

非晶态物理讲座

第二讲 非晶态材料的结构测量

李 德 修

(云 南 大 学)

研究非晶态结构的手段和方法,主要是沿
用研究晶体结构的。目前应用最多的仍是利用
X射线、电子或中子的相干散射现象,测出散射
强度的空间分布,再计算出原子的径向分布函
数。由径向分布函数容易得出最近邻原子数,
最近邻原子间距离等结构的参数。近年来,测
试仪器发展很快,不少实验方法对研究非晶态
结构是有帮助的。但是至今尚不能通过一种方
法就可以得出关于非晶态结构的全部参数。现
在我們对于非晶态结构的认识是靠各种实验方
法的结果以及模型化的研究综合得到的。这里
我們不可能罗列出所有的结构测定方法并加以
讨论,只能以举例的形式简单介绍部分主要方
法,使读者有一些概略的了解。

一、X射线、电子、中子衍射^[1-3]

现在测定非晶态结构的基本技术,仍是研
究晶体结构常用的X射线、电子、中子衍射技
术。它利用波长稍短于材料中原子间距的X射
线、电子或中子与材料相遇后发生相干散射,得
到结构的信息。例如对于X射线说来, $I_{eu}(K)$
是以电子单位表示的平均每个原子发生的相干
散射强度。它与原子的数密度 $\rho(r)$ 有如下关
系^[1]:

$$I_{eu}(K) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Kr}{Kr} dr, \quad (1)$$

式中

$$\langle f^2 \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}^2,$$

$$\langle f \rangle^2 = \sum_{\alpha} (c_{\alpha} f_{\alpha})^2,$$

其中 c_{α} 是第 α 种原子的浓度, f_{α} 是第 α 种原子的
散射因数, $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ 是所用辐射的
波长, θ 是布喇格角。下标 eu 代表电子单位。
从实验测量出总散射强度的空间分布后,经过
对吸收、偏振的校正,再扣除康普顿散射、多重
散射的影响,然后把实验数据归一化为 $I_{eu}(K)$ 。
它与非晶态材料的干涉函数 $I(K)$ (或称结构因
数)有下列关系:

$$I(K) = \frac{I_{eu}(K) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2}. \quad (2)$$

对 $K[I(K) - 1]$ 作傅里叶变换即得到非晶态
材料的简约径向分布函数:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty K [I(K) - 1] \sin Kr dr. \quad (3)$$

由它容易得出材料的径向分布函数(RDF)

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (4)$$

或双体相关函数

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}. \quad (5)$$

这些式中的 $\rho(r)$ 都是依次取样品被照射体
积中各原子为中心所得的统计平均值, ρ_0 则是整
个样品的平均数密度。很明显,通过 $\rho(r)$ [或是
 $G(r), J(r), g(r)$] 所反映的结构情况只是结构

在径向的统计平均值，它不能完整地描述出结构在三维空间的实际图象，对于结构的局部变化是不敏感的，也不能反映材料的各向异性(如果存在这种各向异性的话)。关于用X射线测定非晶态金属的方法本刊已作过介绍^[3]，这里不再重复。

电子衍射法原则上与X射线衍射相同，只是原子核也参与对电子的散射，而且通常使用的电子束对应更短的波长，产生相干散射的区域更小，对于定性鉴别是否非晶态，则它比X射线更可靠。由于原子对电子的散射比对光子的散射强，而且非弹性散射、多重散射都较剧烈，所以电子衍射通常使用很薄的样品(100—1000埃)。可以在一般的透射电镜中进行这种实验(见图1)，衍射图形可以经电磁透镜放大

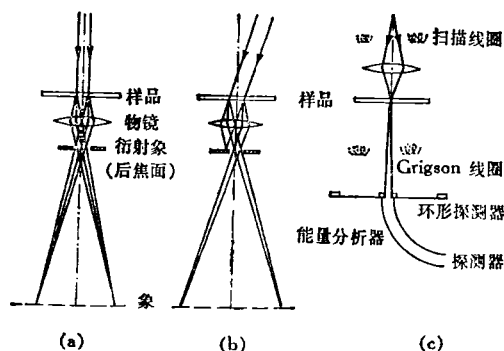


图1 电镜成像示意图^[4]
(a)明场；(b)暗场；(c)扫描透射

后用底片记录。对于非晶态样品，得到的衍射图形常是一些弥散环。用显微光度计测出底片黑度(反映衍射强度)与波数 $K(K = 4\pi \sin \theta / \lambda)$ 的关系曲线后，数据处理的步骤与X射线衍射法类似，只是非弹性散射和多重散射的影响必须注意消除。也可以使电子束在样品上扫描，衍射电子穿过光阑再通过电子能量滤波器，除去非弹性散射电子，达到电子探测器，然后记录和显示^[2,4] [见图1(c)]。一般说来，电子衍射实验不如X射线衍射仪那样精确，但数据收集所需时间较短，可以考察微米大小区域的结构，仍是非晶态结构测定的一种重要方法。

对中子的散射是靠原子核。原子核对中子

的散射截面较小，因此需要的样品量较多，样品总厚度需达厘米的数量级。但是它不象X射线那样，散射振幅随原子序数单调增加。对于有些原子核，其相干散射振幅 b 甚至可为负值，所以可以考察轻元素，或对同位素加以区分。而且中子的磁矩与样品中电子的磁矩有相互作用，对中子有附加的磁散射，可以考察材料的磁结构。中子散射可以得到较高波数(K)的数据，有人认为目前非晶态结构测定中最好的一些结果是由中子衍射得到的。对于二元合金也更容易得出其部分结构因数。例如Mn, Ti等元素的 b 值为负，将含这些元素的非晶态合金的中子衍射数据与X射线衍射的结果共同分析，可以了解化学短程序(CSRO)的情况。所以，近来的一些非晶态结构测定工作经常联合使用中子衍射和X射线衍射，以得到二元合金玻璃的部分径向分布函数，或讨论化学短程序问题。

迄今已对得到的各种非晶态材料的多数，用衍射方法得出了它们的径向分布函数。不少二元合金的部分径向分布函数也已得出。图2是 $Zr_{70}Ni_{30}$ 非晶态合金的一组结果^[5]，是用X射线吸收限附近的异常散射现象得到的。由图可见，Zr-Zr与Zr-Ni近邻间的距离比从原子半

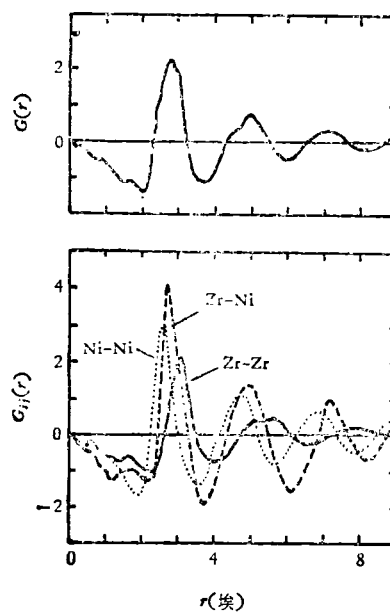


图2 $Zr_{70}Ni_{30}$ 非晶态合金的简约径向分布函数^[5]

径计算得值小,表明 Zr 原子的 *d* 壳层电子可能转移到 Ni 原子去了。Zr-Ni 对的分布函数峰值最高,显示异种原子间有较强的相互作用。Zr-Zr 原子对的分布函数曲线第二峰有明显的分裂,这是一般非晶态金属结构的普遍特征。此外 Ni-Ni 原子对也明显可以直接接触,这是与金属-类金属非晶态合金的情况有明显差别的。类金属原子在非晶态合金内通常不会直接接触成为最近邻。由这种分布函数曲线容易计算出每种原子的同种或异种原子数,为其结构提供了基本的概况。

二、扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)^[6,7]

X 射线吸收限附近的精细结构的理论,自本世纪三十年代就有人开始讨论,但是直到十几年人们才认识到这种精细结构测定可以发展成为研究材料短程序的结构测定技术。在吸收限高能侧 50 电子伏特至 1500 电子伏特范围内,吸收曲线上会出现震荡。这种震荡是由于一种原子吸收入射光子后,发出的光电子受到周围原子的散射。近邻原子发生的散射与出射光电子波叠加,使光电吸收截面 $\sigma_a(K)$ 随能量作周期性变化,即

$$\sigma_a(K) = \sigma_a^0(K)[1 + \chi_a(K)], \quad (6)$$

式中 $\sigma_a^0(K)$ 是原子的单调变化的吸收, α 表示第 α 种原子; $\chi_a(K)$ 就是我们感兴趣的精细结构部分。可以证明^[7]

$$K\chi_a(K) = \sum_{\beta} \int_0^{\infty} \frac{p_{\alpha\beta}(r)}{r^2} \times 2\text{Re}[e^{2ikr}\Lambda_{\alpha\beta}(K, r)]dr. \quad (7)$$

式中

$$\Lambda_{\alpha\beta}(K, r) \simeq (2i\pi^2)\epsilon_{\beta}(2K)\exp[-2\lambda r + 2i\delta_{\alpha}], \quad (8)$$

其中 $p_{\alpha\beta}(r)$ 是以激发的 α 原子为中心的 β 组元的径向结构函数, ϵ_{β} 是背散射振幅, λ 是电子的平均自由程, δ_{α} 是因 α 原子电离而引起的相移, Re 表示方括号中的实数部分。如果样品由一种原子组成,(7)式可简化为^[6]

$$\chi(K) = \frac{m}{4\pi\hbar^2K} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \epsilon_j(2K) e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \times \sin[2KR_j + 2\delta_j(K)] e^{-2K^2\sigma_j^2}, \quad (9)$$

式中求和是对各壳层进行的, N_j 是第 j 壳层的原子数, R_j 是第 j 壳层原子的平均径向距离, σ_j 是在 R_j 附近第 j 壳层原子因热振动而产生的相对位移的均方根值, $e^{-2K^2\sigma_j^2}$ 相当于 X 射线衍射中的 Debye-Waller 因数。这个式子表明,激发原子周围每个壳层的原子对 $\chi(K)$ 贡献一个正弦型分量,其中第一壳层起主要作用。因为从一个点电荷 Z_e 产生的散射可以认为是

$$f(K) = 4\pi \frac{Z_e e}{K^2},$$

而在目前情况下可粗略地认为 Z_e 与原子序数 Z 成正比。于是(9)式可改写为

$$\chi(K)A^{-1}K^{-1} = \sum_j \frac{N_j e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}}{R_j^2} \times \sin[2KR_j + 2\delta_j(K)] e^{-K^2\sigma_j^2},$$

式中 A 是包括电子的 m , e 等常数和原子序数 Z 的项。对此式作傅里叶变换,可得

$$-\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \chi(K)A^{-1}K^{-1} \sin[2KR_j + 2\delta_j(K)] dK = \sum_j \frac{N_j e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}}{R_j \sigma_j} e^{-\frac{(r-R_j)^2}{2\sigma_j^2}} + \Delta(r) = \phi(r). \quad (10)$$

式中 $\Delta(r)$ 在 $r > 0$ 的空间中都很小,可以忽略。这样得到的 $\phi(r)$ 与 N_j 成比例,反映了距吸收原子 R_j 的壳层中的原子数,与径向分布函数的意义相近,但不是对所有的原子中心求平均,而只是对一种吸收原子求平均。此外还需考虑相移 δ_j 的影响。可是如果一种材料在晶态时的径向分布函数已知,则由径向分布函数与 $\phi(r)$ 的比较就能得出 δ_j 以及 λ 等参数,从而得出这种材料在非晶态时一种受激原子附近的原子排布情况。

用普通的衍射仪,使用 W (或 Mo, Ag) 靶 X 射线管作射线源,就可以进行 EXAFS 实验。但如果使用同步辐射加速器产生的高强度连续 X 射线,则能大大缩短实验时间,提高所得数据的精度。对许多二元非晶态合金进行过 EXAFS

实验, 得出的原子排布情况与 X 射线衍射的结果符合得很好, 而在近邻关系, 分散程度等方面 EXAFS 实验更敏感. 例如对于 Fe-P 非晶态合金, EXAFS 测量表明, Fe-P 原子的近邻关系与晶态 Fe₃P 的很相近, 原子间距为 $r = 2.33 \pm 0.08$ 埃, Fe-P 配位数是 3. 而 Fe-Fe 原子的分布比较散乱, 最近邻间距为 2.52—2.99 埃, 配位数约为 10. 又如对 Cu₆₀Zr₄₀ 非晶态合金的 EXAFS 测量表明, 化学短程序明显存在, 但是同种原子的相对排布很散乱, 拓扑近程序很小. 对于非晶态半导体材料也进行过不少 EXAFS 测量, 所得结果常可以和一般衍射法的分析相互验证.

三、电子显微镜^[4,8]

用衍射分析或 EXAFS 法测定非晶态结构时, 都假设样品是均匀的, 各向同性的, 所得结果是样品被照射部分的平均值, 对于有序度的局部变化或样品各部分之间的不均匀性是不敏感的. 用透射电子显微镜比较容易考察这种不均匀性. 当分辨率要求不高时, 对观察到的象容易作直观的解释. 例如, 在真空蒸发得到的非晶态薄膜中, 常观察到一些低密度的脉络或空洞. 对于一些玻璃中的成分涨落或相分离也可以直接观察到.

近十多年来, 电镜的分辨率逐步提高, 也不断有人用高分辨率电镜观察非晶态薄膜. 分辨率高时仪器象差的影响大, 观察到的象是实际结构的二维投影, 给象的解释带来困难. 电镜中象的形成可用阿贝理论的扩展形式来描述^[9]. 考虑 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 形式的平面波照射在 N 个原子组成的薄样品上, 各原子的位矢 $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$. 坐标轴的选取是取 z 轴沿显微镜光轴. 距样品中面 Δz 远处的聚焦面上一点 $(x, y, \Delta z)$ 的散射波振幅是

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \frac{i\lambda}{4\pi^2} \sum_j \int_{\text{物镜光阑}} f_j(K) e^{-M_j(K)} \times e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) - i\gamma(\theta_{k'})} d\sigma_{k'} \quad (11)$$

式中 $K = |\mathbf{K}| = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, \mathbf{k}' 是散射波矢, f_j 是 j 原子的散射振幅, M_j 是 Debye-

Waller 因数, 积分区域是后焦面物镜光阑的范围内, $d\sigma_{k'}$ 是其中的面积元. $\gamma(\theta_{k'})$ 是相移, 它描述欠焦距 Δz 和球差的影响, 是散射波矢 \mathbf{k}' 与光轴间的夹角 $\theta_{k'}$ 的函数.

$$\gamma(\theta_{k'}) = \frac{\pi \Delta z \theta_{k'}^2}{\lambda} + \left(\frac{\pi C_s \theta_{k'}^4}{2\lambda} \right), \quad (12)$$

式中 C_s 表示球差系数, Δz 是欠焦距. 多数情况下 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 均接近平行光轴, $K_z \approx 0$, ϕ_s 对于样品中不同原子的 z_j 坐标相对说来是不敏感的, 所得的象基本上是结构的二维投影. 这样对于很薄 (约小于 200 埃) 的样品, 明场象的强度是

$$I_{\text{明}} = |\exp[-i\gamma(\theta_{k'})] + \phi_s|^2 \approx 1 + \phi_s \exp[-i\gamma(\theta_{k'})] + \phi_s^* \exp[i\gamma(\theta_{k'})]. \quad (13)$$

对于入射电子束沿光轴的情况, $\theta_k = 0$, 上式可写作

$$I_{\text{明}} \approx 1 + \frac{\lambda}{2\pi^2} \sum_j \int_{\text{物镜光阑}} f_j(K) \cos[\mathbf{K} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)] \sin \gamma(\theta_{k'}) d\sigma_{k'}, \quad (14)$$

式中的 $\sin \gamma(\theta_{k'})$ 通常称为传递函数. 由此可见, 用轴向照明观察非晶态薄膜所得的明场象对欠焦距是敏感的, 不同欠焦距下会使明暗反转或某个范围的象无衬度. 例如, 在所谓 Scherzer 聚焦 [$\Delta z = -1.2(C_s \lambda)^{1/2}$] 的情况下, 100 千伏的电镜的点分辨达三点几埃. 上述理论没有考虑入射电子束的能量偏差和电子束的扩展带来的影响, 这些影响将使象的质量更差些. 为了改进象的分辨率和得到反映真实情况的明场象, 电镜工作者做了各种努力.

因为高分辨率电镜象在最好的情况下也只是样品结构的二维投影, 在 z 坐标方向的情况是不确定的, 所以目前常用的一种技术是对样品中原子的排布作一定的假设, 然后用电子计算机照前述的公式计算出所得的象, 再与实际所得的象比较. 这种模拟解决了不少非晶态薄膜观测中遇到的困难. 例如, 计算表明, 无规密堆原子集团可以在明场象上得到带条纹的亮斑, 或小区域的明暗相间条纹. 暗场象上的亮斑直径常反映显微镜的分辨率, 而不一定是规则排列区域. 这种模拟计算也有些困难, 例如难以考

虑仪器象差的后果,以及电子能量起伏和入射束的角分布的影响等。模拟计算取的原子数也不能太多,模型厚度往往甚小于实际样品厚度。热振动和非弹性散射也不易加入计算。但总的说来高分辨率电镜的使用和象的模拟计算使我们对某些非晶态材料结构的认识前进了一步。如非晶态锗薄膜的明场象,一般看不出多少衬度,其原子排列可能是相当无规的。非晶态硅的明场象上,薄膜边缘或局部地区容易出现条纹,其原子排列可能不象锗那样混乱。而非晶态碳的明场象上出现的条纹,有些可以鉴定为局部出现石墨晶体形成的晶格象。而对于某些 SiO₂ 薄膜的象究竟该如何解释,目前仍有很大分歧,需要进一步工作才能解决。

四、场离子显微镜 (FIM)

场离子显微镜的结构如图 3 所示。在一个

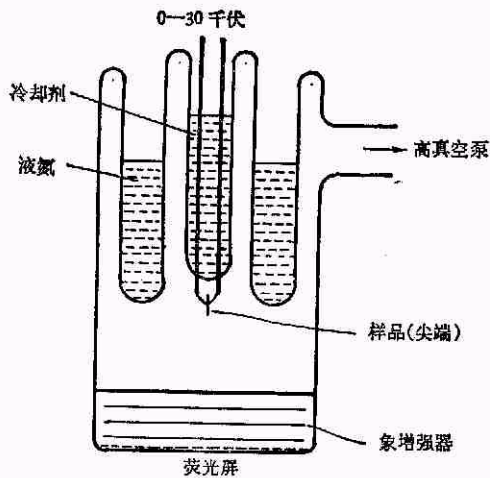


图 3 场离子显微镜结构示意图

高真空的管内有一个带尖端的细丝,这尖端就是待观察的样品。管内充少量的工作气体(成象气体)如氢、氮、氙等。在细丝上加上一一定的正电压,使尖端附近有较强的正电场。附近的气体原子会极化向尖端靠拢,有些会被吸附在尖端表面的凸出的原子上。其他的工作气体原子在遇到这些吸附原子时容易被电离,形成的离子沿电场方向被加速向与尖端相对的荧光屏

物理

上飞去,在荧光屏上成象。设尖端的曲率半径是 $r_{\text{尖}}$,容易证明显微镜的放大倍率是

$$M = \frac{R}{\beta r_{\text{尖}}}, \quad (15)$$

式中 R 是尖端距荧光屏的距离, β 是常数,约为 1.5。它的出现是因为电力线离开尖端后会稍被压缩的缘故。一般 $r_{\text{尖}}$ 容易作到约 1000 埃,而 R 为 10 厘米的数量级,所以可以得到约百万倍的放大倍率。影响分辨率的主要因素是离子离开尖端时与力线方向垂直的横向热运动速度。设尖端的温度是 $T_{\text{尖}}$,则分辨率约为

$$\delta = 4\beta r_{\text{尖}} \left(\frac{kT_{\text{尖}}}{Ve} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

式中 k 是玻耳兹曼常数, V 是外加电压, e 是电子电荷。按照(16)式,当 $r_{\text{尖}} \approx 1000$ 埃时,可得小于 1 埃的分辨率,实际达到的一般为 2—3 埃。这时需用液氮或液氢冷却样品。现在使用的场离子显微镜还常附加象增强器来增强象的亮度。在使用较重的工作气体如氙、氙时这更是必要的。

由于场离子显微镜的高放大倍率和分辨率,自然使人们想利用它来考察非晶态材料的结构。图 4 是一张 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 非晶态合金的场离子显微照片^[10]。尖端是用电解抛光的方法制取的,曲率半径约 800 埃。工作气体为氙,样品在液氮温度。实验发现电压在 15 至 30 千伏范围可以得到较清晰的象。照相时使用了象增强

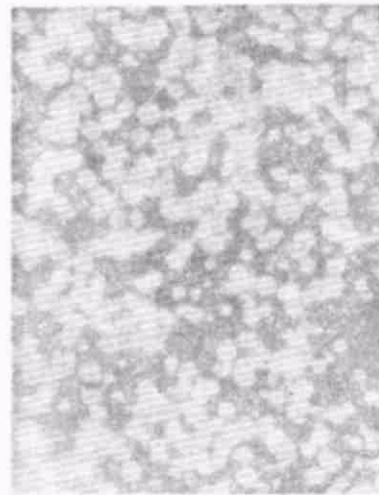


图 4 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 的非晶态合金场离子显微象^[10]

器。象上的白点估计表示 Fe 原子的位置,因为 B 原子电负性较强,工作气体原子在 Fe 原子附近较易电离,而且表面上的 B 原子可能易于选择性蒸发。根据对照片的分析,文献 [10] 作者认为非晶态 $Fe_{80}B_{20}$ 的结构可能接近硬球无规密堆的结构。还有人用场离子显微镜观察过退火对 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 非晶态合金的影响。他们用 90% 氦和 10% 氢作工作气体。液氮温度下所得的象与图 4 类似,但样品在 778K 保温两小时后,象点排列成一些规则圆环,看来是晶化了。这些初步工作表明,场离子显微镜对考察非晶态结构有一定的作用。但是对象的解释仍存在不少困难,如不同种类原子的象是否出现还靠猜测,而且观察到的最多也只是表面的二维图象,与内部结构的关系如何也不清楚。

五、其他研究非晶态结构的技术

以上简单介绍了几种比较直接地考察非晶态结构的方法。在固体物理领域里的许多其他研究技术都可以用来研究非晶态。其中有些方法对于某些结构参量特别灵敏,是上述结构测量技术的重要补充。

例如,近些年来在非晶态半导体研究中,红外光谱和喇曼光谱用得很多。这种技术考察的是电磁辐射与原子振动的相互作用^[11]。红外光谱与吸收过程相联系,原子振动时形成的电偶极矩可以吸收波矢相同的电磁波。喇曼光谱是与光子的非弹性散射过程相联系的,它满足能量守恒定律和波矢选择规则:

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega, \quad (17)$$

$$\mathbf{K}_s = \mathbf{K}_i \pm \mathbf{K}, \quad (18)$$

式中 + 号对应于反斯托克斯散射, - 号对应于斯托克斯散射,下标 i 表示属于入射辐射,下标 s 表示属于散射辐射,而 ω 和 \mathbf{K} 是参加散射的声子的频率和波矢。晶态喇曼谱一般是研究 $\mathbf{K} \rightarrow 0$ 的情况^[11]。而非晶态的喇曼谱包括 \mathbf{K} 接近布里渊区边界的声子的信息,例如非晶态硅的喇曼谱是与声子密度近似成比例的宽带。有人在缺碳的非晶态 SiC 溅射膜的喇曼谱中观

察到在 1430 厘米^{-1} 处有强的散射线,从其他含碳材料的喇曼谱知道它对应于 C-C 键,而且至少有部分是类石墨的键,从而推断非晶态 Si-C 膜不全是四配位的。对硫属玻璃的喇曼谱研究表明,它们也常不是四配位的,有层状结构。从这些结果可以看出,喇曼光谱技术是通过对材料中原子振动的考察间接推断结构的情况,如原子间距离的变化或键合类型的改变等。

在非晶态磁性合金的研究中,穆斯堡尔谱的工作近来很多。这种技术及其在非晶态中的应用本刊已有介绍^[12],这里不再叙述。此外在非晶态结构研究中还应用了正电子湮没技术^[13]、核磁共振、电子自旋共振及各种小角度散射等。限于篇幅,本文不再介绍。

通过这些实验方法,使我们对非晶态材料的结构及在升温、变形等情况下结构的变化,有了比较明确的概念。再加上模拟结构的模型研究,使我们对非晶态结构可以得出相当清楚的图象。我们不仅知道非晶态材料没有长程序,而且对各个原子附近的短程序的情况、范围及变化也逐渐从模糊变为清晰。当然,非晶态结构测定近十多年才有较多的人注意,未解决的问题还很多,还有很多工作等待人们去做。

参 考 文 献

- [1] G. S. Cargill III, *Solid State Physics*, Vol. 30, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1975), 227—319.
- [2] C. N. J. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids*, **31** (1978), 1.
- [3] 李德修, *物理*, **8**(1979), 243.
- [4] A. Howie, *J. Non-Cryst. Solids*, **31** (1978), 41; 阿·豪维 (A. Howie), *物理*, **19**(1981), 643.
- [5] Y. Waseda and H. S. Chen, *Proc. Third Int Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 2, Metals Society, London, (1978), 415.
- [6] E. A. Stern, *Phys. Rev.*, **B**, **10** (1974), 3027.
- [7] T. M. Hayes, *J. Non-Cryst. Solids*, **31** (1978), 57.
- [8] 李方华, *物理*, **4**(1975), 155; **8**(1979), 236.
- [9] C. B. Eisenhandler and B. M. Siegel, *J. Appl. Phys.*, **37** (1966), 1613.
- [10] P. Jacobaeus, J. U. Madsen, F. Kragh and R. M. J. Cotterill, *Phil. Mag.*, **B41** (1980), 11.
- [11] 固体喇曼效应研究组, *物理*, **7**(1978), 7.
- [12] 章佩群、计桂泉, *物理*, **9**(1980), 140.
- [13] 倪惠苓, *物理*, **8**(1979), 543.