

非晶金属的形成及稳定性¹⁾

王 煜 明

(吉林大学)

一、非晶金属的形成

熔融金属快速冷却时如果避开结晶成核的高峰,就有可能成为非晶固体。我们先来研究结晶成核率与哪些因素有关。根据均匀成核理论,临界成核功 A 为

$$A = \alpha\sigma^3/(\Delta F_V)^2, \quad (1)$$

α 为形状因子,如晶核为球形,它是 $16\pi/3$; σ 是表面张力系数; ΔF_V 是结晶时单位体积中体积自由能变化。它等于

$$\Delta F_V = (T_m - T) \frac{\Delta H_f}{VT_m}, \quad (2)$$

其中 ΔH_f 是摩尔熔化热; V 是摩尔体积; T_m 是平衡熔点; $(T_m - T)$ 是过冷度。

热激活提供这个临界成核功,故成核率

$$I = \frac{C}{\eta} e^{-A/kT} = \frac{C}{\eta} \exp\left[-\alpha\sigma^3 \frac{V^2}{\Delta H_f^2} \times \left(\frac{T_m}{T_m - T}\right)^2 \frac{1}{kT}\right], \quad (3)$$

其中

C 是动力学常数, η 是粘滞系数。公式(3)也可写作

$$I = (C/\eta) \exp[-\alpha r^3 \beta / T_r (\Delta T_r)^2], \quad (4)$$

其中

$r = (N_0 V^2)^{1/3} \sigma / \Delta H_f$; $\beta = \Delta S_f / R$; N_0 为阿伏伽德罗常数; ΔS_f 是熵的变化; $T_r = T / T_m$; $\Delta T_r = 1 - T_r$ 。可见 r , β 和 η 越大,成核率越小,快速冷却时越容易形成非晶态。对金属, $r = 1/2$; 对非金属, $r = 1/3$ 。对金属、 SiO_2 及 GeO_2 等, $\beta = 1$; 而某些无机和有机化合物的 $\beta \approx 4-10$, 它们很容易形成非晶态。至

物理

于网络结构液体如 SiO_2 容易形成非晶玻璃体,则是因为粘滞性大,在 T_m 附近 $\eta \approx 10^7 \text{P}$; 而金属的 $\eta \approx 10^{-2} \text{P}$ 。

现在来研究粘滞性与温度的关系。粘滞系数可近似表为

$$\eta = \tau\mu, \quad (5)$$

τ 为液体结构弛豫时间,即液体中原子重新组合所需的平均时间; μ 为液体的切变模量,对金属, $\mu \approx 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Adam 和 Gibbs 曾从理论上得到 η 和 T 的关系^[1], 他们认为液体中结构弛豫时间 τ 由原子重新组合形成一个子系统的几率决定,得到

$$\eta = \eta_0 \exp[\Delta g^* / TS_c], \quad (6)$$

其中 η_0 , Δg^* 均可认为是与 T 无关的量; S_c 是整个系统的组态熵。

我们来进一步研究液体中的输运过程,这对判断非晶态的形成十分重要,可惜目前只有很粗糙的理论处理。液体中可近似应用气体分子输运的一些规律,例如扩散系数 D 与 η 成反比的 Stokes-Einstein 方程 ($D = kT/3\pi a_0 \eta$, a_0 是平均原子直径)等。Turnbull 和 Cohen 研究了简单液体扩散过程^[2]。他们用的是硬球模型即分子不可压缩,分子间无互作用,势能为常数。这对一般密度的简单液体的确成立。这种系统中分子以气体运动论的速率 u 移动,大部分时间被限制在一个地方。周围分子限制它的移动,密度起伏使这分子周围偶然出现一个空洞,它就可移动进入这个空洞,对扩散作出贡献。因此扩散可看作分子在自由体积中穿越,和固体中扩散的激活过程不同。液体中扩散仅为自由

1) 该文作为本刊1982年11,12期,1983年1,2,6期发表的“非晶态物理讲座”的补充——编者注。

体积的重新分布,不导致任何能量改变。根据这个模型得到扩散系数 D 应等于

$$D = ja^*u \exp(-bv^*/v_t), \quad (7)$$

式中 j 是一个几何因子; a^* 近似等于分子直径; b 是一个数字因子,是由于分子自由体积互相重叠引起的修正因子; v 是分子带有的自由体积, v_t 是平均自由体积, v^* 是能引起扩散的自由体积最小临界值。

Doolittle 对简单的 C-H 化合物作流动性实验,证实与此式符合。而且 bv^* 应为分子体积,这也符合上述模型。可见最简单的液体只要足够过冷而不结晶,都会有玻璃转变。

如果设想在玻璃转变温度 T_g 时分子自由体积为零,只剩下分子本身的体积 v_0 ,则温度 T 时的自由体积可理解为热膨胀造成的,近似可写为

$$v_t = \omega v_0(T - T_g), \quad (8)$$

这里 ω 是体膨胀系数。于是公式(7)变为

$$D = D_0 \exp[-bv^*/\omega v_0(T - T_g)], \quad (9)$$

其中

$$D_0 = ja^*u.$$

考虑到 $D \propto \eta^{-1}$,可把公式(9)和(6)进行比较,得

$$\eta = \eta_0 \exp[B/(T - T_g)], \quad (10)$$

这里

$$B = \Delta g^*/C_p - bv^*/\omega v_0;$$

$$S_c = C_p(T - T_g)/T.$$

C_p 可理解为等压热容量; $T = T_g$ 时 S_c 应为零,因为此时分子自由体积为零,由此引起的组态熵也为零。公式(10)即 Vogel-Fulcher 经验公式。 T_g 是理想玻璃转变温度,在此温度 η 变为无穷大,不可能再发生结晶转变。

如 $T_{rg} = T_g/T_m \ll 1/2$,则根据公式(4)在相当的温度区间, $I \approx 10^{20} - 10^{30} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$,实际上不可能抑制结晶转变,不会出现非晶态。如果 $T_{rg} = 2/3$,则最大的结晶成核率 $I \approx 10^{-20} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$,任何冷却速率都足以产生非晶玻璃。在中间温度 $T_{rg} \approx 1/2$ 时最大成核率 $I \approx 10^6 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$,此时必须用较大冷却速度(例如 $10^6 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$)才能形成非晶态。

形成非晶所需的临界冷却条件还应考虑到晶核生长速率。可以用一个较宽厚的相对标准,例如将出现 10^{-6} (体积比例)结晶态时的冷却速率作为形成非晶所需的临界冷却速率。由晶体生长理论知道^[3],在时间 t 内出现结晶转变的体积比例为

表1 非晶形成的临界冷却速率 $R_c(x = 10^{-6})$

材 料	$T_m(\text{K})$	$T_g(\text{K})$	T_g/T_m	$R_c(\text{K} \cdot \text{s}^{-1})$
Fe ₈₃ B ₁₇	1448	753	0.52	1×10^6
Ni ₇₃ Si ₄ B ₁₇	1348	782	0.58	1.1×10^7
Pd ₈₈ Si ₁₂	1071	653	0.61	1.8×10^8
Pd _{77.5} Cu ₈ Si _{14.5}	1015	650	0.64	3.2×10^8

$$x = (\pi/3)Iu_c^3t^4, \quad (11)$$

其中 I 仍为均匀成核率, u_c 是晶核生长速率。Davies^[4]根据此式、Stokes-Einstein 公式及公式(10)得到了 TTT 曲线(时间-温度-转变量曲线)。在温度太高或太低时结晶转变时间很长,在中间温度时曲线有一个短的“鼻子”,结晶转变容易,避开这个“鼻子”的冷却速度就是临界冷却速率,它在 $x = 10^{-6}$ 时的值可写作 R_c 。对若干合金, R_c 值如表1所示。可以看出, R_c 随 T_g/T_m 作单调变化,即约化温度区域

$$\Delta T_{rg} = (T_m - T_g)/T_m$$

越小,形成非晶越容易。当然表1所示的 R_c 不是很准的,因为计算时熔融金属和冷却介质之间的热传导系数估计不准,而实验时实际冷却速率也很难测准,所以计算值与实验值的定量比较很困难。但从下列事实可以大致证实其正确性。Fe-B类合金在金属衬底上冷却得到非晶薄带的厚度大约为50—70 μm ,Ni-B类合金可得到厚度300 μm 的非晶薄带,而Pd-Cu-Si合金圆棒粗到直径2000 μm 可直接由封在石

英管中的熔融金属淬入水中获得非晶态。同样情况在具有共晶转变的合金中表现得更明显, 因为 T_g 随成分变化不大, 而 T_m 在共晶成分最低, 两边急剧增加, 因此 T_{rg} 在共晶成分处最大, 而 ΔT_{rg} 最小, 也即形成非晶最容易。

以上讨论使我们可以从测量所得 T_g 及 T_m 值判断非晶形成的难易程度。但由于不能预测 T_g 值, 因此不能判断哪个合金成分容易形成非晶态以及非晶态稳定的温度区间。这个任务很大程度上要依靠经验和试验来完成。陈鹤寿 (H. S. Chen)^[5] 提出了一些普遍判据, 例如要有负的混合热, 异类原子间有强烈相互作用, 深的共晶点(比理想固溶体理论所预言的更深) 等等。还发现当合金中组元原子半径差大于 12% 时容易形成非晶态^[6]。

二、玻璃转变的性质

合金玻璃可以由各种元素组成。大部分可归入三类: (1) 金属-类金属合金; (2) 前过渡金属-后过渡金属合金; (3) 包含 IIA 族金属的合金。

液体在熔点温度处于平衡状态。当它过冷而不结晶时, 只要结构弛豫(或结构重组)时间比 $(\dot{T})^{-1}$ (\dot{T} 是冷却速率)短, 系统仍处于平衡状态。如果结构弛豫时间比 $(\dot{T})^{-1}$ 长, 则系统在降温时将处于不平衡状态。从系统离开平衡状态这点开始, 它的内部组态就被冻结了, 变为玻璃体。冷却速率越大, 系统开始离开平衡态的温度就越高, 所以可以得到具有不同内能和比容的金属玻璃, 而玻璃转变温度 T_g 基本上是一个动力学参数。在 T_g 处比热有一个突然变化。可以 $Au_{77}Si_{14}Ge_9$ 金属玻璃说明比热 C_p 与 T 的关系。这个合金抗晶化能力很强, 在过冷液体状态下可测量 C_p 。一般情况下则不行, 在 T_g 以下几十度就会发生晶化。对于这个合金, 结晶状态下 C_p 接近经典数值 $6\text{cal} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, 玻璃体的 C_p 值稍高。加热经过 T_g ($=297\text{K}$) 时, C_p 突然增加到 $11\text{cal} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。这是因为变为液体状态时增加了平移自由度。

过冷液体的 C_p 可在 T_g 以上 3K 处测量, 此时晶化尚未发生。在这个 C_p 值及 T_m 附近液体的 C_p 值之间可作一个平滑的内插曲线, 表示整个过冷液体的 C_p 值连续变化的情况。

在 T_g 附近液体的粘滞性随温度下降而连续剧烈地增加。在 $Au_{77}Si_{14}Ge_9$ 合金情况, T_g ($=297\text{K}$) 处 $\eta \approx 10^{10}\text{P}$, 在 285K 处 η 增加为 $1.4 \times 10^{13}\text{P}$, 而 T_m ($=625\text{K}$) 处 $\eta \approx 10^{-1}\text{P}$ 。降温时 η 剧烈增加是由于原子运动的相关性越来越强烈。在 $T \ll T_g$, 相关性强到无法直接测出 η 值, 需用蠕变等测量方法。

液体 \rightleftharpoons 玻璃转变也可间接用测量原子活性来研究。用 Rutherford 背散射方法可测量扩散系数, 得到原子活性^[7]。实验表明, T_g 以下扩散系数与材料状态有关, 淬火试样的扩散系数比退火试样大, 说明退火使金属玻璃弛豫到密度更大的状态。但在两种情况下扩散系数都比根据平衡粘滞系数用 Stokes-Einstein 方程算出的大几个数量级。换句话说, 在 T_g 以上, D 与 η 的关系符合 Stokes-Einstein 方程, T_g 以下则不然。

这些研究都表明金属玻璃弛豫到平衡结构需要原子的相关运动。要观察到扩散现象, 要求每个原子平均跳动 100 步。如果互相独立的原子运动足以使金属玻璃弛豫到平衡状态, 则原子跳动 100 步也就足以造成弛豫过程, 扩散系数 D 应比现在测量到的小几个数量级。可见原子运动不是互相独立, 而是相关的。

三、非晶合金的稳定性

这方面还没有成熟的定量理论。这里只列举三种典型的理论观点, 各强调事物的一个方面, 很可能需要把它们结合起来才能得到全面定量的理论。最后简单介绍一种最近的理论。

1. Nagel-Tauc 理论

用近自由电子气模型及 Ziman 的液体金属理论分析了非晶合金, 特别是成分在共晶范围内的非晶合金的稳定性问题^[8]。这类合金是最常见的, 占重要地位。

非固体和液体的费米面为球面，把自由电子与离子实的相互作用作为微扰来处理，用微扰势 $v(\mathbf{q})$ 来表示。非晶金属中原子排列和液体基本相同，它们的结构因子 $S(\mathbf{q})$ 也相似，而且都是球对称的，和 \mathbf{q} 的方向无关，可写为 $S(q)$ 。实际上

$$v(\mathbf{q}) = \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3x / \Omega, \quad (12)$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 是离子实产生的附加势能； \mathbf{r} 是正空间位置矢量， \mathbf{q} 是倒空间位置矢量； Ω 是物体体积。 $v(\mathbf{q})$ 也是球对称的，可写作 $v(q)$ 。而结构因子

$$S(q) = N^{-1} \int [1 + \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R})] P(R) d^3X, \quad (13)$$

其中 $P(R)$ 是原子成对分布函数； $P(R) d^3X$ 是以某一原子为中心，距离 R 处体积 d^3X 内存在另一原子的几率； N 是该物体单位体积中的原子数。晶体中 $S(\mathbf{q})$ 不是球对称的，是一系列的 δ 函数；在非晶体中则由若干较宽的峰组成，如图 1 表示它的第一个峰。现在重要的是要研究费米波矢 $2k_F$ 和 $S(q)$ 曲线第一峰处 q 值（即 q_p ）的相对大小关系。参照晶体情况，对一价金属 $Z=1$ ， $2k_F < q_p$ ；对二价金属 $Z=2$ ， $2k_F$ 稍大于 q_p 。这是因为在晶体情况 q_p 即出现能量禁带处。

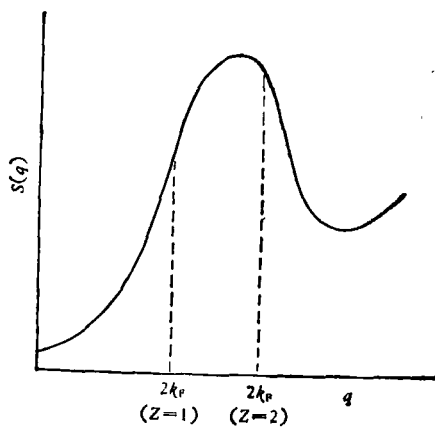


图 1 结构因子

为了得到能级和状态密度，应该用近自由电子模型，用有微扰的薛定谔方程，解得以下结

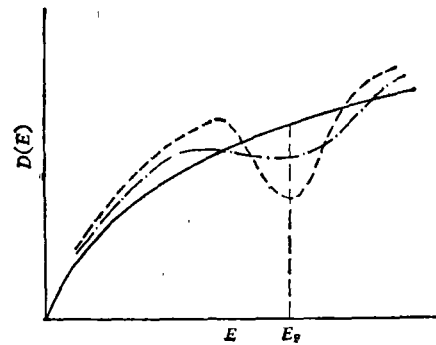


图 2 状态密度(虚线表示非晶态;点虚线表示晶态)

果,能量

$$E = E_k^0 + v(0) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|v(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q})}{E_k^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0} d^3q. \quad (14)$$

这是考虑微扰的二级近似结果,其中 $E_k^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ 是不考虑微扰时自由电子能量。 $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| = |\mathbf{k}|$ 时是奇点,相当于晶体中电子充满到禁带的情况。这个条件可改写为 $|\mathbf{k}| = q_p / 2$ 。此时虽不象晶体出现禁带,但是也表示出状态密度 $D(E)$ 的突然下降,出现极小值。由于非晶体的 $S(q)$ 球对称, $|\mathbf{k}| = q_p / 2$ 处所有状态(它们的 E_k^0 均相同)均受此影响, $D(E)$ 下降很明显。在晶体情况 $S(\mathbf{q})$ 与 \mathbf{q} 的方向有关,每个方向的 q_p 都不同。 $D(E)$ 下降位置与 q_p 有关,参差不齐,因此下降就不明显了。图 2 上的两条虚线就表示这两种情况。

当一个高价元素加入单价金属时,合金的有效价 $Z_{\text{eff}} = Z_A(1-x) + Z_Bx$ (如合金为 $A_{1-x}B_x$), 这可使 $2k_F$ 增加,越过 q_p 。一般可认为 $Z_{\text{eff}} = 1.7$ 时正好有 $2k_F = q_p$, 例如 $Au_{0.77}Si_{0.23}$ 和 $Au_{0.82}P_{0.18}$ 正好符合此条件。此时 E_F 正好在 $D(E)$ 曲线极小值处。

为什么这个系统比 $2k_F \approx q_p$ 的系统更难结晶,更容易出现非晶态呢? 出现非晶态后电子能量可能比晶体的电子能量大,但是它处于能量极小的亚稳态。如这个系统结晶,出现长程序,则 $S(\mathbf{q})$ 变为非球对称, $D(E)$ 曲线上的深谷将消失,变得较为平滑,电子将充满到更大的 E 处,使电子总能量增加。可见如保持非晶态,则暂时是稳定的。

上面选 $Z_{\text{eff}} = 1.7$, 有一定的任意性, 但结果确与实验相符. $S(q)$ 的细节不同时, $q_p = 2k_F$ 出现在不同的 Z_{eff} 值. 对于原子间距随成分变化不大的合金, $S(q)$ 第一峰的位置不变.

上面强调了 $S(q)$ 的重要性, 实际上赝势 $v(q)$ 也很重要. 碱金属的 $v(q)$ 很小, 过渡金属和 Cu 等的 $v(q)$ 则很大, 这当然是由于 d 电子的作用. d 电子对非晶稳定性确有很大影响, 但目前尚缺少令人信服的理论分析.

事实上许多非晶态共晶合金都是以过渡金属和贵金属为基的, 而且共晶成分确实符合以上理论结果. 但必须假定这些金属都是一价元素, 即 1 个自由电子/原子, 这一点当然会引起争议.

还有一些附加实验事实支持这个模型, 例如非晶转变温度 T_g 在某些合金确与 $S(q_p)$ 成正比, 说明了 $S(q_p)$ 的重要性. 另外如液体金属的电阻, 顺磁磁化率及光电子测量结果都支持这个模型. 但最近的一些光电子谱实验结果说明 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶合金费米面附近的电子并不处于 s 状态. 对 Pd-Si-Cu 和 Pd-Si 合金做的低温比热测量也说明 E_F 处电子状态密度并没有极小值. 这些都与这个理论严重矛盾.

2. Polk 理论

根据 Bernal 的液体结构模型说明过渡金属 (TM)-类金属 (M) 非晶状态在共晶成分处最稳定^[9]. 后来虽有許多人提出种种修改, 但基本思想并无变化.

Bernal 描述液体结构用的是球体混乱密堆模型 (DRP)^[10], 即整个结构可看作由五种类型的多面体组合而成. 原子位于多面体顶点, 多面体的各个边长大致等于原子直径, 最多不超过原子直径的 15%. 国内已有多篇综述性论文对此模型作了介绍^[11-13], 受篇幅所限, 此处就从略了.

目前使用这个模型的人越来越少, 不少人认为类金属原子还是太大, 不可能进入这些空洞. 这个模型也不能解释纯金属非晶态和金属-金属非晶合金的稳定性问题. 此外如何深

入一步, 用 TM-M 的价键电子状态来说明类金属原子进入空洞的问题, 也是尚待解决的课题.

3. 陈鹤寿 (H. S. Chen) 理论

根据大量非晶合金的热力学和动力学数据, 认为非晶稳定性问题除了考虑非晶状态本身的稳定化外还必须考虑相应晶态的不稳定化^[14]. 他首先研究了非晶转变温度 T_g 与合金化的关系. 根据公式 (6), η_0 和 Δg^* 可看作常数. 现在研究一个二元系统 $(\text{TM})_{1-y}\text{M}_y$, 假定在 T_g 时 $\eta_g, \eta_0, \Delta g^*$ 与 y 无关, 则 $T_g S_c$ 也与 y 无关, 故合金化 y 变化时, $\Delta T_g/T_g = -\Delta S_c/S_c$, 即

$$\Delta T_g = -T_g \Delta S_c / S_c. \quad (15)$$

ΔS_c 可分为两部分, 一部分是合金中两类原子弹性错配引起的无序造成的, 写作 ΔS_c^e ; 另一部分是成分无序造成的, 写作 ΔS_c^f . 以完全无序时作为零, 前者总是正的; 后者对异类原子相互作用强的二元系统总是负的, 因为成分有序和偏聚都使组态熵降低. 按准化学近似, 有

$$\Delta S_c^f \approx -y^2(1-y)^2 \lambda^2 / ZRT^2,$$

λ 为原子间结合能常数, $Z \approx 12$ (对密排金属) 是配位数. 对异类原子相互作用弱的情况, 例如 Pt-Ni 及 Pd-Fe, Co, Ni 等情况, 这部分可忽略, ΔS_c^e 起主要作用. T_g-y 曲线是中间下降两边上升的. 对 TM-M 系统, 异类原子间有强烈相互作用, ΔS_c^f 占绝对优势, 可得

$$dT_g/dy \approx 2T_g y(1-y)(1-2y)\lambda^2 / ZRT^2 S_c. \quad (16)$$

此值在 $y = 0.21$ 处有极大值, $y = 0, 0.5$ 时为 0, 与实验基本符合. 可见在 TM-M 二元系情况, 异类原子间有强烈相互作用, T_g-y 曲线是中间上升两边下降, 非晶态容易在中间成分形成.

当然, 单从 T_g 的升降还不能判断非晶状态的稳定度, 应该同时看熔点 T_m 的变化, $T_m - T_g$ 是出现非晶的过冷度, 它多少可以标志非晶稳定度. 过冷度越小, 非晶稳定度越大. 下面来分析二元合金 T_m 的变化规律. 合金晶体中异类原子弹性错配使晶体的弹性能增加, 对液体

状态则影响较小。近似假定晶态和液态的自由能与 T 关系都是线性的,只是直线斜率不同,即熵不同,则由于晶体弹性能量增加 $E(y)$ 而引起的熔点降低应为

$$\Delta T_m \approx E(y)/\Delta S_m, \quad (17)$$

其中 ΔS_m 是熔点下晶体和液体的熵差。上面说过弹性错配使 T_g 也降低,相比而言, ΔT_m 大得多,故过冷度 ($T_m - T_g$) 变小,即晶态不稳定化使非晶态显得稳定了。

由示意图 3 看出,非晶态自由能最高。如 TM 本身晶态为 α 相, M 本身晶态为 β 相,不考虑弹性错配能量时自由能曲线如虚线所示,能量最低。 x_1 及 x_2 成分之间应出现 α 及 β 双相混合晶体,这正是大部分 TM-M 非晶合金出现的成分。如果考虑错配能,则 α 及 β 相自由能应如中间两根曲线所示,混合晶体自由能也上升了。这就使共晶温度下降,出现很深的共晶

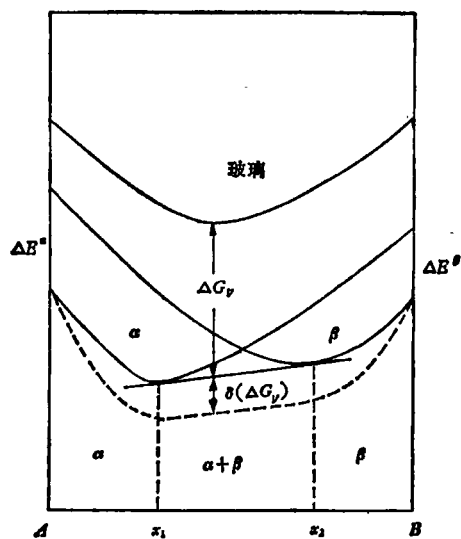


图 3 二元系统的自由能

点。这正是 TM-M 非晶合金出现的地方。同时也说明了为什么这种情况在两种原子半径相差 12% 以上时出现,因为此时错配能效应足够大。

要更深入定量处理这个问题,必须把液态、晶态和非晶态的自由能作全面定量比较。还必须考虑动力学因素。因为非晶体处于非平衡态,受动力学因素影响极大。尤其是各状态之间的转变更受动力学条件制约,特别在接近 T_m 及 T_g 时液体金属原子输运性质是十分重要的。

Hafner^[15,16] 最近综合了非晶金属稳定性的几种理论观点,处理了简单金属及其合金的问题,用赝势理论得到了能与实验比较的定量结果,是值得注意的。

参 考 文 献

- [1] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), 139.
- [2] D. Turnbull, M. H. Cahen, *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 1164.
- [3] H. A. Davies, *Phys. Chem. Glasses*, **17**(1976), 159.
- [4] H. A. Davies, *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 1. (B. Cantor ed.), The Metals Soc., London (1978), p. 1.
- [5] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, **43**(1980), 353.
- [6] B. C. Giessen, S. Whang, *J. de Phys. Colloque* C8, **41**(1980), C8-95.
- [7] 承焕生等, *物理*, **9**(1980), 220.
- [8] S. R. Nagel, J. Tauc, *Phys. Rev. Letters*, **35** (1975), 380.
- [9] D. E. Polk, *Acta Met.*, **20**(1972), 485.
- [10] J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, **280**(1964), 299.
- [11] 王运新,林德明, *物理*, **9**(1980), 260.
- [12] 刘伯昌, *物理*, **9**(1980), 452.
- [13] 李德修, *物理*, **11**(1982), 700.
- [14] H. S. Chen, *Acta Met.*, **24**(1976), 153.
- [15] J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **21**(1980), 406.
- [16] J. Hafner, *J. Phys. F*, **12**(1982), L205.

(上接第 140 页)

- [12] E. Amaldi et al., *Proceedings of The Aix-en-Provence International Conference on Elementary Particles*, (1961), Eds. E. Cremieu-Alcan et al., Centre D'Etude Nucléaires de Saclay, Seine et Oise, France, (1969), 155.
- [13] E. M. Purcell et al., *Phys. Rev.*, **129** (1963), 2326.
- [14] R. A. Carrigan et al., *Phys. Rev., D*, **10**(1974), 3867.
- [15] L. W. Alvarez et al., *Phys. Rev. D*, **4**(1971), 3260.
- [16] B. Cabrera, *Phys. Rev. Lett.*, **48**(1982), 1378.
- [17] W. C. Carithers et al., *Phys. Rev.*, **149**(1966), 1070.
- [18] R. L. Fleischer et al., *Phys. Rev.*, **184**(1969), 1393.
- [19] H. H. Kolm et al., *Phys. Rev., D*, **4**(1971), 1285.
- [20] B. R. Ross et al., *Phys. Rev. D*, **8**(1973), 698.