

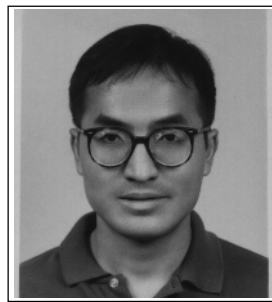
相同的，則散射出来的光並沒有極化性。所以，當帶有各向不同性的宇宙背景輻射離開最後散射面時就會被極化。上面亦提到，經過最後散射面後，整個宇宙變成透明。但是，一般認為在宇宙結構形成初期，所釋放出的熱輻射可以把整個宇宙再游離化。此時，宇宙背景輻射可以與游離電子有更多的散射機會，而產生相當程度的極化。

微波背景各向不同性的計算，主要是去解輻射傳遞方程式；而計算極化性則更為複雜，要多加上一個湯臣散射項，一般需要大量計算機的運算。1993年初，我們嘗試利用長波極限去解傳遞方程，幸運的得到一些簡單的結果。這些結果當然只適用於大區域的極化性。我們的初步結論有二點：第一，利用微波背景大區域的各向不同性和極化性，不可能分辨出大區域度規的起伏是來自能量密度微擾或重力波；第二，若宇宙的早期經過一段再游離的時期，大區域的微波背景會有相當程度的極化，根據極化的程度，可以回推宇宙再游離的歷程。之後，陸續有其他的研究結果出現，它們大抵與我們的結果吻合。當時，美國布朗大學P. Timbie教授（現已轉到威斯康辛大學）旗下的實驗小組正計畫探測微波背景大區域的極化性。我們便幫忙計算他們所用的探測器的預期訊號。

為了有更精確的結果，我們緊著開始用數值的方法去解碰撞性輻射傳遞方程式。這個時候，微波背景極化性方面的研究已經慢慢多起來。我們首先精確地計算出微波背景大區域的極化性，修正了以前的近似計算，並進一步指出重力波的重要性。這些結果後來得到M. Zaldarriaga et al.與M. Kamionkowski et al.的佐證，他們甚至提出一個嶄新的方法去研究微

波背景的極化性。

現在我們知道，微波背景的極化程度，無論是大區域性或抑是小區域性，頂多是各向不同性的十份之一，亦即是只有百萬份之一的極化性。要測量如此微弱的訊號，其困難度可想而知。但是，人類探尋宇宙奧秘的好奇心，並未因此而卻步。除了美國NASA MAP的探測外，歐洲太空總署(ESA)亦計畫在2006年發射PLANCK衛星，測量宇宙微波背景輻射的各向不同性和極化性。到那時候，我們對早期宇宙將會有突破性的了解。



吳建宏

學經歷：

國立台灣大學物理系

學士(1984)

美國明尼蘇達大學物

理學博士(1989)

本院物理研究所博士後研究助研究員(1992-97)、副研究員（1997-迄今）

氫原子與鑽石表面的作用

張煥正 林景泉

原子與分子研究所副研究員

一般人對鑽石的瞭解是它是世間最強硬的物質，可以作切割之用，它亦能抗化學腐蝕，價值高於珠寶，但對科學家而言，鑽石具備了其它物質所沒有的特點：高光穿透率，高熱傳導度及高電阻係數，在常溫時，鑽石的熱傳導度是銅的五倍，電阻係數是 $10^{13} \Omega\text{cm}$ ，為非導

體。這兩項特性，再加上與矽同族，使得鑽石成為新一代的半導體材料。

傳統人工製造鑽石的方法是高溫高壓法，所用的溫度常達2500°C，壓力為100,000大氣壓，使用這些嚴刻條件的主要原因是鑽石在室溫室壓下並非熱力學上最穩定的碳，石墨才是。如何在較低的溫度及壓力下製造鑽石，並在製備過程中避免石墨的產生，是材料科學家們一項極大的挑戰。1960年代即有人提議以化學沈積法來生長鑽石，此法(Chemical vapor deposition)的原理是在1000°C高溫下，將甲烷裂解



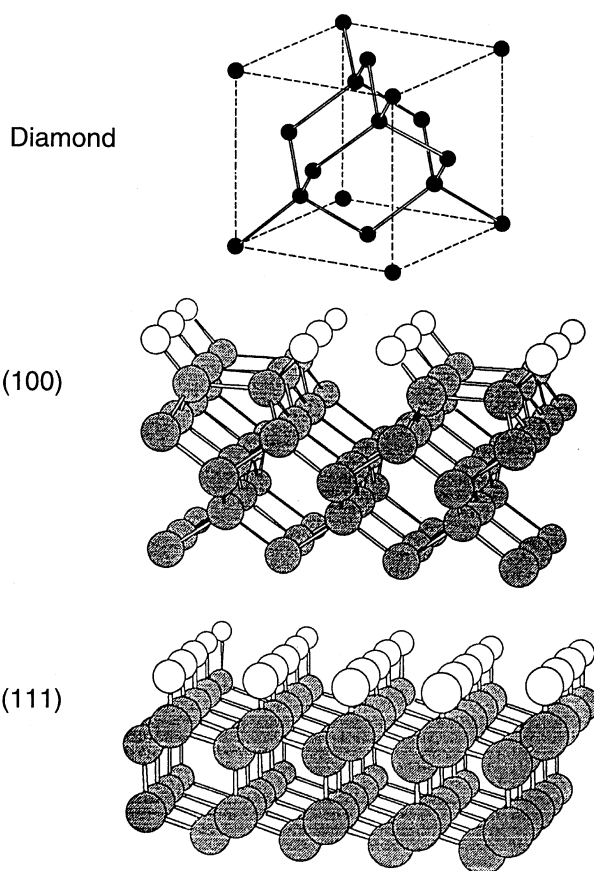
然後將 $\text{CH}_{x(1-3)}$ 等自由基沈積在金屬擔體上，經由這些碳原子互相連接，即可長出鑽石，但早期生長鑽石的速度極慢，約每天 10^{-3} 毫米(mm)左右。

主要的突破發生在1980年代，一組蘇俄研究群發現在鑽石生長的過程中，如果加入大量的氫原子，可以提高生長速度至每小時一微米(μm)左右，加入的氫原子不僅可以維持碳的 sp^3 鍵結形式，並可以減少 sp^2 石墨的產生，因此這種鑽石生長法完全利用動力學的機制，與熱力學的原理不相違背。由於觀念上的突破，加上日本人在技術上的改進，目前生長的鑽石品質日益精良，大型的半導體式鑽石精片(18 mm×8 mm×4 mm)已經成功地被製造出來，可望在不久的將來，取代部份目前廣泛使用的矽晶片。

本研究的主旨在深入的探討氫原子與鑽石表面作用的微觀結構與反應機理，使用的方法是電子繞射法(Low energy electron diffr-

raction-LEED)及紅外光譜法(Infrared spectroscopy)。電子繞射法是利用電子具備有粒子與波動的雙重性質，當電子的波長(約1 Å)與固體晶格間距相當時，即產生繞射現象；分析繞射的圖案，吾人可以得知晶體的結構，此法已廣泛的應用在單晶表面的研究工作中。紅外光譜法則是利用紅外光的頻率(約 10^{14} Hz)與分子的振動頻率相近，因此在紅外光區的共振吸收光譜提供了分子振動模式的訊息，特別是應用在鑽石單晶表面上時，從碳氫鍵的特徵振動頻率，我們可以得知氫原子在不同表面如C(100)及C(111)等切面上的鍵結形態(如圖一)。

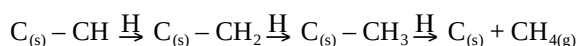
一般而言，在單晶表面上從事光譜的測量是難度極高的工作，因為所能被偵測分子的數



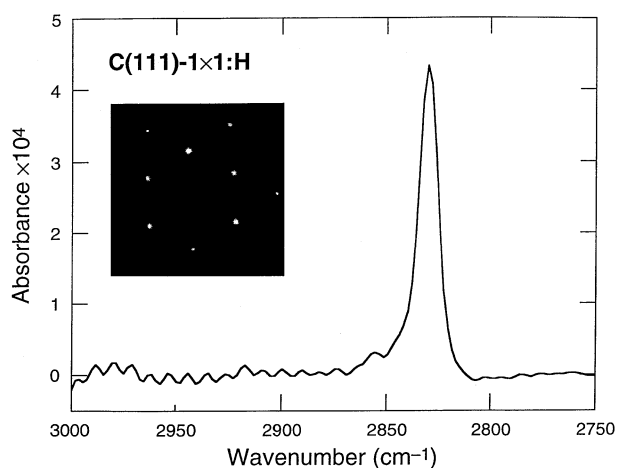
圖一

目有限，僅約每平方公分 10^{15} 個分子左右；倘若一塊單晶有兩面，面積各為0.1平方公分，所有能被偵測的分子數目僅有為 10^{14} 或 10^{-9} 摩耳(moles)。雖然如此，本研究很成功的利用一台簡易的傅氏轉換紅外光譜儀測得在C(111)單晶表面的碳氫鍵振動吸收峰，位置在 2835 cm^{-1} （圖二）。結果顯示鑽石C(111)表面的結構的確（如圖一）所示，結構與電子繞射圖案的结果一致。除了振動頻率以外，我們亦精確的測量出這碳氫鍵振動的吸收強度，這方面的資料提供了未來他人以紅外光譜法來定量鑽石薄膜中氫含量的參考依據。

在其他的兩個表面C(100)及C(110)上，我們發現有趣的化學反應發生。紅外光譜及電子繞射同時證實這兩個面在氫原子存在下並不穩定，他們會被氫原子蝕刻出C(111)的小平面，有極特異的方向性，這是在其他單晶表面之所罕見的。圖三顯示的是在C(100)表面經氫原子蝕刻前後的電子繞射圖，其反應機制如下：



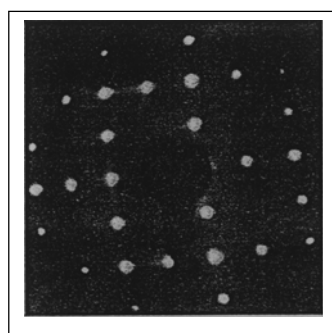
由於表面結構的特殊對稱性，在C(100)面上，所被蝕刻出的形式是四面金字塔形的山丘或山



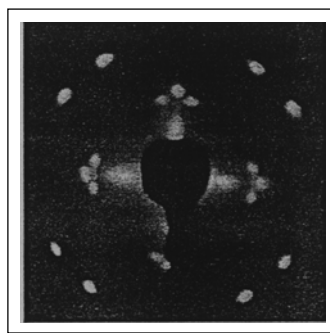
圖二

谷，而在C(110)上，則是四面長條形的屋脊或溝槽（如圖四所示）。這個結果顯示雖然氫原子能幫助鑽石的生長，亦能蝕刻它的表面，唯有C(111)面在有大量氫原子存在的環境下，特別穩定，這個特異性對鑽石薄膜的生長及鑽石單晶表面的修飾有重大意義。

在C(111)表面上，我們進一步的探討碳氫鍵振動衰弛(vibrational relaxation)，使用的方法是有系統的記錄光譜吸收峰的位置與寬度隨溫度的變化情形，由這項觀測，再與理論模形的配合，此碳氫鍵在鑽石表面的振動衰弛過程可以詳細的被描繪出來。在此特別值得一提的

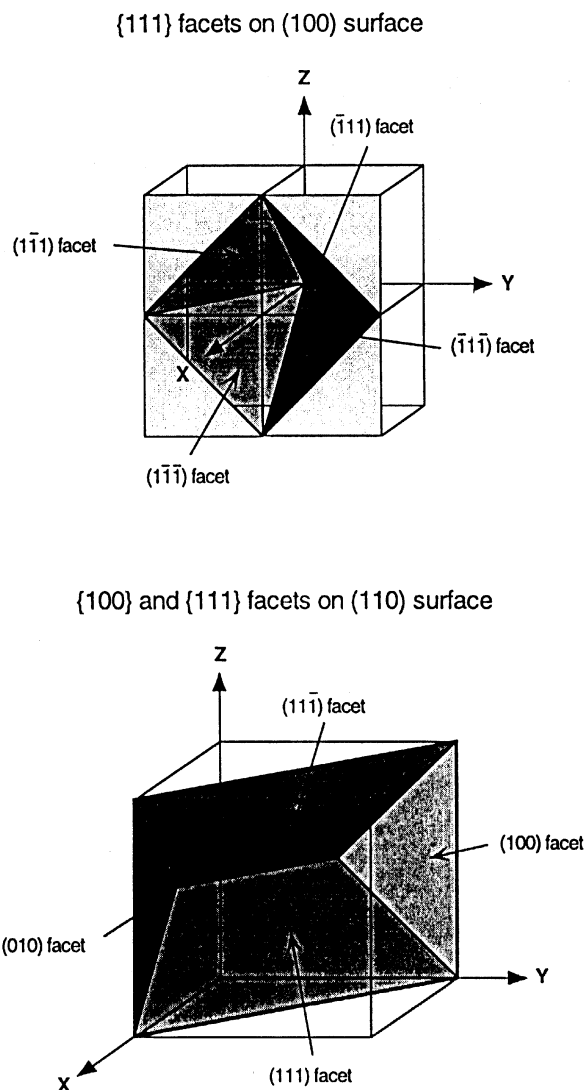


蝕刻前



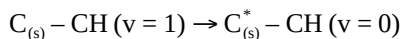
蝕刻後

圖三



圖四

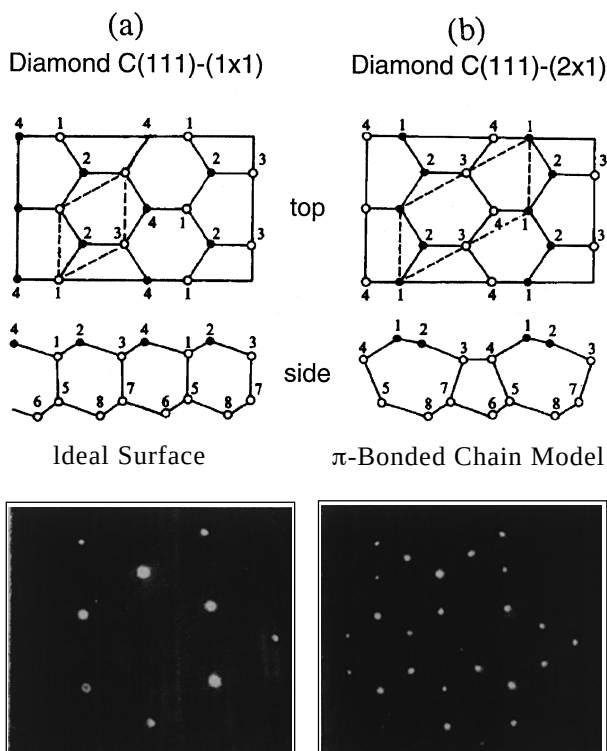
是碳氫鍵振動能量在C(111)表面的流失極快，



半衰期為19微微秒(picosecond)，但令人驚訝的是，能量由碳氫鍵(CD)轉移至表面晶格所需的時間更短，約0.2微微秒左右，如此快的能量流失，可以歸諸於鑽石特有的高頻聲振子(phonon)，它們與碳氫鍵的耦合強，這個過程是所有非導體表面上最快的振動衰弛之一。

如前所述，氫原子為人工鑽石成長的重要成份之一，它的主要作用在於穩定表層碳原子的懸空鍵(dangling bonds)，使之在鑽石成長過程中不易互相鍵結而形成石墨態的碳結構，然而，表面上必須騰出適當的空位，以便含碳分子（大多數採用碳氫化合物）能順利鍵結。利用氣相氫原子對表面氫原子的直接抽取(direct abstraction)及氫分子的熱脫附(thermal desorption)等方式，都可以使鑽石成長空位的形成。本研究另一目標即為對氫原子在鑽石表面上，如C(111)，C(100)等低維切面上的吸附及脫附過程作深入了解，我們採用低能電子繞射技術(LEED)分析氫原子吸附前後表面結構的變化。同時，利用程序控溫脫附法(temperature programmed desorption-TPD)配合四極質譜儀偵測自表面上脫附出來之分子，並量測活化能、反應級數等動力學參數，這些資訊的收集將有助於鑽石成長反應的條件控制。

首先對C(111)表面，LEED偵測到兩種最常見的表面結構。圖五(a)為表面被氫原子(H)完全覆蓋（吸附至飽和）時最穩定的狀態，其原子鍵結組態延續鑽石本體結構，故而呈現(1x1)的繞射圖譜，然而在完全不被吸附的C(111)上，如圖五(b)，由於表面懸空鍵的高活化性，表層原子會互相重構(reconstruction)而形成所謂(2x1)結構，和前者比較結果發現在主要繞射點(primary order spot)的中間多了所謂半級數繞射點(half-order spot)，其強度($I_{1/2}$)可作為兩種結構互相轉換的指標。吾人發現 $I_{1/2}$ 和表面氫原子的覆蓋度(θ)成線性關係，因此，推導出當氫原子吸附在鑽石表面時，會互相聚集的區域形成模型(domain formation model)。換句話說，氫原子會在吸附過程形成高度氫化區域。此項模式的主要驅動力來自鑽



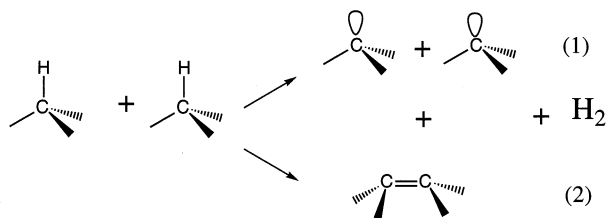
圖五

石表面上結構轉換的固有難度！如圖五所顯示兩種結構的側面圖，由以5圓，7圓環交替鍵結的(2x1)結構到以連續6圓環鍵結的(1x1)結構，其間的轉換除了伴隨複雜的化學鍵斷裂及重組外，必須克服兩種絕然不同結構所造成的扭曲張力(strain)。因此當氫原子被吸附在表面上而引發區域性之結構變化後，其它的氫原子也會優先選擇吸附在該區鄰近處，如此一來，表面上的氫化區域就會慢慢被擴大。

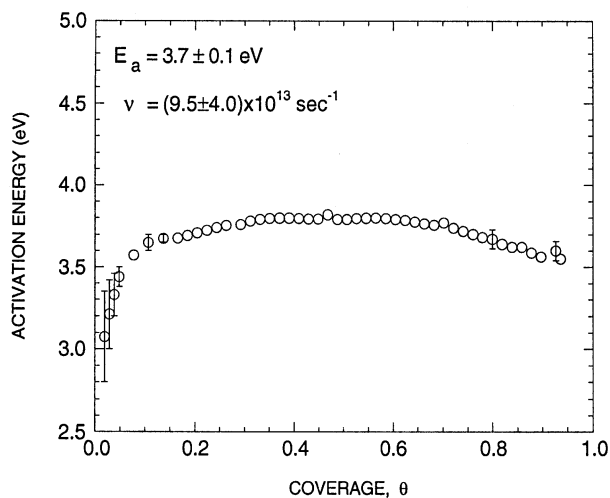
當 H_2 離開時表面懸空鍵被騰出，在周圍結構扭曲張力允許的環境下，這些懸空鍵會重組而回到(2x1)結構。 H_2 從表面上加熱脫附的過程可由程序控溫脫附法(TPD)控制並由四極質譜儀偵測 H_2 在過程中產率隨溫度變化的情形。分析所得TPD圖譜我們得知 H_2 自鑽石表面的脫附為一級反應，其平均活化能(E_a)為3.7電子伏特(eV)。圖六顯示 H_2 的脫附活化能與氫原子的

表面覆蓋度(θ)之間的關係，除了在極低 θ ($\theta < 0.2$)的情況下 E_a 有明顯下降外，大部份的 E_a 幾近一個定值。一般而言，對像 H_2 這類雙原子分子在表面上再結合並熱脫附(recombinative thermal desorption)的過程，由於反應須經過原子間碰撞來完成，因此動力學上往往觀測到二級反應的結果。然而，配合我們所提出來的區域形成模式可以成功的解釋這些現象如下：吾人認為 H_2 自鑽石表面的脫附乃是在高度氫化區域中兩個相鄰氫原子互相結合並脫附的同步進行反應(concerted desorption)。基於結構穩定性的考量，當 H_2 離開鑽石表面的同時，氫化區域會立刻縮小(shrink)使之在脫附過程中始終保持高度氫化狀態。如此， H_2 的脫附就會遵尋一級速率定率了。

另一方面，氫原子(H)從鑽石表面的脫附是以氫分子(H_2)的形態進行，如下所示：



對低 θ 時活化能下降的情形，依區域形成模式的解釋如下。在氫化區域的中心部分，碳鍵組態幾乎是 sp^3 結構，不利於 π -鍵形成，如上圖反應步驟(1)所示，因此 H_2 自該中心脫附時須克服由結構差異所導致的較高活化能，而在氫化區域邊緣部分，碳鍵組態為 sp^3/sp^2 的混合結構，較有利於生成 π -鍵，如上圖反應步驟(2)所示，因此 H_2 自該處脫附的活化能較低。要注意的是實驗上實際量測到的活化能為一集合平均值(ensemble averaged value)，亦即綜合平



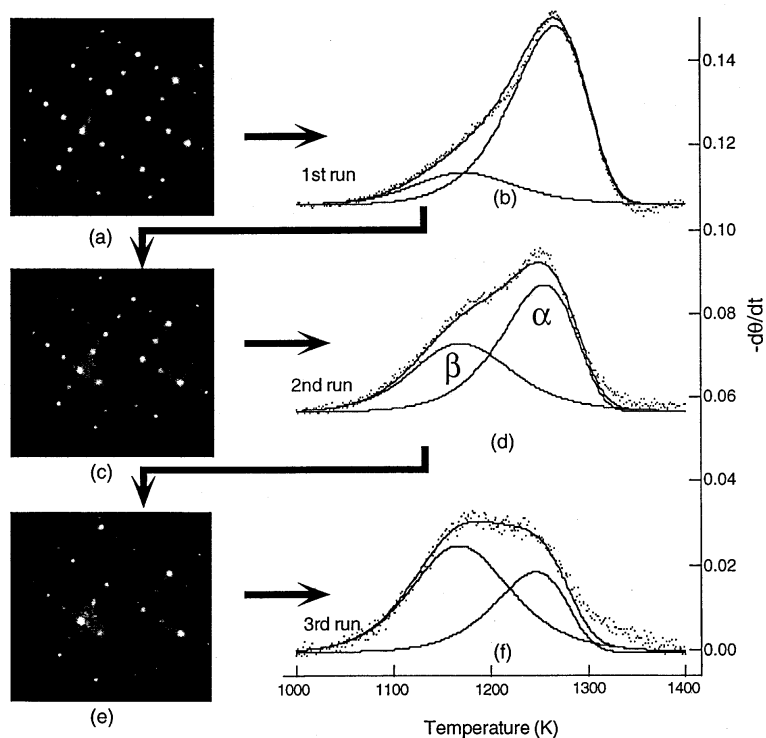
圖六

均所有表面的存在狀態。在極低 θ 的情形下，氫化區域很小以至於中心部分的結構也有很強 sp^2 的特性，因此活化能就明顯的下降了。

對鑽石C(100)和氫原子反應的探討並沒有如此順利。吾人發現研究C(100)表面最大的困

難度在於該表面本質上的不穩定性。雖然我們可以利用氫微波電漿(hydrogen micro-wave plasma)處理技術得到非常良好平整的C(100)表面，但經由LEED及TPD等實驗證實該表面（氫化或未氫化）對熱反應非常靈敏。圖七為一系列加熱前飽和氫化C(100)表面的LEED圖譜及加熱後所得 D_2 的TPD曲線，很顯然隨著加熱次數的增加，LEED繞射點變得模糊，圖譜的本底也變亮，這些都代表表面結構的被破壞，相對的， D_2 的熱脫附管道也隨之由以 α 為主轉換成以 β 為主的脫附過程（圖七）。

事實上，C(100)表面的不穩定性也曾被其他實驗室報導過，但對“熱”能如此快速的破壞C(100)表面這還是第一次被發現。本研究在探討C(100)表面和氫反應的過程中同時發現在氫原子的環境下將C(100)表面連續升溫（至1100 K）及降溫（至 ~ 350 K），大約10至15

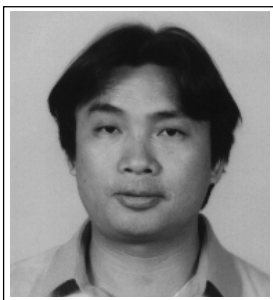


圖七

次後表面就可以恢復較平整的狀態，LEED繞射點也隨之恢復。然而要重覆取得相同的表面狀態仍然很困難。

由於C(100)表面的不穩定性，實驗上無法掌握完全相同的起始狀態以供一連串熱脫附實驗之進行，傳統TPD方法（即改變不同加熱速率或不同起始氫濃度）及對來自該表面熱脫附之D₂之動力學分析面臨相當大的考驗。本研究採取嘗試錯誤(try by error)分析法，對得自不同C(100)表面的TPD圖譜作動力學參數的猜測及模擬(simulation)直到合理的參數值被發現為止。分析結果顯示D₂自C(100)表面之熱脫附為一級反應，活化能(E_a)為3.5電子伏特(eV)。詳細的脫附反應機構仍繼續在探討中。

以上所述總括本研究群這三年來在鑽石表面上的部份主要成果，在此略為表述，以期引發更多在此方面的研究。



林景泉

學經歷：

國立清華大學化學系
學士(1976)

美國芝加哥大學化學
博士(1989)

本院原子與分子研究所助研究員(1991-94)、副研究員(1994-迄今)



張煥正

學經歷：

國立台灣大學農業化學系學士(1981)、碩士(1983)

美國印第安那大學化

學博士(1990)

美國哈佛大學化學系博士後研究(1990-93)

本院原子與分子研究所副研究員(1994-迄今)

以波元轉換為基礎之影像分析

廖弘源

資訊研究所副研究員

一、研究動機

傳統影像處理及分析其實已有三十年以上的歷史，這期間各家各派無不卯足全力冀望有所突破，也的確隨著電腦軟硬體的日新月異影像處理的技術在三十年間有了長足的進步。傳統影像處理所探討或研發的對象不外乎針對兩樣東西：影像本身及作用在影像上的運算子(operator)。傳統影像處理的研究工作者為了使影像分析能正確及快速，需要對上述兩樣東西做最精確及有效率的描述。對於影像本身，傳統的描述方式不外乎用一組基底(basis)，不管是二元三次或二元二次多項式，去與未知影像做交互作用；當每個組成基底成員與未知影像作用且都得到對應係數後，吾人就可利用線性組合(linear combination)的方式將未知影像逼近出來。傳統影像處理的運算子部份，則是被設計用來與影像做交互作用，並藉以攫取或分析影像的內含。譬如說，一次微分原始影像，取其極值(extrema)即可得到重要的邊緣信息(edge information)。因此，運算子所做的動作(ex.微分)到底確實與否，關係著所測得資料的正確性，所以運算子的描述工作也影響傳統影像處理的精確度甚鉅。波元理論(wavelet