

下降法生长 PbWO_4 晶体中光散射中心的观察与分析

王绍华 沈定中 任国浩 蔡晓林 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 本文根据光学显微镜、扫描电镜、电子探针微区成分分析和晶体退火过程的实时观察, 将存在于 PbWO_4 晶体中的光散射中心分为 3 种类型: 气态包裹物、固态包裹物和微空洞。根据电子探针微区成分分析和 XRD 物相测定, 认为固态包裹物的组成为 WO_3 、 Pb_2WO_5 和杂质聚集形成的低共熔点化合物。 WO_3 颗粒是原料中局部 WO_3 未充分固相反应的残留物; Pb_2WO_5 是 WO_3 和局部过量的 PbO 反应形成的。微空洞是晶体中空位聚集在一起形成的二次缺陷, 晶体中的光散射中心主要由微空洞构成。通过对光散射中心的成因分析, 提出了消除此类宏观缺陷的工艺措施。

关键词: PbWO_4 晶体, 光散射中心, 微空洞, 包裹物, 闪烁晶体, 布里奇曼法

中图分类号: O771, O782.5

Observation and Analysis on the Optical Scattering Centres in PbWO_4 Crystals Grown by Modified Bridgman Method

Wang Shaohua Shen Dingzhong Ren Guohao Cai Xiaolin Yin Ziwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 11 January 1998, accepted 20 April 1999)

Abstract

Based on the observation with optical microscope, SEM, EPM and in-situ on the crystal in the process of annealing, light scattering centers in PbWO_4 crystals can be classified into three types: gaseous inclusions, solid inclusions and tiny voids. The results of EPM and XRD analysis indicated that solid inclusions are composed of WO_3 , Pb_2WO_5 and eutectic composition result from the aggregation of impurities. WO_3 particles are the remains of uncompleted solid reactions between PbO and WO_3 powders, while Pb_2WO_5 particles are the products of reaction between WO_3 and excess of PbO in the melt. Tiny voids in crystals originate from the assembly of vacancies and mainly result in light scattering veils with this proposed mechanism on the formation of three types of light scattering centers, technological measures are suggested for eliminating these macro defects.

Key words: PbWO_4 crystal, optical scattering centers, voids, inclusions, scintillation crystal, Bridgman method

1 引言

欧洲核子研究中心 (CERN) 正在筹建大型强子对撞机 (LHC), 已选定了钨酸铅 (PbWO_4 , PWO) 晶体作为其中的精密电磁量能器材料, 并对 PWO 晶体的光学性能提出了极高的要求, 透过率和光产额是其中的二个重要指标。指标中规定全尺寸 PWO 晶体 (截锥形, 长度 230mm, 小头 $23 \times 23\text{mm}$, 大头 $25 \times 25\text{mm}$) 的轴向透过率: 330nm 大于 10%, 420nm 大于 55%, 600nm 大于 65%; 横向透过率: 350nm 大于 50%, 420nm 大于 60%, 600nm 大于 70%; 光电子产额不低于 $8p.e./\text{MeV}$ (时间门宽为 100ns)。由于 PWO 晶体在室温下的光产额较低, 存在于 PWO 晶体中的光散射中心降低了 PWO 晶体的透光率, 这必然也会降低 PWO 晶体的光产额。此外, PWO 晶体掺杂改性效果也因为晶体中光散射中心的存在而难以准确地显示出来。因此, 要提高 PWO 晶体的闪烁性能, 必须首先设法消除晶体中的光散射中心。

关于 PWO 晶体内光散射中心的研究, 至今尚未见到有关文献的详细报道。由于生长 PWO 晶体的方法和具体工艺不同, 存在于 PWO 晶体中的光散射中心的特点、成因以及消除的措施也不尽相同。本文拟对以纯度为 4N 的 PbO 和 WO_3 粉体作为原料, 采用改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体中的光散射中心进行研究, 并根据观察和分析的结果提出消除此类宏观缺陷的一些工艺措施。

2 实验

2.1 样品的制备

以纯度为 4N 的 PbO 和 WO_3 粉体为原料, 按照 $n(\text{PbO}):n(\text{WO}_3)=1:1$ 的摩尔比配制 PbO 和 WO_3 的混合料。采用改进的 Bridgman 方法生长晶体, 籽晶取向 $[001]$, 坩埚下降速度为 1mm/h 。晶体出炉后, 分别在平行和垂直其生长方向切取若干厚度为 0.03mm 光薄片和 3mm 的薄晶片 (两面抛光), 用于显微观察和分析。

2.2 分析与测试

利用德国产 JENA 光学显微镜, 分别在透光 (正交偏光和单偏光) 和反射光下观察 PWO 试样中包裹物的形态和分布特征; 再根据光学显微镜下所确定的包裹物位置标记, 采用日本岛津生产的 EMPA-8705 型电子探针微区分析仪测定各包裹物的成分。测量时仪器的工作电压和电流分别为 20kV 和 45mA ; 采用日本理学 DMAZ-III 型 X 射线粉末衍射仪对包裹物的物相进行 X 射线衍射分析。该仪器采用 Cu 靶 ($K\alpha$) X 射线管和 Ni 滤波器, X 射线管的工作电压为 40kV , 管电流为 100mA 。

3 观察与测试结果

3.1 光散射中心的构成与特征

具有光散射中心的 PWO 晶体突出的特点是晶体呈现朦胧现象。当用氩-氛激光束照射晶体时, 沿激光传播方向晶体中呈现一束烟雾状的光路, 而没有光散射中心的晶体是看不到这种光路的。当肉眼能够看到晶体中雾珠状的包裹物时, 可以看到激光光路中‘雨点状’散射中心。经过高温退火后的发朦晶体常常出现雾芯, 沿晶体的轴向呈近似圆柱状, 激光束照射时也有烟雾状光路, 常称之为散射雾芯。根据显微观察和退火实验现象分析, 确定 PWO 晶体的光散射中心由气态包裹物、微空洞和固态包裹物构成, 并以气态包裹物和微空洞为主。

3.1.1 气态包裹物

气态包裹物俗称气泡, 正交偏光下永久消光。PWO 晶体中的气泡主要呈圆形、浑圆形和细长管状(图 1), 沿晶体生长轴方向呈串珠状分布。晶体下部无气泡或气泡少而小, 晶体的中部气泡小且分布均匀, 晶体上部气泡增多变大并沿生长方向呈束状分布, 甚至肉眼可观察到。发育在 PWO 晶体上部或顶部的气泡常常呈黄色, 使晶体看上去发黄。在籽晶部分, 气泡的分布自下而上由多变少、由大变小, 并时常在接种线附近生成异常大的空洞。对发育显微尺度的气态包裹物晶片进行高温退火后再用显微镜观察, 发现原来不甚规则的气态包裹物变成了圆形并增大了许多倍(图 2)。同时, 还观察到这些包裹物的运移轨迹和它们汇集形成的聚合体。它们主要分布在晶片的表面, 而晶片里面很少。我们认为: 气态包裹物应是导致 PWO 晶体脱膜或形成散射雾芯的主要原因之一。

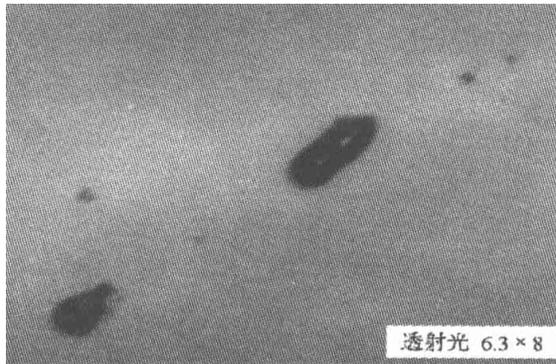


Fig. 1 Gas bubbles in PbWO₄ crystal

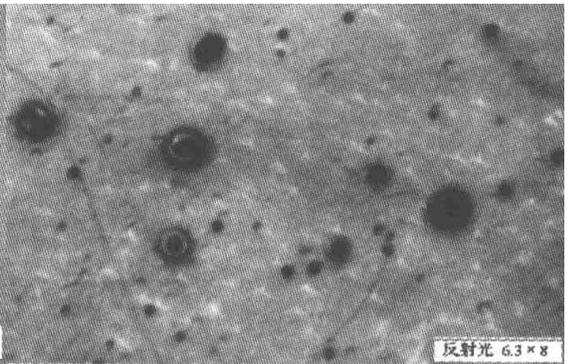


Fig. 2 Gas bubbles in PbWO₄ crystal (after annealing)

3.1.2 微空洞

对发育散射雾芯的晶片用高倍显微镜和透射电镜观察, 发现晶片中存在大量不规则的类似固态的“包裹物”(图 3), 反射光下显示为密集的不规则黑点子。但是, 电子探针微区成分分析表明, 这些“包裹物”的成分与基体成分相同, 只是总体强度明显减弱, 具有明显的不规则凹坑特征。此外, 对纯钨酸铅晶体进行的精密 XRD 结构分析没有发现第二相结构或异相物。因此, 我们认为构成晶体中散射雾芯可能还另有一个因素, 即微空洞。对显示微空洞特征的散射雾芯晶体进行了高温退火实验, 从中发现了很有意义的现象: 当退火温度升到 780 °C 左右时,

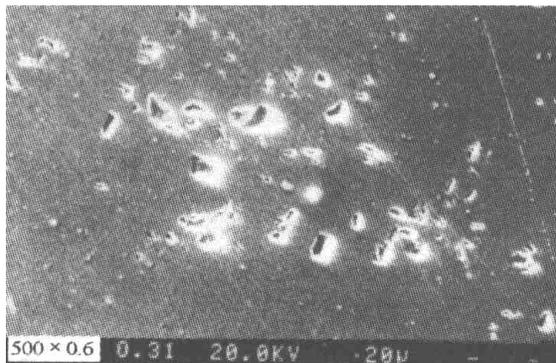


Fig. 3 Tiny void in PbWO₄ crystal

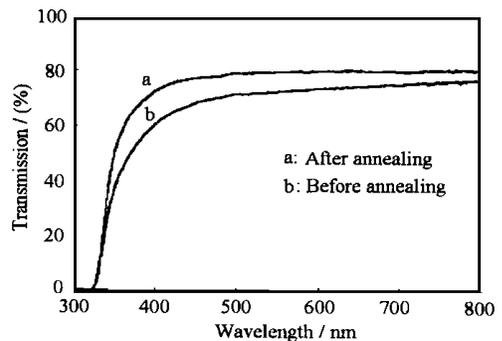


Fig. 4 Transmission of veiled PbWO₄ crystal before and after annealing ($L=23\text{mm}$)

圆柱状朦芯开始变小,随着温度的增加,朦芯逐渐消失;当退火温度达到 850°C 时,朦芯全部消失。当以 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 开始降温时,朦芯又重新出现,降温至 720°C ,肉眼观察朦芯全部恢复到原来状态。通过采取慢速降温的办法,则可以消除或部分消除晶体中的散射朦芯,提高晶体的光学透过率(图4),光输出也有所提高,但是晶体的抗光损伤性能仍然较差。

微空洞在晶体中的分布是不均匀的。我们对发育散射朦芯的晶体垂直生长方向分段切片(3mm厚)进行的显微观察发现,每一个晶片都有微空洞的强发育区,不同位置的晶片空洞发育区的位置不同。将这些晶片重叠起来沿轴向观察,近似圆柱状的朦芯就显现出来了。

3.1.3 固态包裹物

固态包裹物主要存在于籽晶熔化线附近,其尺寸在 $0.1\sim 1.5\text{mm}$ 之间,浑圆状,呈黄色或黄绿色。从横截面上观察黄绿色包裹物,可见到圈层现象:即从外向内依次为白色-浅黄色-黄色-黄绿色-绿色。有时,黄色或黄绿色包裹物连成一条线沿晶体生长方向延伸并进入晶体的下部,形成所谓的黄色芯^[1]。黄色及黄绿色固态包裹物的分布往往与气泡分布一致,向上呈喷泉状撒开。多数情况下,这些固态包裹物很快过渡成气态包裹体并常常延伸至晶体的下端,形成晶体下端的光散射中心。如果选用圆柱形籽晶,在垂直生长轴截面上观察,它们呈喇叭状分布;如果选用方柱形籽晶,它们分布成近似方柱形。

在采用粗粒混合粉料生长的无色透明的晶体中曾发现过白色的包裹物,分布于晶体的中下部,呈浑圆形,粒度最大不超过 1mm ,还有呈蝌蚪形和不规则细管状。白色包裹物中心还常见有黄绿色烧结物或颗粒极小的褐黑色杂物。

构成光散射中心的固态包裹物主要分布于晶体的上部,它们的粒度极小,须用光学显微镜观察,其形状呈规则或不规则状(图5)。

此外,PWO晶体中还发育有类似‘气-固’的两相包裹物,也分布于晶体的上部。图6是掺杂的PWO晶体中‘气-固’包裹物的电子显微镜照片。固相部分由近似六边形的结晶物和细小的蜂窝状杂晶集合体构成。

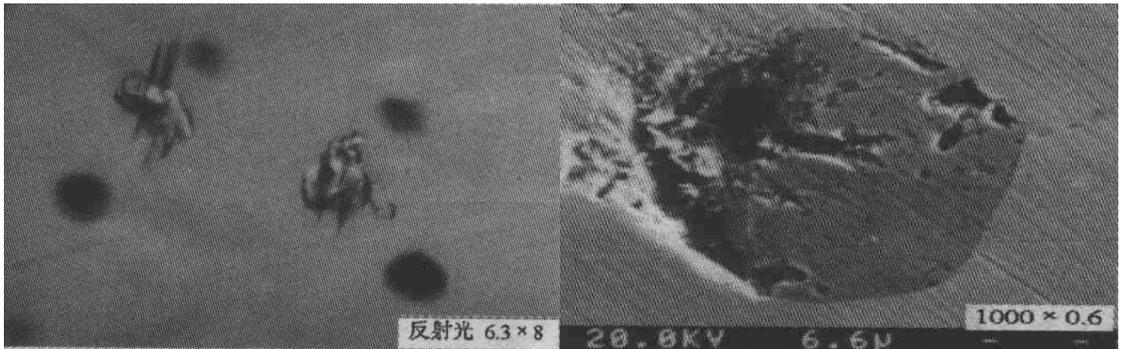


Fig. 5 Solid inclusions in PbWO_4 crystal

Fig. 6 “Gaseous-solid” inclusions in PbWO_4 crystal

3.2 固态包裹物的成分和物相

对图6所示固态包裹物、晶体下部白色包裹物和籽晶熔化线附近的黄色、黄绿色包裹体进行的电子探针微区成分分析表明,图6所示的包裹体中的主要元素为 Sb 、 Al 、 Fe 、 Pb 和 W ,其中 Sb 元素是掺杂剂,含量最高。 Al 、 Fe 、 Cu 是原料中的杂质;白色包裹体中 PbO 的含量高,大约是 WO_3 含量的4倍多;黄色包裹物中 WO_3 的含量高,大约是 PbO 含量2.4倍;黄绿色包裹物中的

WO₃ 含量比 PbO 含量高 5 倍多, 并且含有杂质成分。从表 1 的测试结果可以看出, 包裹物中主要元素(除掺杂元素外)虽然都是 Pb 和 W, 但是他们在不同的包裹物中的含量差别很大。

Table 1 EMPA of solid inclusions in PbWO₄ crystal

Test point	Composition(%)					
	WO ₃	PbO	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	CuO
Tex-like crystalline	7.86	25.4	66.74			
Beehive-like inclusions			73.35	13.89	12.75	
White inclusions	17.71	82.29				
Yellow inclusions	71.38	28.62				
Yellow-green inclusions	85.10	13.16				1.73

PWO 晶体白色包裹物很少, 而黄色及黄绿色包裹物则较多, 常见于籽晶熔化线附近。将籽晶熔化线附近的黄色及黄绿色包裹物收集起来, 碾成粉末, 测定其 X 射线粉末衍射图(图 7)。根据对图 7 中各个衍射线的分析, 鉴定出 PbWO₄ 晶体中黄色及黄绿色包裹物的主要物相是 PbWO₄, 其次还有 WO₃ 和 Pb₂WO₅。由于 PbWO₄ 属于晶体的基底成分, 所以包裹物的物相只能是 WO₃ 和 Pb₂WO₅, 并以 WO₃ 为主。

4 光散射中心的形成

4.1 气态包裹物的形成

用改进的 Bridgman 法生长 PWO 晶体的工艺可粗略地分为固相反应、物料熔化和晶体生长 3 个阶段。最初, 以 PbO 和 WO₃ 粉末为原料, 混合装入坩埚中。实践表明, 最密实的装料至少有 30% 的气孔率。在物料熔化阶段, 随着温度的升高, 原料在熔化成熔体前, 经历了固相反应阶段, 形成多孔的“海绵状”烧结体。由于生长炉的高温区位于坩埚的中部, 这个部位的烧结体首先熔化成熔体, 对其下的“海绵状”粉体形成了熔体盖层, 导致大量的气体被封闭起来。这样, 形成的熔体中必然含有大量的气体。溶于熔体中的气体, 当长入晶体时分凝系数均小于 1。随着晶体的生长, 界面处的气体浓度不断增大而达到某一动态平衡值, 如果这一数值高于气体在熔体中的溶解极限, 气体将在界面上成核, 形成气泡并长入晶体。在熔体保温阶段中, 熔体中的气泡开始向上运移, 由于外部压力的减小而逐步由小气泡合并成大气泡。熔体开始结晶时, 气泡位于固-液界面的上方或稍远离固-液界面。如果气泡向上运移的速度为 v_1 , 固-液界面运移的速度为 v_2 , 则当 $v_1 \leq v_2$ 时, 晶体中不易形成气态包裹物; 当 $v_2 \leq v_1$ 时, 晶体结晶时会把气泡捕捉进来, 形成晶体中的气态包裹物。

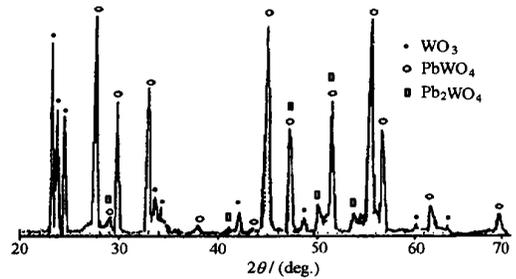


Fig. 7 XRD pattern of yellow-green inclusion in PbWO₄

固-液界面上气体的浓度除了与原料中气体的浓度和熔体结晶速度有关外, 还与生长气氛的气压有关。钨酸铅晶体生长气氛的气压很高, 通常使方形的铂金坩埚膨胀成又粗又圆的形状, 导致生长出来的晶体达不到要求尺寸。较大的生长气氛气压增大了气体在熔体中溶解度, 使气泡在熔体中向上运移的速度减慢。

PWO 熔体的基本构造单元是 WO_4 四面体, W—O 之间为共价键结合, 当熔体中 PbO 相对 WO_3 的过量挥发⁴ 而低于原始的化学计量比时, 很容易形成 W—O—W 网络。网络的聚合度越大, 熔体的粘度越高, 过高的粘度很容易降低气泡向上运移的速度。我们曾做过数次实验, 来研究 v_1 和 v_2 的相对运移速度。从熔体结晶开始, 坩埚每下降一段距离后, 停降保温 4h, 然后继续下降生长。如此反复三次, 最后生长的晶体中 3 处无气泡或气泡相对较少的层, 这 3 个层的厚度一般在 1~3mm。从实验中可以看出, 气泡的运移速度是很慢的, 远远小于固-液界面的运移速度。造成这一现象的原因除了与熔体的粘度有关, 还与固-液界面的温度梯度以及坩埚内熔体温度在晶体生长过程中逐渐降低而导致的晶体生长速率过快有关。

4.2 微空洞的形成

PWO 晶体中的空洞是由空位聚集形成的二次缺陷, 其突出特点是: 升温退火过程中可以消除, 而降温时又重新出现。说明微空洞是熔体结晶成为晶体后产生的, 它与晶体中离子空位的运动有密切关系。前人研究表明: 高温下晶体中的空位浓度可达到很高的数值。当某一临界数目的空位聚集在一起时, 就发生了空洞的成核, 这一过程取决于空位的扩散速率, 高温下空洞容易成核。并且还指出, 作为散射中心的空洞只能在某一临界温度范围内形成⁴。我们认为, 钨酸铅晶体中的不规则微空洞是铅空位、氧空位聚集的结果。铅、氧空位一方面起因于熔体偏离化学计量比, 另一方面是熔体结晶速度过快造成晶体中的空位浓度增高, 属于生长工艺原因。下降法生长晶体的突出特点是: 刚结晶出来的晶体处于“高温退火状态”。因此, 空位浓度较高的晶体在此环境下很容易发生空洞成核, 在晶体中形成微空洞并成为晶体中的光散射中心。

退火工艺可以消除晶体中的微空洞和避免空位重新聚集成核, 但是很难降低晶体中的空位浓度。存在散射核心的晶体经退火后, 透过率和光输出有明显提高, 但是发光强度和辐照硬度没有提高, 其原因是铅、氧空位浓度仍然较高, 它们与晶体的发光和辐射硬度密切相关。发育散射核心的晶体在退火过程中的表象和退火后的性能特征, 间接证明了微空洞起因于晶体中的离子空位的聚集成核。

4.3 固态包裹物的形成

存在于 PWO 晶体中的固态包裹物主要是偏离 $PbWO_4$ 化学计量配比的中间反应物(如 Pb_2WO_5)和没有彻底完成固相反应的残余物, 如 WO_3 或 PbO; 其次是晶体结晶过程中排杂作用形成的杂质聚合物, 如 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、CaO 和 FeO 等。在固相反应阶段, 熔点低的 PbO (870 °C) 与熔点高的 WO_3 (1417 °C) 首先通过界面进行固相反应生成 $PbWO_4$, 即 $PbO + WO_3 = PbWO_4$ 。局部 PbO 的过剩会导致 Pb_2WO_5 形成以及未参加固相反应的 PbO 残留, 而少量的 PbO 和过量的 WO_3 反应则形成 $PbWO_4$ 和 WO_3 组合³。我们对黄色及黄绿色包裹物进行的成分分析结果(见表 2)表明, WO_3 的含量远高于 PbO 的含量, 而物相分析则表明其主要物相是 WO_3 , $PbWO_5$ 和 $PbWO_4$, 这似乎难以理解。但是, 前面描述的黄绿色包裹物表现出来的圈层现象以及白色包裹物的成分测试结果, 可以提示我们对这一问题进行如下解释。

如果 WO_3 粒度过大, 包围此颗粒的 PbO 相对少时, 在正常情况下, 除了生成 $PbWO_4$ 外应只有 WO_3 的残留。但是, WO_3 的残留也可能因 $PbWO_4$ 固相反应层的增厚阻止了固相反应的继续进行而导致的, 而外层的 PbO 过剩则导致了 Pb_2WO_5 的形成。本文提到的黄色和黄绿色包裹物的形成可用图 8 示意说明。

此外, 因为生长 PWO 晶体所使用的原料是 PbO 和 WO_3 的混合料, 两者的蒸汽压不同, 在高温下因不一致挥发, 容易导致熔体或局部熔体偏离化学计量比^[4]。这样, 过剩组分在熔体中将作为杂质存在。同熔体中的其它杂质一样(包括分凝系数小于 1 的掺杂剂在内), 在 PWO

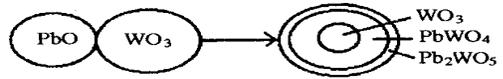


Fig. 8 Schematic drawing of solid reactions between PbO and excessive WO_3

晶体结晶过程中要受到排斥。随着晶体的生长, 它们将富集于界面附近, 一旦浓度达到过饱和状态, 很容易以包裹物的形式进入晶体。晶体上部存在的一些类似“气-固”包裹物(图 5)实质上是组分过冷产生的液相包裹物。固相部分的成分与晶体主体成分不同, 其熔点相对晶体的熔点低, 在组分过冷条件下, 它们处于不稳定生长界面的凹陷处, 形成过冷熔体(凝固点低造成过热)并长入晶体, 形成液相包裹相。随着温度的降低, 这些液相包裹物将固化, 而且固化时往往由于收缩形成晶体中的空洞, 而位于其中的固体包裹物常常是多种杂质的混合物, 它们的熔点比 PWO 晶体的熔点低, 结晶对相晚一些, 从而形成比较自形的结晶物。这类包裹物的出现表明熔体结晶时处于组分过冷状态。

5 光散射中心的消除

构成 PWO 晶体中光散射中心的主要是气态包裹物和微空洞, 其次是固态包裹物, 主要出现于晶体的上部和籽晶接种线附近。籽晶接种线附近的固态包裹物一旦延伸并进入晶体的下端, 则会在晶体下端形成光散射中心。PWO 晶体中的光散射中心对其光学性能的危害是多方面的。从图 6 所示的“气-固”包裹物的成分分析结果可以看出, 在晶体上部的“类气-固包裹物”中, PbO 和 WO_3 的含量已经大大偏离了理想的 PWO 晶体的化学计量比, 说明晶体中可能存在与之有关的离子空位。另外, 掺质元素 Sb 在包裹物中含量的质量分数高达 66.74% 和 73.35%, 这对于分析 Sb 元素在 PWO 晶体中的分配系数以及确定 Sb 掺质效应都很难得出正确的结论。由于 PWO 晶体散射中心主要由气泡和微空洞构成的, 那么, 在微空洞和气泡处必然是晶格周期场终止的地方, 存在复杂的定域能级。如果气泡中包裹杂质或气泡壁附有杂质, 则可能还产生杂质能级。这些定域能级又可能成为电子陷阱, 严重影响晶体的光学性能和辐照硬度。测试表明, 凡是发育散射中心的晶体, 其光学性能和辐照硬度都很低。

消除 PWO 晶体中的光散射中心实质上就是消除构成光散射中心的微空洞和各种气态和固态包裹物。如果说原料非同成分挥发形成的过剩组分、熔体中的杂质和熔解于熔体中的气体是导致 PWO 晶体中包裹物形成的内因, 晶体生长工艺优化不够则是导致 PWO 晶体包裹物形成的外因。在晶体生长过程中, 随着坩埚的下降, 坩埚在高温区部分逐渐减少, 而低温区部分逐渐增加, 吸收热量的区域越来越小, 散散热量的区域则越来越大, 使固-液界面位置向高温区移动, 固-液界面温度梯度变小, 不利于抑制组分过冷, 同时出现晶体生长速度大于坩埚下降速度的现象, 结果导致晶体中各类包裹物的形成和较高的离子空位浓度。

气态包裹物的消除关键在于如何减少熔体中的气体含量, 促进熔体中气泡的运移速度, 虽然也可以采用降低生长速度的办法来减少气泡的含量^[5], 但势必降低生产效率。固态包裹物的消除在考虑控制原料纯度的同时, 更应注意如何使 PbO 和 WO_3 粉末充分固相反应并减少低熔点组分的产生。晶体中空位浓度是形成微空洞的重要条件, 虽然可以通过优化生长工艺将其降低到一定的程度, 不过还是有限的。为了消除 PWO 晶体中的光散射中心, 同时又要考虑

工艺简单、成本低和晶体生长周期短等生产要求, 可以考虑以下措施:

- (1) 配料准确, 使原料混合物在总体上满足化学计量比(Pb/W 偏离量小于 ± 0.001);
- (2) 控制原料粒度, 特别是 WO_3 粉末的粒度, 并使 PbO 和 WO_3 粉末充分混合;
- (3) 采用特殊的预处理办法, 使 PbO 和 WO_3 粉末充分固相反应, 并减少熔体中初始气体含量;
- (4) 必要的掺质即有助于降低熔体的粘度, 又能补偿晶体中的离子空位, 降低空位浓度。
- (5) 构造特定的炉膛结构, 使温场分布适合 PWO 晶体快速生长要求并抑制晶体生长加速度。因此, 在晶体生长的整个过程中, 稳定固-液界面处的温度梯度特别关键。

参 考 文 献

- 1 张明荣等. 下降法生长的 $PbWO_4$ 晶体中黄色芯的形成及消除. 人工晶体学报, 1998, 27(3): 287
- 2 张克从等. 晶体生长科学与技术(上). 北京: 科学出版社, 1997: 494
- 3 Klassen N V, et al. Relation between Real Crystalline Structure and Properties of Scintillators. Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Application, SCINT95 Delft University Press, the Nether land, 1996, 475 ~ 482
- 4 拉宾诺维奇 B A 等著. 尹承烈等译. 简明化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1983: 181, 94
- 5 张克从, 等. 晶体生长科学与技术(上). 北京: 科学出版社, 1997: 492 ~ 493