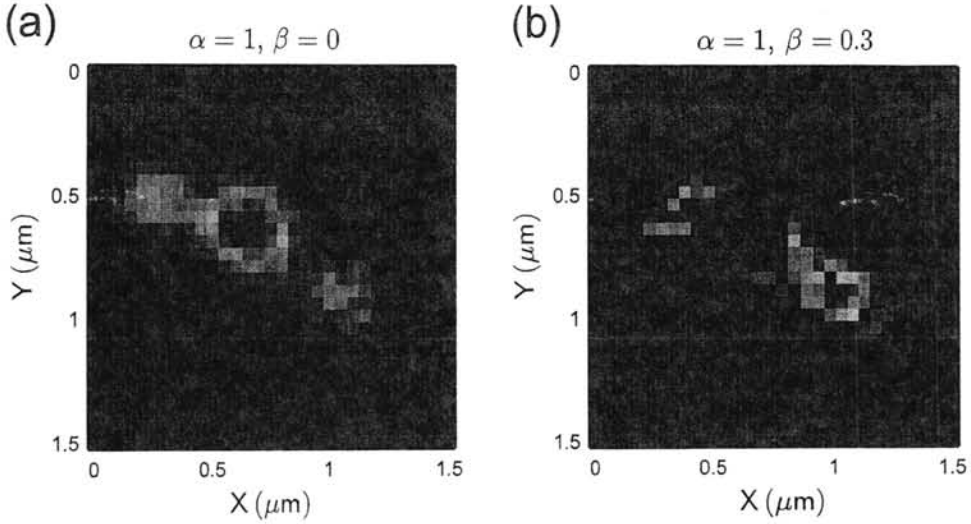


图 6.4 利用关联图像实现图像滤波。

6.4 其他用途：数字图像处理

利用式 6.2 获取关联图像，本质上是一个数字图像处理的过程，所以我们可以改造式 6.2，即改变处理算法，来实现特定的图像处理功能。由于可以同时处理两幅图像，并且两幅图像之间存在关联，所以图像处理具有更大灵活度。例如，我们可以定义一个新函数，

$$A_{2,\alpha\beta} = I^2 \cdot f_w(1 - \alpha(g_0^{(2)} - \beta))$$

其中 α 、 β 为参量，窗口函数 $f_w(x)$ 为，

$$f_w(x) = \begin{cases} x, & 0 \leq x \leq 1 \\ 0, & \text{other} \end{cases}$$

通过调节参量 α 、 β 的数值，可以实现对荧光体个数的图像滤波功能。如图 6.4，当 $\alpha = 1$ ， $\beta = 0.3$ 时，只有色心数目大于 1 的区域才能在 $A_{2,\alpha\beta}$ 图像上显示。

6.5 本章小结

我们首次在实验上将反聚束效应用于超分辨成像，提升了显微系统的分辨率，验证了这种方法的可行性。由于方案简单易行，只需要在现有共聚焦显微镜上加光子统计模块，即可获得分辨率的提升，所以方案对现有显微系统具有很强的通用性和兼容性。

与经典的光强图像相比，单光子和双光子图像提供了更多的信息，不仅可

以用来获取高分辨的图像，还可以用于数字图像处理，实现滤波等功能。由于单光子和双光子图像的相关性，对两幅图像进行数字图像处理有更大灵活性，这将会是一种新的图像处理技术。

关联成像可以对任意数量荧光体进行成像，使用高阶的光强可以进一步提高分辨率。单光子源亮度和系统探测效率决定了双光子(多光子)探测速率，从而限制了成像的速度。我们实验演示方案中系统探测效率不足 1%，导致需要几小时的成像时间，如果将探测效率提升一个量级(例如使用 SIL 结构)，就可以将成像时间降低两个量级，从而可以在几分钟内完成成像过程。金刚石表面全反射效应限制了 NV 色心的荧光收集效率，如果使用其他单光子源，例如高量子效率量子点，可以避免这个问题，从而获得很快的成像速度。因此关联成像方法的实际应用取决与荧光单光子源的发展，一旦有更合适的荧光源，相信这种成像方法会被广泛应用。

此页不缺内容

总结与展望

由于光学显微成像的一系列优点，在进入纳米时代的今天仍然有重要应用，同时光学分辨率限制也越显突出。目前，虽然已经实现一些超分辨成像方案，但是这些方法基本局限在对光强的测量上，并且各有一定缺陷。量子信息技术发展为测量和成像技术提供了新的平台，非经典光源的出现和单光子探测技术的成熟使一些量子测量和成像方案得以实现。

本文主要围绕单光子源的性质以及探测，研究了如何使用系统的量子性质实现超分辨成像，这为超分辨成像和提供了新的思路和路径。首先，第一章简要介绍了经典的光学显微成像技术，总结了目前出现的各种光学超分辨方案，分析了每种方案优点和限制。结合目前的显微成像技术，我们希望从量子信息领域获得一个突破口，因此介绍了一些量子信息的基本概念和量子测量的方法。两个领域的交叉会给我们一些新的想法：单光子源的非经典光源性质，有助于实现量子测量方案。

接下来一章，主要介绍了单光子源的性质和单光子源的 HBT 探测方案。结合 HBT 方案介绍了延时函数与二阶关联函数的性质，并考虑实际实验条件，讨论了探测的延时函数与二阶关联函数的关系。这为后续基于 HBT 实验的关联探测提供了理论支持。

第三章和第四章是实现量子成像方案的实验基础。其中第三章研究了如何搭建激光共聚焦装置实现单光子源的探测和检测。第四章研究如何制备 NV 色心，即制备单光子源。实验上我们完成了单个 NV 色心的制备，获得了理想的单光子源，并且借助 HBT 探测方案可以获得单光子反聚束效应的非经典信息，这为后续的量子成像实验提供了一个平台。

在具备实验平台的基础上，利用单光子源的反聚束效应，我们完成了第五、第六章的量子成像的实验工作。量子统计成像的不受限制的分辨两点，甚至可以将测量精度降至纳米水平以下；量子关联成像容易突破衍射极限，并且方案简单易行兼容现有显微系统。这些结果都证明在成像过程中引入非经典的量子信息的优势。不仅仅这些，这些方案都具有可扩展性。量子统计成像的方法测量的是位置关系，可以扩展到对其他物理量的测量。实验中也演示了如何实现对两组偏振量的分辨，这也容易扩展到时间等物理量的分辨，因此一种新的测量技术。量子关联成像的方法，可以扩展到高阶关联成像，进一步提高分辨率。此外，测量获得的单光子和双光子图像具有相关性，从这里可以发展出更灵活的数字图像处理技术。

利用单光子源性质的量子成像方案一个优势是其普适性，因为组成荧光物质的基本单位就是单光子源，因此理论上适合任何的荧光显微系统。在现有条件下，由于探测效率的缺陷，探测高阶关联需要较长的时间，因此需要选择相对稳定的单光子源，这也是我们利用 NV 色心实现演示的原因。尽管如此，由于金刚石对生物体的兼容性，近年来含 NV 色心的纳米金刚石在生物研究上开始使用，我们目前的方案也有应用价值。二阶关联强度与探测效率为平方关系，因此探测速度随效率增加迅速提高，当效率接近 100% 时，双光子计数与单光子计数相当，可以到达比较快的成像速度。若双光子计数率足够高，就可以在荧光分子漂白之前实现成像。随着技术的进步，探测器性能会进一步提高，也会出现亮度更高的单光子源，探测速度问题不是我们方案不可逾越的障碍。

更重要的是在成像方案中引入非经典光源和量子测量的方法。一方面这 will 将量子信息技术引入具体的经典技术应用领域，进一步推动量子信息的实用化；另一方面为实现更实用的光学超分辨技术提供了新的突破口。

参考文献

- [1] Attota R, Silver R. Optical microscope angular illumination analysis. *Opt Express*, 2012, 20(6):6693–6702.
- [2] Zernike F. Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects part II. *Physica*, 1942, 9(10):974–986.
- [3] Ambrose E J. A Surface Contact Microscope for the study of Cell Movements. *Nature*, 1956, 178:1194.
- [4] Axelrod D. Cell-substrate contacts illuminated by total internal reflection fluorescence. *J Cell Biol*, 1981, 89(1):141–145. PMID: 7014571 PMCID: PMC2111781.
- [5] Sako Y, Minoghchi S, Yanagida T. Single-molecule imaging of EGFR signalling on the surface of living cells. *Nat Cell Biol*, 2000, 2(3):168–172.
- [6] Brown A E, Hategan A, Safer D, et al. Cross-correlated TIRF/AFM reveals asymmetric distribution of force-generating heads along self-assembled, “synthetic” myosin filaments. *Biophys J*, 2009, 96(5):1952–1960.
- [7] Minsky M. Microscopy Apparatus: US 3,013,467.
- [8] Göppert-Mayer M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Ann Phys-leipzig*, 1931, 401(3):273–294.
- [9] Bayer E, Schaack G. Two-Photon Absorption of $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Physica Status Solidi B*, 1970, 41(2):827–835.
- [10] Abella I. Optical double-photon absorption in cesium vapor. *Phys Rev Lett*, 1962, 9(11):453–455.
- [11] Denk W, Strickler J H, Webb W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990, 248(4951):73–76.
- [12] Denk W, Strickler J P, Webb W W. Two-photon laser microscopy, July 23, 1991. US Patent 5,034,613.
- [13] Helmchen F, Denk W. Deep tissue two-photon microscopy. *Nat Methods*, 2005, 2(12):932–940.
- [14] Denk W, Svoboda K. Photon Upmanship: Techreview Why Multiphoton Imaging Is More than a Gimmick. *Neuron*, 1997, 18:351–357.
- [15] Buehler C, Kim K H, Greuter U, et al. Single-photon counting multicolor multiphoton fluo-

- rescence microscope. *J Fluoresc*, 2005, 15(1):41–51.
- [16] Pawley J B. *Handbook of biological confocal microscopy*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [17] Schwille P, Koriach J, Webb W W. Fluorescence correlation spectroscopy with single-molecule sensitivity on cell and model membranes. *Method Cell Biol*, 1999, 36(3):176–182.
- [18] Cheezum M K, Walker W F, Guilford W H. Quantitative comparison of algorithms for tracking single fluorescent particles. *Biophys J*, 2001, 81(4):2378.
- [19] Thompson R E, Larson D R, Webb W W. Precise Nanometer Localization Analysis for Individual Fluorescent Probes. *Biophys J*, 2002, 82(5):2775–2783.
- [20] Betzig E, Patterson G H, Sougrat R, et al. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science*, 2006, 313(5793):1642–1645.
- [21] Rust M J, Bates M, Zhuang X. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM). *Nat Methods*, 2006, 3(10):793–796.
- [22] Bates M, Huang B, Dempsey G T, et al. Multicolor super-resolution imaging with photo-switchable fluorescent probes. *Science*, 2007, 317(5845):1749–1753.
- [23] Huang B, Wang W, Bates M, et al. Three-dimensional super-resolution imaging by stochastic optical reconstruction microscopy. *Science*, 2008, 319(5864):810–813.
- [24] Pavani S R P, Thompson M A, Biteen J S, et al. Three-dimensional, single-molecule fluorescence imaging beyond the diffraction limit by using a double-helix point spread function. *P Natl Acad Sci*, 2009, 106(9):2995–2999.
- [25] Shroff H, Galbraith C G, Galbraith J A, et al. Live-cell photoactivated localization microscopy of nanoscale adhesion dynamics. *Nat Methods*, 2008, 5(5):417–423.
- [26] Klar T A, Jakobs S, Dyba M, et al. Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. *P Natl Acad Sci*, 2000, 97(15):8206–8210.
- [27] Klar T A, Engel E, Hell S W. Breaking Abbe's diffraction resolution limit in fluorescence microscopy with stimulated emission depletion beams of various shapes. *Phys Rev E*, 2001, 64(6):066613.
- [28] Dyba M, Hell S W. Photostability of a fluorescent marker under pulsed excited-state depletion through stimulated emission. *Appl Optics*, 2003, 42(25):5123–5129.
- [29] Eggeling C, Volkmer A, Seidel C A. Molecular Photobleaching Kinetics of Rhodamine 6G by One-and Two-Photon Induced Confocal Fluorescence Microscopy. *Chemphyschem*, 2005, 6(5):791–804.
- [30] Westphal V, Kastrup L, Hell S W. Lateral resolution of 28 nm ($\lambda/25$) in far-field fluorescence

- microscopy. *Applied Physics B*, 2003, 77(4):377–380.
- [31] Rittweger E, Han K Y, Irvine S E, et al. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nat Photon*, 2009, 3(3):144–147.
- [32] Westphal V, Rizzoli S O, Lauterbach M A, et al. Video-rate far-field optical nanoscopy dissects synaptic vesicle movement. *Science*, 2008, 320(5873):246–249.
- [33] Bretschneider S, Eggeling C, Hell S W. Breaking the diffraction barrier in fluorescence microscopy by optical shelving. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(21):218103.
- [34] Hell S W. Toward fluorescence nanoscopy. *Nat Biotechnol*, 2003, 21(11):1347–1355.
- [35] Hell S W. Far-field optical nanoscopy. *Science*, 2007, 316(5828):1153–1158.
- [36] Keller J, Schönle A, Hell S W. Efficient fluorescence inhibition patterns for RESOLFT microscopy. *Opt Express*, 2007, 15(6):3361–3371.
- [37] Gustafsson M G, Agard D A, Sedat J W. Doubling the lateral resolution of wide-field fluorescence microscopy using structured illumination. *Proceedings of BiOS 2000 The International Symposium on Biomedical Optics. International Society for Optics and Photonics*, 2000. 141–150.
- [38] Heintzmann R, Cremer C G. Laterally modulated excitation microscopy: improvement of resolution by using a diffraction grating. *Proceedings of BiOS Europe'98. International Society for Optics and Photonics*, 1999. 185–196.
- [39] Frohn J T, Knapp H F, Stemmer A. True optical resolution beyond the Rayleigh limit achieved by standing wave illumination. *P Natl Acad Sci*, 2000, 97(13):7232–7236.
- [40] Heintzmann R, Jovin T M, Cremer C. Saturated patterned excitation microscopy—a concept for optical resolution improvement. *J Opt Soc Am*, 2002, 19(8):1599–1609.
- [41] Heintzmann R. Saturated patterned excitation microscopy with two-dimensional excitation patterns. *Micron*, 2003, 34(6):283–291.
- [42] Gustafsson M G. Nonlinear structured-illumination microscopy: wide-field fluorescence imaging with theoretically unlimited resolution. *P Natl Acad Sci Usa*, 2005, 102(37):13081–13086.
- [43] Dertinger T, Colyer R, Iyer G, et al. Fast, background-free, 3D super-resolution optical fluctuation imaging (SOFI). *P Natl Acad Sci*, 2009, 106(52):22287–22292.
- [44] Ash E A, Nicholls G. Super-resolution aperture scanning microscope. *Nature*, 1972, 237(5357):510–512. PMID: 12635200.
- [45] Pohl W D. Optical near-field scanning microscope, August 5, 1986. US Patent 4,604,520.
- [46] Lewis A, Isaacson M, Harootunian A, et al. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope: I. light is efficiently transmitted through $\lambda/16$ diameter apertures. *Ultrami-*

- croscopy, 1984, 13(3):227–231.
- [47] Betzig E, Lewis A, Harootunian A, et al. Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM): Development and Biophysical Applications. *Biophys J*, 1986, 49(1):269–279.
- [48] Dürig U, Pohl D W, Rohner F. Near-field optical-scanning microscopy. *J Appl Phys*, 1986, 59(10):3318–3327.
- [49] Harootunian A, Betzig E, Isaacson M, et al. Super-resolution fluorescence near-field scanning optical microscopy. *Appl Phys Lett*, 1986, 49(11):674–676.
- [50] Specht M, Pedarnig J D, Heckl W M, et al. Scanning plasmon near-field microscope. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(4):476–479.
- [51] Wu P, Brand L. Resonance energy transfer: methods and applications. *Anal Biochem*, 1994, 218(1):1–13.
- [52] White N S, Errington R J. Fluorescence techniques for drug delivery research: theory and practice. *Adv Drug Deliver Rev*, 2005, 57(1):17–42.
- [53] Jares-Erijman E A, Jovin T M. FRET imaging. *Nat Biotechnol*, 2003, 21(11):1387–1395.
- [54] Truong K, Ikura M. The use of FRET imaging microscopy to detect protein–protein interactions and protein conformational changes in vivo. *Curr Opin Struc Biol*, 2001, 11(5): 573–578.
- [55] Tisler J, Oeckinghaus T, Stöhr R, et al. Single Defect Center Scanning Near-Field Optical Microscopy on Graphene. *arXiv:1301.0218*, 2013..
- [56] Afek I, Ambar O, Silberberg Y. High-NOON states by mixing quantum and classical light. *Science*, 2010, 328(5980):879–881.
- [57] D’Angelo M, Chekhova M V, Shih Y. Two-photon diffraction and quantum lithography. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(1):013602.
- [58] Fonseca E J S, Monken C H, Pádua S. Measurement of the de Broglie Wavelength of a Multiphoton Wave Packet. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(14):2868–2871.
- [59] Walther P, Pan J W, Aspelmeyer M, et al. De Broglie wavelength of a non-local four-photon state. *Nature*, 2004, 429(6988):158–161.
- [60] Giovannetti V, Lloyd S, Maccone L. Quantum-enhanced measurements: beating the standard quantum limit. *Science*, 2004, 306(5700):1330–1336.
- [61] Valencia A, Scarcelli G, D’Angelo M, et al. Two-Photon Imaging with Thermal Light. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(6):063601.
- [62] Giovannetti V, Lloyd S, Maccone L, et al. Sub-Rayleigh-diffraction-bound quantum imaging. *Phys Rev A*, 2009, 79(1):013827.
- [63] Ferri F, Magatti D, Gatti A, et al. High-resolution ghost image and ghost diffraction experi-

- ments with thermal light. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(18):183602.
- [64] Malik M, Shin H, O' Sullivan M, et al. Quantum ghost image identification with correlated photon pairs. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(16):163602.
- [65] Muthukrishnan A, Scully M O, Zubairy M S. Quantum microscopy using photon correlations. *J Opt B-Quantum S O*, 2004, 6(6):S575.
- [66] Pearlman A J, Ling A, Goldschmidt E A, et al. Enhancing image contrast using coherent states and photon number resolving detectors. *Opt Express*, 2010, 18(6):6033–6039.
- [67] Einstein A. *Ann Phys-paris*, 1905, 17:132–148.
- [68] Short R, Mandel L. Observation of sub-Poissonian photon statistics. *Phys Rev Lett*, 1983, 51(5):384–387.
- [69] Darquié B, Jones M P, Dingjan J, et al. Controlled single-photon emission from a single trapped two-level atom. *Science*, 2005, 309(5733):454–456.
- [70] Beugnon J, Jones M P, Dingjan J, et al. Quantum interference between two single photons emitted by independently trapped atoms. *Nature*, 2006, 440(7085):779–782.
- [71] Keller M, Lange B, Hayasaka K, et al. Continuous generation of single photons with controlled waveform in an ion-trap cavity system. *Nature*, 2004, 431(7012):1075–1078.
- [72] Maunz P, Moehring D, Olmschenk S, et al. Quantum interference of photon pairs from two remote trapped atomic ions. *Nat Phys*, 2007, 3(8):538–541.
- [73] Lounis B, Moerner W. Single photons on demand from a single molecule at room temperature. *Nature*, 2000, 407(6803):491–493.
- [74] Michler P, Kiraz A, Becher C, et al. A quantum dot single-photon turnstile device. *Science*, 2000, 290(5500):2282–2285.
- [75] Gerard J, Gayral B. InAs quantum dots: artificial atoms for solid-state cavity-quantum electrodynamics. *Physica E*, 2001, 9(1):131–139.
- [76] Santori C, Pelton M, Solomon G, et al. Triggered single photons from a quantum dot. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(8):1502–1505.
- [77] Sebold K, Michler P, Passow T, et al. Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(16):2920–2922.
- [78] Brokmann X, Giacobino E, Dahan M, et al. Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(5):712–714.
- [79] Kumano H, Kimura S, Endo M, et al. Triggered single-photon emission and cross-correlation properties in InAlAs quantum dot. *Physica E*, 2006, 32(1):144–147.
- [80] Kurtsiefer C, Mayer S, Zarda P, et al. Stable Solid-State Source of Single Photons. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(2):290–293.

- [81] Beveratos A, Kühn S, Brouri R, et al. Room temperature stable single-photon source. *Eur Phys J D*, 2002, 18(2):191–196.
- [82] Gaebel T, Popa I, Gruber A, et al. Stable single-photon source in the near infrared. *New J Phys*, 2004, 6(1):98.
- [83] Rabeau J, Chin Y, Prawer S, et al. Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(13):131926–131926.
- [84] Wang C, Kurtsiefer C, Weinfurter H, et al. Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation. *J. Phys. B*, 2006, 39(1):37.
- [85] Wu E, Jacques V, Treussart F, et al. Single-photon emission in the near infrared from diamond colour centre. *J Lumin*, 2006, 119:19–23.
- [86] Press D, Götzinger S, Reitzenstein S, et al. Photon Antibunching from a Single Quantum-Dot-Microcavity System in the Strong Coupling Regime. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(11):117402.
- [87] He Y M, He Y, Wei Y J, et al. On-demand semiconductor single-photon source with near-unity indistinguishability. *Nat Nanotechnol*, 2013, advance online publication.
- [88] Birowosuto M D, Sumikura H, Matsuo S, et al. Fast Purcell-enhanced single photon source in 1,550-nm telecom band from a resonant quantum dot-cavity coupling. *arXiv:1203.6171*, 2012. *Nature Scientific Reports* 2 (2012) 321.
- [89] Schneider C, Heindel T, Huggenberger A, et al. Microcavity enhanced single photon emission from an electrically driven site-controlled quantum dot. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(9):091108.
- [90] Kimble H. The quantum internet. *Nature*, 2008, 453(7198):1023–1030.
- [91] Chuang I L, Yamamoto Y. Simple quantum computer. *Phys Rev A*, 1995, 52(5):3489.
- [92] Turchette Q A, Hood C, Lange W, et al. Measurement of conditional phase shifts for quantum logic. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(25):4710–4713.
- [93] Knill E, Laflamme R, Milburn G J. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 2001, 409(6816):46–52.
- [94] Brassard G, Lütkenhaus N, Mor T, et al. Limitations on practical quantum cryptography. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(6):1330–1333.
- [95] Waks E, Inoue K, Santori C, et al. Secure communication: Quantum cryptography with a photon turnstile. *Nature*, 2002, 420(6917):762–762.
- [96] Beveratos A, Brouri R, Gacoin T, et al. Single Photon Quantum Cryptography. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(18):187901.
- [97] Alléaume R, Treussart F, Messin G, et al. Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source. *New J Phys*, 2004, 6(1):92.
- [98] Pittman T, Jacobs B, Franson J. Probabilistic quantum logic operations using polarizing beam

- splitters. *Phys Rev A*, 2001, 64(6):062311.
- [99] Rarity J, Owens P, Tapster P. Quantum random-number generation and key sharing. *J Mod Optic*, 1994, 41(12):2435–2444.
- [100] Jennewein T, Achleitner U, Weihs G, et al. A fast and compact quantum random number generator. *Rev Sci Instrum*, 2000, 71(4):1675–1680.
- [101] Stefanov A, Gisin N, Guinnard O, et al. Optical quantum random number generator. *J Mod Optic*, 2000, 47(4):595–598.
- [102] Kimble H, Dagenais M, Mandel L. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys Rev Lett*, 1977, 39(11):691–695.
- [103] Vogel W, Welsch D G. *Quantum optics*. Wiley-Vch, 2006.
- [104] Scully M O, Zubairy M S. *Quantum optics*, volume 67. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1997: 648.
- [105] Hijkema M, Weber B, Specht H P, et al. A single-photon server with just one atom. *Nat Phys*, 2007, 3(4):253–255.
- [106] McKeever J, Boca A, Boozer A, et al. Deterministic generation of single photons from one atom trapped in a cavity. *Science*, 2004, 303(5666):1992–1994.
- [107] Lee T H, Kumar P, Mehta A, et al. Oriented semiconducting polymer nanostructures as on-demand room-temperature single-photon sources. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(1):100–102.
- [108] Lukishova S G, Schmid A W, McNamara A J, et al. Room temperature single-photon source: single-dye molecule fluorescence in liquid crystal host. *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, 2003, 9(6):1512–1518.
- [109] Ward M, Farrow T, See P, et al. Electrically driven telecommunication wavelength single-photon source. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(6):063512–063512.
- [110] Patel R B, Bennett A J, Cooper K, et al. Postselective Two-Photon Interference from a Continuous Nonclassical Stream of Photons Emitted by a Quantum Dot. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(20):207405.
- [111] Kako S, Santori C, Hoshino K, et al. A gallium nitride single-photon source operating at 200 K. *Nat Mater*, 2006, 5(11):887–892.
- [112] Vuckovic J, Fattal D, Santori C, et al. Enhanced single-photon emission from a quantum dot in a micropost microcavity. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(21):3596–3598.
- [113] Bennett A, Unitt D, Shields A, et al. Influence of exciton dynamics on the interference of two photons from a microcavity single-photon source. *Opt Express*, 2005, 13(20):7772–7778.
- [114] Ates S, Agha I, Gulinatti A, et al. Improving the performance of bright quantum dot single photon sources using amplitude modulation. *arXiv:1208.2296*, 2012..

- [115] Aoki T, Dayan B, Wilcut E, et al. Observation of strong coupling between one atom and a monolithic microresonator. *Nature*, 2006, 443(7112):671–674.
- [116] Basché T, Moerner W E, Orrit M, et al. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(10):1516–1519.
- [117] Spear K E, Dismukes J P. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology, volume 25. Wiley-Interscience, 1994.
- [118] Denisenko A, Kohn E. Diamond power devices. Concepts and limits. *Diam Relat Mater*, 2005, 14(3):491–498.
- [119] Twitchen D, Whitehead A, Coe S, et al. High-voltage single-crystal diamond diodes. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2004, 51(5):826–828.
- [120] Wisitsora-At A, Kang W, Davidson J, et al. High current diamond field emission diode. *J Vac Sci Technol*, 2003, 21(4):1671–1674.
- [121] <http://www.e6.com>.
- [122] Heidinger R, Dammertz G, Meier A, et al. CVD diamond windows studied with low-and high-power millimeter waves. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 2002, 30(3):800–807.
- [123] Sussmann R, Brandon J, Coe S, et al. CVD diamond: a new engineering material for thermal, dielectric and optical applications. *Ind Diamond Rev*, 1998, 58(578):69–77.
- [124] Zhang Y, Zang C, Ma H, et al. HPHT synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration. *Diam Relat Mater*, 2008, 17(2):209–211.
- [125] Balmer R, Brandon J, Clewes S, et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *J. Phys.*, 2009, 21(36):364221.
- [126] <http://refractiveindex.info/>.
- [127] 藏传义. 浅谈金刚石中的氮杂质. *Proceedings of 第四届郑州国际超硬材料及制品研讨会论文集*, 2003.
- [128] Rondin L, Dantelle G, Slablab A, et al. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. *Phys Rev B*, 2010, 82(11):115449.
- [129] Nizovtsev A, Kilin S, Jelezko F, et al. A quantum computer based on NV centers in diamond: Optically detected nutations of single electron and nuclear spins. *Opt Spectrosc+*, 2005, 99(2): 233–244.
- [130] Wrachtrup J, Jelezko F. ^{*} Processing quantum information in diamond. *J. Phys.*, 2006, 18(21):S807–S824.
- [131] Prawer S, Greentree A D. Diamond for Quantum Computing. *Science*, 2008, 320(5883):1601–1602.
- [132] Neumann P, Kolesov R, Naydenov B, et al. Quantum register based on coupled electron spins

- in a room-temperature solid. *Nat Phys*, 2010, 6(4):249–253.
- [133] Hausmann B J M, Shields B, Quan Q, et al. Integrated diamond networks for quantum nanophotonics. *arXiv:1111.5330*, 2011..
- [134] Bernien H, Hensen B, Pfaff W, et al. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by 3 meters. *arXiv:1212.6136*, 2012..
- [135] Sipahigil A, Goldman M L, Togan E, et al. Quantum Interference of Single Photons from Remote Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(14):143601.
- [136] Maze J, Stanwix P, Hodges J, et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 2008, 455(7213):644–647.
- [137] Balasubramanian G, Chan I, Kolesov R, et al. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. *Nature*, 2008, 455(7213):648–651.
- [138] Pham L M, Le Sage D, Stanwix P L, et al. Magnetic field imaging with nitrogen-vacancy ensembles. *New J Phys*, 2011, 13(4):045021.
- [139] Jelezko F, Tietz C, Gruber A, et al. Spectroscopy of Single N-V Centers in Diamond. *Single Mol*, 2001, 2(4):255–260.
- [140] Dräbenstedt A, Fleury L, Tietz C, et al. Low-temperature microscopy and spectroscopy on single defect centers in diamond. *Phys Rev B*, 1999, 60(16):11503–11508.
- [141] Chen X D, Dong C H, Sun F W, et al. Temperature dependent energy level shifts of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(16):161903–161903.
- [142] 武鄂. 基于金刚石氮镍色心的单光子源的研究及应用 [D]. 华东师范大学, 2007.
- [143] Lenef A, Brown S W, Redman D A, et al. Electronic structure of the N-V center in diamond: Experiments. *Phys Rev B*, 1996, 53(20):13427–13440.
- [144] Reddy N, Manson N, Krausz E. Two-laser spectral hole burning in a colour centre in diamond. *J Lumin*, 1987, 38(1):46–47.
- [145] Loubser J H N, Wyk J A v. Electron spin resonance in the study of diamond. *Rep Prog Phys*, 1978, 41(8):1201.
- [146] Epstein R, Mendoza F, Kato Y, et al. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond. *Nat Phys*, 2005, 1(2):94–98.
- [147] Oort E v, Manson N B, Glasbeek M. Optically detected spin coherence of the diamond N-V centre in its triplet ground state. *J Phys C Solid State*, 1988, 21(23):4385.
- [148] Gruber A, Dräbenstedt A, Tietz C, et al. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. *Science*, 1997, 276(5321):2012–2014.
- [149] Davies G, Hamer M, Davies G, et al. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond. *P Roy Soc Lond A Mat*, 1976, 348(1653):285–298.

- [150] Childress L I. Coherent manipulation of single quantum systems in the solid state[D]. Harvard University, March, 2007. Luckin Group.
- [151] Childress L, Taylor J M, Sørensen A S, et al. Fault-Tolerant Quantum Communication Based on Solid-State Photon Emitters. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(7):070504.
- [152] Nizovtsev A, Kilin S, Tietz C, et al. Modeling fluorescence of single nitrogen–vacancy defect centers in diamond. *Physica B*, 2001, 308–310(0):608–611.
- [153] Minsky M. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning*, 1988, 10(4): 128–138.
- [154] Wu X W, Gong M, Dong C H, et al. Anti-bunching and luminescence blinking suppression from plasmon-interacted single CdSe/ZnS quantum dot. *Opt Express*, 2010, 18(6):6340–6346.
- [155] Hadden J P, Harrison J P, Stanley-Clarke A C, et al. Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(24):241901–241901.
- [156] Babinec T M, Hausmann B J, Khan M, et al. A diamond nanowire single-photon source. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(3):195–199.
- [157] Siyushev P, Kaiser F, Jacques V, et al. Monolithic diamond optics for single photon detection. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(24):241902–241902.
- [158] Schröder T, Schell A W, Kewes G, et al. Fiber-integrated diamond-based single photon source. *Nano Lett*, 2010, 11(1):198–202.
- [159] Schröder T, Fujiwara M, Noda T, et al. A nanodiamond-tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency. *Opt Express*, 2012, 20(10):10490–10497.
- [160] Le Sage D, Pham L M, Bar-Gill N, et al. Efficient photon detection from color centers in a diamond optical waveguide. *Phys Rev B*, 2012, 85(12):121202.
- [161] Aharonovich I, Greentree A D, Prawer S. Diamond photonics. *Nat Photon*, 2011, 5(7):397–405.
- [162] Faraon A, Barclay P E, Santori C, et al. Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity. *Nat Photonics*, 2011, 5(5):301–305.
- [163] Choy J T, Hausmann B J M, Babinec T M, et al. Enhanced single-photon emission from a diamond-silver aperture. *Nat Photonics*, 2011, 5(12):738–743.
- [164] Wang C F, Hanson R, Awschalom D D, et al. Fabrication and characterization of two-dimensional photonic crystal microcavities in nanocrystalline diamond. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(20):201112–201112–3.
- [165] Orwa J, Greentree A, Aharonovich I, et al. Fabrication of single optical centres in diamond—

- a review. *J Lumin*, 2010, 130(9):1646–1654.
- [166] Pezzagna S, Rogalla D, Wildanger D, et al. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks. *New J Phys*, 2011, 13(3):035024.
- [167] Iakoubovskii K, Adriaenssens G. Optical detection of defect centers in CVD diamond. *Diam Relat Mater*, 2000, 9(7):1349–1356.
- [168] Kennedy T A, Colton J S, Butler J E, et al. Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:4190.
- [169] Rabeau J R, Stacey A, Rabeau A, et al. Single Nitrogen Vacancy Centers in Chemical Vapor Deposited Diamond Nanocrystals. *Nano Lett*, 2007, 7(11):3433–3437.
- [170] <http://www.srim.org/>.
- [171] Pezzagna S, Naydenov B, Jelezko F, et al. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond. *New J Phys*, 2010, 12(6):065017.
- [172] Naydenov B, Richter V, Beck J, et al. Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(16):163108.
- [173] Schwartz J, Aloni S, Ogletree D F, et al. Effects of low-energy electron irradiation on formation of nitrogen–vacancy centers in single-crystal diamond. *New J Phys*, 2012, 14(4):043024.
- [174] Solin S A, Ramdas A K. Raman Spectrum of Diamond. *Phys Rev B*, 1970, 1(4):1687–1698.
- [175] Herchen H, Cappelli M A. First-order Raman spectrum of diamond at high temperatures. *Phys Rev B*, 1991, 43(14):11740–11744.
- [176] Meijer J, Burchard B, Domhan M, et al. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(26):261909.
- [177] Tseng A A, Chen K, Chen C D, et al. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development. *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, 2003, 26(2):141–149.
- [178] Haller I, Hatzakis M, Srinivasan R. High-resolution positive resists for electron-beam exposure. *Ibm J Res Dev*, 1968, 12(3):251–256.
- [179] Balasubramanian G, Neumann P, Twitchen D, et al. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nat Mater*, 2009, 8(5):383–387.
- [180] Ruckstuhl T, Enderlein J, Jung S, et al. Forbidden light detection from single molecules. *Anal Chem*, 2000, 72(9):2117–2123.
- [181] Barth M, Nüsse N, Löchel B, et al. Controlled coupling of a single-diamond nanocrystal to a photonic crystal cavity. *Opt Lett*, 2009, 34(7):1108–1110.
- [182] Kolesov R, Grotz B, Balasubramanian G, et al. Wave-particle duality of single surface plas-

- mon polaritons. *Nat Phys*, 2009, 5(7):470–474.
- [183] Huck A, Kumar S, Shakoor A, et al. Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(9):096801.
- [184] Horowitz V R, Alemán B J, Christle D J, et al. Electron spin resonance of nitrogen-vacancy centers in optically trapped nanodiamonds. *arXiv:1206.1573*, 2012..
- [185] Fu C C, Lee H Y, Chen K, et al. Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers. *P Natl Acad Sci*, 2007, 104(3):727–732.
- [186] Xing Y, Dai L. Nanodiamonds for nanomedicine. *Nanomedicine-uk*, 2009, 4(2):207–218.
- [187] Mohan N, Tzeng Y K, Yang L, et al. Sub-20-nm Fluorescent Nanodiamonds as Photostable Biolabels and Fluorescence Resonance Energy Transfer Donors. *Adv Mater*, 2010, 22(7):843–847.
- [188] McGuinness L, Yan Y, Stacey A, et al. Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(6):358–363.
- [189] Wolters J, Schell A W, Kewes G, et al. Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(14):141108–141108–3.
- [190] Smith B R, Gruber D, Plakhotnik T. The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds. *Diam Relat Mater*, 2010, 19(4):314–318.
- [191] Song X, Wang G, Liu X, et al. Generation of nitrogen-vacancy color center in nanodiamonds by high temperature annealing. *Appl Phys Lett*, 2013, 102:133109.
- [192] Liu X, Wang G, Song X, et al. Energy transfer from a single nitrogen-vacancy center in nanodiamond to a graphene monolayer. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(23):233112–233112.
- [193] Dolde F, Jakobi I, Naydenov B, et al. Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond. *Nat Phys*, 2013..
- [194] Alivisatos P. The use of nanocrystals in biological detection. *Nat Biotechnol*, 2004, 22(1):47–52.
- [195] Patterson G, Davidson M, Manley S, et al. Superresolution imaging using single-molecule localization. *Annu Rev Phys Chem*, 2010, 61:345–367.
- [196] Abadie J, Abbott B, Abbott R, et al. A gravitational wave observatory operating beyond the quantum shot-noise limit. *Nat Phys*, 2011, 7(12):962–965.
- [197] Nagata T, Okamoto R, O’Brien J L, et al. Beating the standard quantum limit with four-entangled photons. *Science*, 2007, 316(5825):726–729.
- [198] Sun F, Liu B, Gong Y, et al. Experimental demonstration of phase measurement precision beating standard quantum limit by projection measurement. *Europhys Lett*, 2008, 82(2):

24001.

- [199] Xiang G Y, Higgins B L, Berry D W, et al. Entanglement-enhanced measurement of a completely unknown optical phase. *Nat Photonics*, 2011, 5(1):43–47.
- [200] Alegre T P M, Santori C, Medeiros-Ribeiro G, et al. Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond. *Phys Rev B*, 2007, 76(16):165205.
- [201] Tsang M. Quantum Imaging beyond the Diffraction Limit by Optical Centroid Measurements. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(25):253601.
- [202] Nogueira W A T, Walborn S P, Pádua S, et al. Experimental Observation of Spatial Antibunching of Photons. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(18):4009–4012.
- [203] Hell S W, Soukka J, Hänninen P E. Two-and multiphoton detection as an imaging mode and means of increasing the resolution in far-field light microscopy: A study based on photon-optics. *Bioimaging*, 1995, 3(2):64–69.
- [204] Patrick Ambrose W, Goodwin P M, Enderlein J, et al. Fluorescence photon antibunching from single molecules on a surface. *Chem Phys Lett*, 1997, 269(3):365–370.
- [205] Brouri R, Beveratos A, Poizat J P, et al. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt Lett*, 2000, 25(17):1294–1296.
- [206] Lounis B, Bechtel H, Gerion D, et al. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chem Phys Lett*, 2000, 329(5):399–404.
- [207] Ta H, Wolfrum J, Herten D P. An extended scheme for counting fluorescent molecules by photon-antibunching. *P Soc Photo-opt Ins*, 2010, 20(1):119–124.
- [208] Schwartz O, Oron D. Improved resolution in fluorescence microscopy using quantum correlations. *Phys Rev A*, 2012, 85(3).

此页不缺内容

致 谢

在论文完成之际，首先我要感谢我的导师郭光灿教授、孙方稳副教授以及韩正甫教授。郭光灿老师平易近人，科研思路也非常活跃，他所作的报告妙趣横生，能够给我们富于启发性的指导，由他主持的实验室为我们年轻人提供了良好的科研环境和科研设备。孙方稳老师是富有科研激情的年轻老师，他在科研第一线上给了我悉心的指导，从实验方案的讨论到论文的书写都给了我许多优秀而直接的建议，这使我得以迅速成长。另外，他思路开阔，鼓励并支持我们按照自己想法大胆试验，感谢他在我困难的时候对我的信任和支持。韩正甫老师在我研究生早期阶段提供了许多指导，使我了解科学研究的基本思路。几位老师的言传身教是我这一生中最宝贵的财富，没有他们的指导，我不可能在这一领域取得相应的科研成果。

从2007年开始，与邹长铃同学在这个课题组共同工作，他热情的科研态度和勤奋的工作作风给我很大的影响。无论生活还是科研上他都给了我许多无私帮助，这里祝福他合家幸福美满。现在远在海外董春华博士，在我刚入实验室的时候领我做实验，从他那里学到了很多实验技巧，在苏州共同学习了金刚石的加工工艺，从他那里获得很多鼓励和成果，祝他在新的工作岗位上事业有成。陈向东同学善于刻苦钻研，实验上帮我发现了很多问题，并且工作上给我很多帮助。当我们使用实验仪器出现冲突时，他往往先考虑让我使用，很荣幸与这样无私的同学在一个实验平台上工作。另外，同在一办公室的李聪聪、李燊、龚赵军、周雷鸣、申敖、沈振等同学创造了很好的学习气氛，希望他们以后在学业上更上一层楼。任希峰副教授及其小组的成员也在实验工作上给我不少帮助。实验上紧缺的零部件刘爱萍和蔡永旌同学都会无私的提供，这保证了实验进度的进展。

感谢实验室里与给予我帮助老师和同学。陈巍副教授、柳必恒副教授、王双博士、李宏伟博士在实验上帮我解决了一些问题。郭国平教授小组为我EBL实验提供了支持，感谢他组内的李海欧博士、周诚和韦达同学给我提供的实验指导。叶淮老师和段开敏老师帮忙解决了生活和科研上的许多问题，使我能够静心科研。在实验仪器的购买上，王涛老师替我处理了一些复杂的手续，节省了我大量时间。

感谢本科以来的同学在科大九年的美好友谊，他们是崔珂、李力、罗希望、刘广君、姚尧、李方毅、董磊等。李力、罗希望、姚尧、李方毅作为实验室同学，在科研上也相互讨论帮助，促进了我的进步。

两年来，刘晓迪同学陪我度过很多难忘的时光。她温柔体贴，在生活上给我许多照料和帮助，在工作上给予理解和鼓励。同她校园漫步和讨论科研问题的日子是如此美妙！

感谢家人对我的支持。作为从农村出来的孩子，自然明白父母养育的艰辛。很感谢父亲对我兴趣的支持，一直以来他都尊重我的选择。母亲一直来默默的支持也是我学习的动力，她温蕴平和的性格也是我一生的财富。求学以来，三位姐姐也一直知寒问暖的关心我，困惑当中从她们那里得到许多鼓励，这里也祝福她们合家幸福。

最后衷心感谢那些周围给我影响的人。三人行必有我师，从每个认识人的那里必然会学到一些宝贵人生经验，这些都会潜移默化的影响到我。

崔金明

2013年5月21日
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

发表论文:

1. **J. Cui**, F. Sun, X. Chen, Z. Gong, and G. Guo, “Quantum statistical imaging of particles without restriction of the diffraction limit”, *Physical Review Letters* **110**, 153901 (2013).
2. **J. Cui**, C. Dong, C. Zou, F. Sun, Y. Xiao, Z. Han, and G. Guo, “Controlling deformation in a high quality factor silica microsphere toward single directional emission”, *Applied Optics* **52**, 298–301 (2013)
3. **J. Cui**, X. Chen, L. Fan, Z. Gong, C. Zou, F. Sun, Z. Han, and G. Cuo, “Generation of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond with Ion Implantation”, *Chinese Physics Letters* **29**, 036 103 (2012).
4. C. Zou, C. Dong, **J. Cui**, F. Sun, Y. Yang, X. Wu, Z. Han, and G. Guo, “Whispering gallery mode optical microresonators: fundamentals and applications”, *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **42**, 1155 (2012).
5. X. Chen, F. Sun, C. Zou, **J. Cui**, L. Zhou and G.-C. Guo, “Vector magnetic field sensing by a single nitrogen vacancy center in diamond”, *EPL* **101**, 67003 (2013)
6. C. Zhang, C. Zou, Y. Yan, C. Wei, **J. Cui**, F. Sun, J. Yao and Y. Zhao, “Self-Assembled Organic Crystalline Microrings as Active Whispering-Gallery-Mode Optical Resonators”, *Advanced Optical Materials*, DOI: 10.1002/adom.201200065, (2013)
7. X. Chen, C. Dong, F. Sun, C. Zou, **J. Cui**, Z. Han, and G. Guo, “Temperature dependent energy level shifts of nitrogen-vacancy centers in diamond”, *Applied Physics Letters* **99**, 161 903 (2011).
8. C. Zou, F. Sun, C. Dong, X. Ren, **J. Cui**, X. Chen, Z. Han, and G. Guo, “Broad-band integrated polarization beam splitter with surface plasmon”, *Optics letters* **36**, 3630–3632 (2011).
9. C. Zou, Y. Xiao, Z. Han, C. Dong, X. Chen, **J. Cui**, G. Guo, and F. Sun, “High-Q nanoring surface plasmon microresonator”, *JOSA B* **27**, 2495–2498 (2010).

10. C. Zou, F. Sun, Y. Xiao, C. Dong, X. Chen, **J. Cui**, Q. Gong, Z. Han, and G. Guo, “Plasmon modes of silver nanowire on a silica substrate”, *Applied Physics Letters* **97**, 183 102–183 102 (2010).
11. X. Wu, M. Gong, C. Dong, **J. Cui**, Y. Yang, F. Sun, Z. Han, and G. Guo, “Anti-bunching and luminescence blinking suppression from plasmon-interacted single CdSe/ZnS quantum dot”, *Optics express* **18**, 6340–6346 (2010).
12. C. Dong, C. Zou, Y. Xiao, **J. Cui**, Z. Han, and G. Guo, “Modified transmission spectrum induced by two-mode interference in a single silica microsphere”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **42**, 215 401 (2009).
13. X. Wu, C. Zou, **J. Cui**, Y. Yang, Z. Han, and G. Guo, “Modal coupling strength in a fibre taper coupled silica microsphere”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **42**, 085 401 (2009).
14. C. Dong, C. Zou, **J. Cui**, Y. Yang, Z. Han, and G. Guo, “Ringing phenomenon in silica microspheres”, *Chinese Optics Letters* **7**, 299–301 (2009).
15. Y. Yang, Y. Xiao, C. Dong, **J. Cui**, Z. Han, G. Li, and G. Guo, “Fiber-taper-coupled zeolite cylindrical microcavity with hexagonal cross section”, *Applied Optics* **46**, 7590–7593 (2007).

参加会议：

1. **Jing-Ming Cui**, Fang-Wen Sun, Xiang-Dong Chen, Zhao-Jun Gong, and Guang-Can Guo, “Distinguish two single emitters at nanoscale by optical quantum imaging”, The Sixth International Conference on Nanophotonics (ICNP2012), Peking University (2012).
2. **Jin-Ming Cui**, Fang-Wen Sun, Xiang-Dong Chen, Zhao-Jun Gong, and Guang-Can Guo, , “Distinguish two single emitters at nanoscale by optical quantum imaging”, International Conference on Diamond and Carbon Materials (DCM2012), Spain (2012).
3. Fang-Wen Sun, **Jing-Ming Cui**, and Guang-Can Guo, “Imaging of nearby NV centers beyond diffraction limit”, *Bulletin of the American Physical Society* **57** (2012).
4. Chun-Hua Dong, Chang-Ling Zou, **Jin-Ming Cui**, Yong Yang, Zheng-Fu Han, and Guang-Can Guo, “Ringing phenomenon in silica microspherest”, *Applications of Optical Metamaterials* (2009).

申请专利：

1. 发明专利：自动化气体脉冲刻蚀方法、装置及系统，受理案号为 M-P1007390，受理中
2. 发明专利：基于量子统计的高精度光学成像装置与方法，受理案号为 IB122743，受理中