

材料科学技术 百科全书

中国大百科全书出版社

材料科学技术 百科全书

下卷

中国大百科全书出版社

材料科学技术百科全书(上、下)

材料科学技术百科全书编辑委员会编

中国大百科全书出版社出版发行

(北京阜成门北大街17号)

新华书店总店北京发行所经销

国防大学第一印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 90.5 插页: 64 字数: 3500千字

1995年11月第1版 1995年11月第1次印刷 印数3500

ISBN 7-5000-5365-7/Z·66 定价: 320.00元

材料科学技术百科全书

中国大百科全书出版社

主要编辑、出版人员

总编辑 梅 益
社 长 单基夫

副总编辑 林盛然

主任编辑 孙志敏

责任编辑 程力华 邓 茂

特约编辑 (按姓氏笔画顺序排列)

方承平 冯雪明 刘治国 毕先同 李文绮 苏家齐 肖文涛
吴爱珍 岑 红 张云鹮 周 煌 周龙庚 周光核 洪时藏
黄 玫 黄孝英 蒋亚丝 谭丙煜 潘振更

编 辑 张友韬 贾 毅

图片编辑 李瑛章 朱星娴

封面设计 李瑛章

责任校对 王 乐 张庆岚

责任印制 赵红征

扩散的微观理论 microscopic theory of diffusion 从扩散原子在晶格中跃迁及假定的跃迁机制出发,推导出扩散系数的理论。根据这样的推导结果,可以说明扩散系数的实质。与实验数据比较,又可以反过来判断原子的跃迁属于哪一种机制。

扩散机制 这是人们设想的扩散原子在晶格中可能的迁移方式。主要有交换机制、间隙机制和空位机制。

交换机制 原子的扩散是相邻两原子直接对调位置。由于原子差不多是刚性的球体,所以这对原子交换位置时,它们近邻的原子都必须后退以让出适当的空间。对调完毕,那些原子才或多或少地恢复到原来的位置。这样的过程,势必使交换原子附近的晶格发生强烈畸变,消耗的能量很大。因此,一般来说,这种机制很难出现。但用来解释金在锗中的扩散以及 Pb-Cd 和 Pb-Hg 系统中的快扩散却是恰当的。

间隙机制 间隙扩散是扩散原子在晶格间隙位置之间跃迁而导致的扩散。间隙中的原子可以是由于形成填隙式固溶体而存在,碳溶在 α 铁中是常见的例子。在这类情况下,溶质原子常常比溶剂原子小得多;另一类填隙原子是替代式固溶体或纯金属由于冷加工或辐照等原因,使其中某些原子离开正常位置而进入间隙所造成(即形成弗伦克尔缺陷)。

至于间隙扩散率的大小,对于填隙式固溶体来说,一方面因为它不需要形成弗伦克尔缺陷的能量,另一方面因为溶质原子半径往往比溶剂原子的小得多(小 20% 或更多),跃迁所需能量比较小,所以扩散率比较大。而在替代式固溶体或纯金属中,不但形成弗伦克尔缺陷所需的能量很大,致使填隙原子为数不多,并且它们的半径也相对地大,跃迁比较困难,所以扩散率也小。

空位机制 从热力学观点来看,在绝对温度零度以上的任何温度下,晶格中总会存在一些空位,因为它们晶格中紊乱分布可以使熵增加。比如氯化银在熔点附近时,空位数目约占 2%。如果一个原子落在空位的旁边,它就可能跳进空位中,使这原子原来的位置变成空位,另外的邻近原子也可以占领这个新形成的空位,使空位继续运动,这就是空位机制扩散。

一个原子在跳进空位的过程中,并不引起它所经路途附近各原子产生很大的位移,因此消耗的畸变能不大,容易扩散。不过这并不是决定扩散快慢的唯一条件。比如在 γ 铁中,铁原子跳到邻近空位所需的能量和碳原子在间隙位置之间迁移所需的能量相差不大,但碳原子的扩散却快得多,这是因为铁原子必须依靠它最邻近有空位时才能迁移,而碳原子邻近则常常是有间隙位置的。所以按照空位机制扩散,一个原子的跃迁几率不但和它必须越过的自由能垒高低有关,而且与空位浓度也有关。

可以这样说,交换机制、间隙机制和空位机制是 3 个最基本的机制,其他的机制都是它们的推广。推广的机制不少,比如环形机制、推填子机制、挤列机制、空

位对机制、填隙-空位机制等。

一个设想的机制能否成立,要看用它来计算扩散激活能的结果是否和实验值符合。当然,从此也可以判断某种扩散原子是以哪一种机制进行扩散。比如铜自扩散的激活能,实验测到的是 46 千卡/摩尔,而按交换机制的计算值为 240 千卡/摩尔,按空位机制算得 35~53 千卡/摩尔,按间隙机制计算为 119.6~221.5 千卡/摩尔。显然,我们可以认为铜是通过空位机制进行自扩散的。

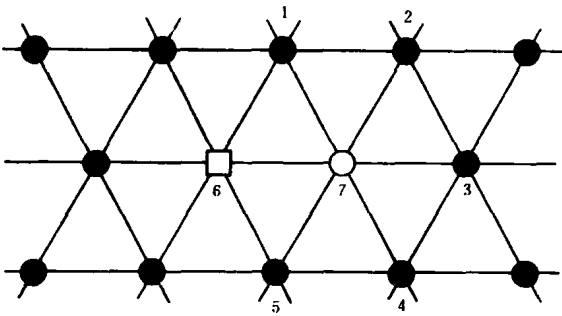
扩散系数 晶格中的原子总是以它的平衡位置为中心,不停地振动着。其中一些偶尔振动得很厉害,以致脱离原来的平衡位置而跃迁到近邻的平衡位置上。宏观的扩散现象正是这种微观的原子跃迁而导致的结果。根据统计物理,可以导出扩散原子的扩散系数 D 与绝对温度 T 相联系的阿伦尼乌斯公式

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

式中 R 为气体普适常数; Q 为扩散激活热或激活能,以千卡/摩尔为单位。在填隙式固溶体中, Q/N (N 为阿伏伽德罗常数) 代表一个填隙原子进行间隙扩散时,从一个平衡位置跃迁到邻近平衡位置所必需吸收的热量或能量(亦即两平衡位置间的位垒);对于空位机制,则包括扩散原子跃迁所需能量和形成一个空位所需能量两部分;而对于纯金属或替代式合金的间隙自扩散,则要把产生弗伦克尔缺陷计算进去。 D_0 为频率因子,它与 $a^2\nu$ 成正比(a 是晶格参数, ν 是扩散原子的振动频率),还与扩散机制有关。

一般认为 D_0 与 Q 和温度无关,只随扩散机制及材料而异。因此,用实验数据把 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图常常得到一条直线。量出此直线的斜率就可以求出激活能 Q 。但实验结果也不完全如此。出现与阿伦尼乌斯公式不一致的异常现象,其原因有 3: ①在某些情况下, D_0 和 Q 都随温度而有些改变; ②如果扩散以多种机制同时进行,那末扩散系数就应为几个指数项之和,每一项代表一种机制的扩散,比如正常的替代式固溶体中往往会有少量的填隙原子存在,于是扩散就可能以空位和间隙两种机制同时进行; ③某些材料的扩散机制会随温度而变,比如 ^{71}Ge 在 Si-Ge 合金中,高温时以间隙机制扩散,低温时以空位机制扩散。不管这 3 种情况中哪一种出现,都会使 $\ln D$ 和 $1/T$ 不成直线关系。

相关因子 前面推导阿伦尼乌斯公式时,有一个基本假定,即扩散原子向各个方向跃迁的几率相等,各次跳动互不相关,只要它有足够的能量以跳离原来的平衡位置,那么,不管在哪个方向,都一定有可以容纳这个扩散原子的平衡位置。在这种情况下,扩散原子的跃迁就纯属无规行走问题。稀薄填隙固溶体中(例如碳在铁中)填隙原子作间隙扩散时近似这种情况。但许多情况不是这样,比如示踪原子通过空位机制的扩散,推填子机制扩散等。为了简便起见,我们用二维晶格图来说明这个问题(见图)。图中的小圆圈表示示踪原子,小黑



用二维晶格表示示踪原子的空位扩散

点表示正常原子，小方块表示空位。可以看到，示踪原子向空位所在位置“6”跃迁的几率最大，而向位置“3”跃迁的几率最小。这是因为空位必须先和位置“1”及“2”（或“5”及“4”）上的正常原子连续两次交换位置之后才能占领位置“3”，使示踪原子能够从“7”向“3”跃迁；示踪原子向位置“1”（或“5”）迁移的几率仅小于向“6”的迁移，因为空位只需和“1”（或“5”）上的原子交换一次位置，示踪原子就可以跳过去了。同样，当示踪原子第一次跃迁，和空位交换位置之后，它第二次跃迁时，再回到原来位置的机会最大，其次是向“1”（或“5”）跃迁。所以示踪原子的这种扩散不是以无规行走为基础的。推填子机制扩散，浓度较大的填隙固体中填隙原子的间隙扩散，都不是无规行走。这时的扩散系数 D_T 和无规行走的扩散系数 D 就不相等，它们间的比值 f ($f = D_T/D$) 称为相关因子。 f 值随晶体结构、扩散机制而变。表中列出一些计算结果。

自扩散的相关因子

晶体结构	相关因子
空位机制	
金刚石立方	0.50000
简单立方	0.65311
体心立方	0.72722
面心立方	0.78146
推填子机制	
AgCl(面心立方)	
同线跃迁	0.6667
非同线跃迁	0.9697
CsCl ₂	
同线跃迁	0
非同线跃迁	1

阿伦尼乌斯公式表示的扩散系数实际上是在 $f=1$ 这个特殊情况下的表达式。

参考书目

冯端等著：《金属物理学》，第一卷，第五编，科学出版社，北京，1987。

(丘第荣)

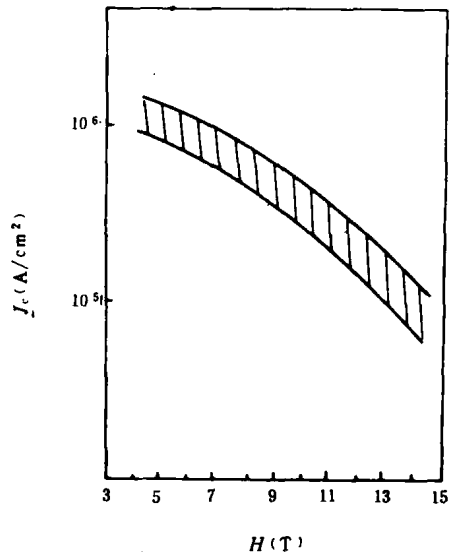
扩散法铌三锡带材 diffusion processed Nb₃Sn tape 将铌带表面覆锡后进行加热扩散反应，从而在铌基体表面生成铌三锡超导薄层，再外覆铜层而得到的铌

三锡(Nb₃Sn)超导带材。

自1965年M. G. 本兹等人首创用扩散法制铌三锡带材的工艺以来，该法经历过不断的发展与改进。最初是铌带在纯锡熔池中浸渍后进行加热扩散反应，这样生成的铌三锡层凹凸不平，其中存在低临界温度超导相——NbSn₂、Nb₆Sn₅等。后来，把铌带连续通过涂锡区后，接着经过反应区，两区间的温度皆为950~1000°C，这就能连续生产铌三锡超导带材，其Nb₃Sn层也较均匀平整。进一步的改进是发展了低温成卷工艺，特别是在700°C低温下进行扩散反应的方法。它是向熔融锡池中加入40 wt%的铜，使Nb₃Sn的生成速率和单相百分率提高，从而使单一的Nb₃Sn超导相带材的性能得以提高。中国则用成盘涂锡的铌带进行低温700°C扩散热处理的独特技术，大大提高了生产率。这种盘带用FeCl₄腐蚀后，可分开复绕成卷，便于应用。

扩散反应生成的铌三锡超导带材，长度可达千米以上。随后进行覆铜，其办法有两种。①钎焊法：将厚度为0.1~0.3 mm的无氧铜钎焊在未与铌反应的残存的锡表面上。②电镀法：用通常的电镀法在反应带材表面镀上一层致密的铜层。

用扩散法制得的铌三锡超导带材，其零电阻转变温度 T_0 为17~18 K，临界电流密度 J_c 一般为 $(1\sim2.6) \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K, 10 T)。为了提高扩散法Nb₃Sn超导带的 J_c ，在铌基体中掺杂微量金属锆，使Nb₃Sn层的晶粒等轴化，微细的二氧化锆粒子起磁通钉扎作用，提高了材料的磁通钉扎力， J_c 值可高达 $4.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K, 10 T) 或以上。有关扩散法铌三锡带材的 J_c 与外场强的关系曲线见图。



扩散法Nb₃Sn超导带材的 J_c -H 曲线

扩散法铌三锡超导带材在20世纪60年代后期已能小批量生产，并绕制成中、小型高场超导磁体，场强为

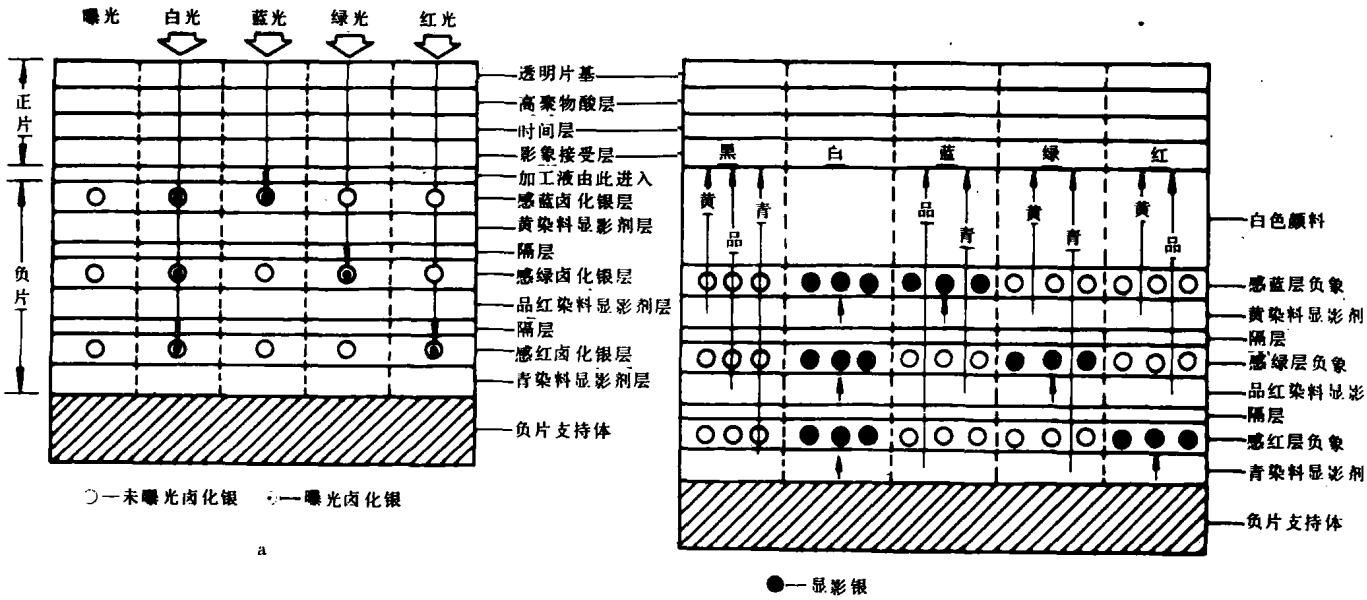


图1 材料结构和成象过程

制成。成象原理如图2所示。图2a代表版材对原稿曝

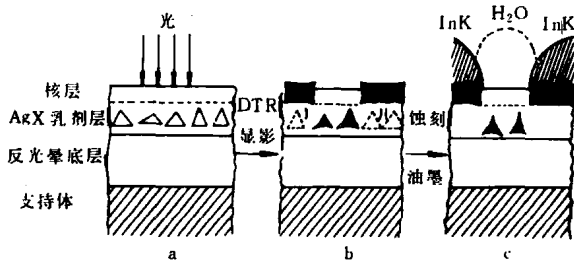


图2 银盐直接制版原理

光，经显影后，曝光的 AgX 就还原为黑色银▲，未曝光的 AgX 与显影液中银络合剂生成银络合物，扩散到表面，在核的催化下还原成白银■(图2b)。用蚀刻液擦涂表面，使白银更亲油，黑银更亲水(图2c)，从而制得胶印版。

(郑德水)

扩展位错 extended dislocation 一个全位错分解为两个或多个不全位错，其间以层错带相联，这个过程称为位错的扩展，形成的缺陷体系称为扩展位错。根据位错伯格矢量守恒的定则，应有

$$b = \sum_k b_k$$

式中 b 是未扩展全位错的伯格矢量， b_k 是分解后诸不全位错的伯格矢量。当然还要求扩展后体系的能量小于(至多等于)扩展前全位错的能量

$$b^2 \geq \sum_k b_k^2 + \text{层错能}$$

最常被引述的例子是 fcc 晶体中的位错扩展反应

$$\frac{1}{2} [011] \rightarrow \frac{1}{6} [\bar{1}12] + \frac{1}{6} [\bar{1}21]$$

此式给出两个肖克利不全位错与中间相联的一条层错带。在 fcc 晶体中两个不同的、相互截交的{111}面交线附近还可以通过不同面上的位错扩展和在交线上的反应而生成一个复杂的不可动体系，称为面角位错，又称洛默-科特雷尔位错锁。hcp 晶体中因为只有唯一的(0001)面，所以位错扩展的方式比较单纯。

bcc 晶体中全位错分解的方式较多，例如在(112)面上可以发生扩展

$$\frac{1}{2} [111] \rightarrow \frac{1}{6} [111] + \frac{1}{3} [111]$$

扩展位错有时在某些地点由于某种原因会发生局部的收缩，合并为原来的非扩展状态，这种过程称为扩展位错的束集。扩展位错上的割阶多是发生束集的地点，不过出现扩展割阶的情况也是很多的。束集或扩展的割阶上会发生许多极有趣的位错反应或变换。正常的扩展位错不能交叉滑移到其它滑移面内，但一旦形成束集，交叉滑移即可发生。

扩展位错的宽度，即两个不全位错之间的距离，或其层错带的宽度 W 决定于两个不全位错间的斥力与层错表面张力间的平衡。扩展位错的运动受到整个体系复杂形位的制约。上文所述位错锁就是一例。位错的扩展在电子显微镜下清晰可见。但并非所有的不全位错与层错构成的体系均与位错之扩展有关，例如弗兰克位错环及其所围绕的层错片就不是位错扩展过程所生成的。

(杨顺华)

扩展 X 射线吸收精细结构 extended X-ray

absorption fine structure 物质的 X 射线吸收系数在吸收边高能一侧 30~50 电子伏特一直扩展到约 1000 电子伏特范围内的振荡。简称 EXAFS。

20 世纪 20 年代在实验中观测到 EXAFS 的存在, 直到 70 年代初才有了正确的理论解释。E. A. 斯特恩 (Stern) 等人确认 EXAFS 主要来自吸收原子周围近邻原子的贡献, 并将其发展为研究物质结构的方法。1974 年以后, 同步辐射强 X 射线源的出现, 大大推动了这一方法的发展及应用。

原理 当 X 射线透过物质时, 强度发生衰减。若入射 X 射线强度为 I_0 , 物质线吸收系数为 μ , 厚度为 d , 则衰减后强度 $I = I_0 e^{-\mu d}$ 。吸收系数 μ 与入射 X 射线的能量有关。在某些能量处, μ 值会发生突变, 这是由于原子内层电子被 X 射线光子激发到外部连续空能级的光电吸收而引起。吸收系数的这种突变称吸收边。同种原子不同能级的激发可形成 K 、 L 等吸收边。不同种原子的吸收边能量值各不相同。在吸收边高能一侧, 吸收系数并不是单调变化的, 而是呈现某种随入射光子能量变化而振荡的精细结构。原子光电吸收的光电子波在向外传播时, 受到周围其他原子的散射, 出射波与散射波相干涉, 使终态波函数发生变化, 引起光电吸收概率的变化, 从而引起吸收系数的振荡, 这就产生了 EXAFS。除单原子气体之外的物质, 一般都可观测到 EXAFS。

测量与应用 大部分 EXAFS 测量工作用同步辐射 X 射线进行, 以取得好的信噪比和高的能量分辨率。利用高功率转靶 X 射线源或附加弯晶聚焦装置, 也可进行 EXAFS 测量。但用同步辐射 EXAFS 的数据质量要好得多, 测量时间也短得多。

EXAFS 的产生与吸收原子及其周围原子的散射有关, 与这些原子的排布和结构有关。因而通过测量

EXAFS 谱, 并经过适当的数据处理, 可得到原子间距、配位数、原子均方位移等原子近邻结构参量。EXAFS 方法研究结构的特点是: 对有序物质或无序物质均可进行研究; 可以对不同种类原子分别进行测量, 给出指定元素原子的近邻结构; 可以区分近邻原子的种类; 利用强 X 射线源和荧光 EXAFS 方法可以研究含量很少的原子的近邻结构状况, 在有些情况下可测量得到 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 原子浓度的原子近邻结构信息。这样, EXAFS 就能用于解决一些其他方法难以或不能解决的物质结构问题, 在生化体系、催化剂、非晶态物质、液态物质、聚合物及一般晶态物质的原子局域结构等结构研究方面发挥了很大作用。用此方法测量的原子间距的精度一般为 0.01 埃, 配位数和原子均方位移的相对误差约为 10%。

在 EXAFS 原理基础上发展起来的一些相关技术, 如探测电子产额的表面 EXAFS 方法, 可用于研究表面原子结构; 全反射荧光 EXAFS 探测方法, 可用于薄膜或表面结构研究; 电子能量损失 EXAFS 谱, 用于测量轻元素的原子近邻结构。此外, 还发展了多种相关测量方法。

90 年代, EXAFS 以球面波为基础的理论用于计算散射振幅和相移, 得到很好的结果。同步辐射 EXAFS 实验方法也不断得到改进, EXAFS 成为各国同步辐射应用的重要方面。为了使 EXAFS 研究的结果更加可靠和统一, 国际上已制订了 EXAFS 标准和规范。关于 X 射线近吸收边精细结构 (X-ray absorption near edge structure, 缩写为 XANES), 由于多重散射理论和数据分析方法的改进, 也已发展成为研究结构和电子态的有效方法。

(陆坤权)

L

拉巴勒斯蒂, D. C. David C. Larbalestier (1943~) 美国超导材料评论家。1943年5月22日生。1970年获英国伦敦大学帝国学院物理冶金哲学博士学位,因其优秀的冶金学博士论文获马赛奖。1973年进入大英卢瑟福高能实验室工作。1979年10月因研制成470兆赫核磁共振超导磁体和谱仪获工业研究1R-100奖。1981年后任美国威斯康星大学冶金工程系教授、主任。为美国AIME(现TMS)冶金学会会员,美国物理院成员。1979年以来,为历届美国应用超导电性会议和国际低温材料会议理事,多次担任超导材料的程序主席。

拉巴勒斯蒂在高磁场实用超导材料,尤其 Nb_3Sn 和 $NbTi$ 方面,做过许多开创性工作,共发表科学论文和研究报告数百篇。他发明的“缠包钼扩散阻挡层”得到美国专利。他多次被邀请在低温和超导国际学术会议上以及世界著名研究机构作特邀报告和讲学。70年代前期,他致力于奥氏体不锈钢和多芯 Nb_3Sn 超导材料和磁体的研究工作,1975年采用“先绕后扩散”等工艺研制出多芯 Nb_3Sn 高磁场螺管;70年代中期开始,对 $NbTi$ 超导材料的发展作出过特殊的贡献,包括 $NbTi$ 合金的临界电流密度、临界磁场、钉扎机制,尤其是深入的微观组织结构研究。对世界各国的 $NbTi$ 材料,作过全面的评价,并形成强化 $NbTi$ 材料钉扎的一套观点。在他的参与下,使 $Nb\ 46.5\ wt\%Ti$ 的临界电流密度 J_c 创造了世界最高水平。他为《超导材料科学》一书撰写了《铌钛超导体》一章,成为国际公认的强场实用超导材料评论家。近年来,深入研究了高 J_c 的 $NbTi$ 超导材料的钉扎理论与微结构的关系,进入量化的研究阶段,并在高温氧化物超导体方面进行实用化探索。

(张靖漓)

拉拔 drawing 将坯料在牵引力作用下通过模孔拉出后,得到截面缩小而长度增加的制品的一种塑性加工工艺。拉拔制品有线材、棒材、管材和异型材。

拉拔是应用最早的金属成型加工工艺,可获得在整个长度上横断面尺寸相同的产品,一般适合于加工小断面尺寸的产品。其表面质量好,光洁度高,尺寸公差小,可加工出长度很长的产品。拉拔速度一般可达3000 m/min以上。其缺点是,每道次拉拔时的变形量受到限制,一般不大于25~35%,而且为了克服金属与模孔之间的摩擦,需要消耗很大的能量。拉拔温度视所加工的材料而定。钢丝、铁丝、铜丝和铝丝一般都采用冷拉。钨丝和钼丝则采用热拉。

拉拔分直拉和盘拉两种。直拉可在链式拉床上实现,也可在液压拉床上完成。盘拉可在卧式盘拉机上实

现,也可在立式盘拉机上完成。

影响拉拔力的因素有:①被拉金属的化学成分、性质及温度;②工模具的材料、形状及表面状态;③接触表面上的摩擦;④变形量和变形速度。一般使用热轧后表面有氧化皮的金属作为拉拔的原材料。由于氧化皮有高的硬度,使拉拔工具很快磨损,因此拉拔前要用机械、化学或电化学方法将它除掉,常用的酸洗法效果较好。为降低拉拔力并减少模具的磨损,通常在拉拔时采用润滑剂。润滑剂分干、半硬和液体3种。不同的材料,使用不同的润滑剂。

拉拔时由于每次的变形量小,所以一般需要进行多次拉拔。在多次拉拔中,为了消除应变硬化并使金属具有必要的组织和性能,需要安排中间热处理。

拉拔用的主要工具是拉拔模。模具材料为合金工具钢、硬质合金和金刚石。模半角一般为 $2^\circ\sim 10^\circ$ 。新的拉拔工艺有高速拉丝、无模拉拔和液压拉拔。

(谢水生)

拉曼光谱 Raman spectrum 光通过介质后产生的散射光中,波数改变大致在 $10\sim 4000\ cm^{-1}$ 这部分所形成的光谱。1928年,印度物理学家C.V.拉曼(Raman)首先用苯在实验上证实了这种散射的存在,故称为拉曼光谱。与此同时,前苏联物理学家G.兰茨贝格(Landsberg)和L.曼德尔施塔姆(Mandelstam)在研究石英晶体的散射谱时,也观察到这一现象。当时,由于没有强的单色光源,实验进行得很困难,测一次谱常需用摄谱仪感光几小时以上。从拉曼光谱可获得的信息的一部分也可从红外谱得到,因而拉曼光谱的研究没有受到足够的重视。60年代激光问世后,为拉曼技术提供了单色性、偏振性、方向性极好的强光源,因而拉曼技术获得了迅速的发展,成为材料科学研究中的一个重要手段。拉曼因其在拉曼散射方面的工作获得1930年诺贝尔物理学奖。

基本原理 首先用经典图象说明拉曼光谱的产生。当分子振动时,由于各原子间的相对位置发生了变化,其电极化率 α 可写成

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin 2\pi\nu_0 t$$

式中 α_0 为原子在平衡位置时的电极化率, α_1 为 α 随位置变化的部分, ν_0 是原子的简正振动频率。在频率为 ν 的外电场 $E = E_0 \sin 2\pi\nu t$ 的作用下,分子的感生偶极矩 $P = \alpha E$ 成为

$$P = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t$$

$$+ \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t]$$

所以,感生偶极矩不但以外电场频率 ν 振动产生弹性散射,而且以 $\nu - \nu_0$ 和 $\nu + \nu_0$ 的频率振动产生非弹性散射,并在 ν 两侧对称分布。这就是拉曼光谱。同样,分子转动也可能发生频率改变的拉曼散射。从上式可看出,拉曼散射的产生是以极化率张量的某些分量对位置的导数(称为导出极化率张量,即 α_1)不等于零为前提。

从量子力学的观点看, 当入射光子与散射系统发生相互作用时, 可以把一部分能量交给系统, 或从系统获得一部分能量, 而其所交出或获得的能量应等于散射系统两定态之间的能量差。由于入射光子交出或者获得了一部分固定的能量, 这就发生了波长发生改变的拉曼散射。向长波方向移动的拉曼散射又称斯托克斯散射, 向短波方向移动的拉曼散射则称为反斯托克斯散射。

物质系统中粒子的某些振动态、转动态或电子态的跃迁都可产生拉曼散射。但它主要用来研究分子某些缺陷或晶体晶格的振动态。能产生拉曼散射的那些振动模称为拉曼激活的, 而不能产生拉曼散射的则称为非拉曼激活的。

测量装置 拉曼光谱的光强很弱, 通常为入射光强的 $10^{-8} \sim 10^{-4}$ 。因而测量系统——拉曼谱仪极其精密。拉曼谱仪主要包括: ①光源, 多用氩离子激光器, 它提供了强的单色光, 主要用 488.0 nm 或 514.5 nm 波长的光。②样品光路系统, 由会聚镜、集光镜及二片偏振片组成。会聚镜把激光束会聚在样品上; 集光镜则收集散射光并聚焦在分光系统的夹缝上; 两偏振片用以选取入射光及散射光的偏振方向。③分光系统, 为由 2 个或 3 个光栅单色仪串接而成的双光栅或三光栅单色仪。使入射光按波长或波数展开并把杂散光抑制到极低。④接收系统, 由光电倍增管、光子计数器和记录仪组成。输出可与微机联接, 进行收集数据和处理。入射光与散射光常成 90° 角, 称为 90° 散射, 也有用背向(二者成 180°)或前向(成 0°)散射的。

谱的分析和特征 拉曼光谱的强度和谱线分布与测量的具体安排有着直接联系, 称其为配置, 用符号 A (b, c)D 表示。A 和 D 分别为入射光和散射光的方向, b 和 c 分别为入射光和散射光的偏振方向。不同的配置联系于不同的导出极化率张量的分量, 也决定了拉曼谱所属的振动模式。各种结构的导出极化率张量的不等于零的分量可以由表上查得, 它被称为拉曼散射张量。

拉曼谱的分析方法与红外谱研究中所采用的方法相似。首先由群论分析, 求得拉曼激活的简正振动模式; 再由拉曼张量表决定为获得所感兴趣的振动模的拉曼谱应采用的配置。因而, 由拉曼谱分析可获得有关材料的组成、结构以及其发生的变化等信息。

拉曼谱和红外谱有着密切的联系。有的振动模既是拉曼激活的, 又是红外激活的。但也有的振动模是拉曼激活红外非激活的, 或红外激活拉曼非激活的。拉曼谱测量装置虽然比较复杂, 但有其特点。有很多材料红外不透明, 因而红外谱测量受到限制。而拉曼谱测量的是频移、相当于把振动谱移到可见光波段, 用波数的移动表示出来。故在材料性能等的研究中, 拉曼谱测量被普遍地使用。

非线性激光拉曼光谱 当入射光不是很强时, 所得的拉曼谱属于线性效应, 这也是拉曼光谱所研究的范围。但当入射光很强时, 如用激光巨脉冲为光源, 则产

生非线性效应。受激拉曼散射、相干斯托克斯-拉曼散射和相干反斯托克斯-拉曼散射(又分别被称为 CSR 谱和 CARS 谱)等即属此类。这一效应不仅可用于材料结构等方面的研究, 还可用于制成产生新波长的激光光源或超短脉冲激光器等。(杨正举)

拉曼散射 Raman scattering 1928 年印度科学家 C.V.拉曼(Raman)以水银灯照射苯等液体后, 发现在入射光频率 ω_0 的两边呈对称分布, 频率分别为 $\omega_0 - \omega$ 和 $\omega_0 + \omega$ 的散射边带, 称为拉曼散射。其中 ω 为介质的元激发频率。拉曼因这一发现以及他在分子散射方面的大量研究成果而获得 1930 年诺贝尔物理学奖。前苏联科学家 G.兰茨贝格(Landsberg)和 L.曼德尔施塔姆(Mandelstam)同时在石英晶体中发现了类似的效应, 即由光学声子引起的拉曼散射。

原理 场感应分子极化率的变化产生拉曼散射(见固体光散射)。极化率对简正坐标的一级导数对应于一级拉曼散射, 二级导数对应于二级拉曼散射。从量子能级考虑, 入射光子和分子的碰撞引起光子的能量减少或增加, 相应于斯托克斯和反斯托克斯-拉曼散射。双原子分子的振动能级图见图 1。由图可知, 频率为 ω_0 的入射光照射在分子上后, 分子被激发到虚态(能量比分子

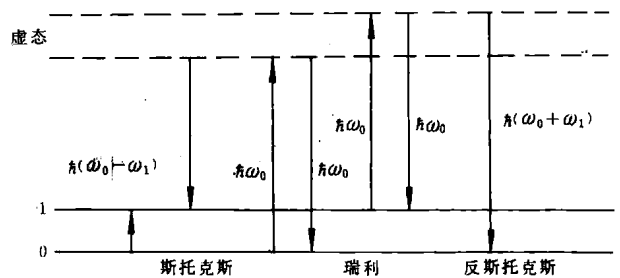


图 1 双原子分子振动能级

的电子能级低, 因而不出现吸收现象)。分子能够回到第一振动能级, 发射一个光子, 其能量损失为 $\hbar(\omega_0 - \omega_1)$, 称作斯托克斯-拉曼散射; 处在振动激发态上的分子也能回到基态, 发射一个光子, 其能量增加为 $\hbar(\omega_0 + \omega_1)$, 称作反斯托克斯-拉曼散射。由于处在激发态的分子数满足玻耳兹曼统计分布, 因而斯托克斯-拉曼谱线的强度比反斯托克斯谱线强。

从激光光源的功率密度考虑, 拉曼散射可分为线性拉曼散射(即自发拉曼散射)和非线性拉曼散射。若入射光场较小时, 例如用连续输出的氩离子激光器作为入射激发光源, 此时极化和场强呈线性关系 $P = \alpha E$, α 为比例常数; 如果入射光场较强时, 比如以一个巨脉冲激光 ($E > 10^9 \text{V/m}$) 照在样品上, 极化与场强的关系为

$$P = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots$$

式中 β 和 γ 是与非线性散射有关的系数, 分别为三波

混频包括二次谐波发生有关的超极化率和四波混频包括三次谐波发生有关的非线性参量。非线性拉曼散射包括受激拉曼散射(SRS)、反拉曼散射(IRS)、超拉曼散射(HRS)和相干反斯托克斯-拉曼散射(CARS)。非线性拉曼散射的优点是抑制荧光,热辐射能力强,信噪比高,相干性好,收集效率高。当激发光频率接近介质最大电子吸收频率时,共振增强达最大值,此称共振拉曼散射。

装置 典型的拉曼光谱仪系统见图2。由氩离子激光器发射的激光,例如波长为4880 Å蓝光或5145 Å绿光经透镜会聚于样品室SC,散射光由收集透镜进入双单色仪DGM。双单色仪是色散装置,拉曼光谱仪的心脏。它由两块光栅组成(每块有1800条/毫米激光全息照相刻纹),能分辨散射光和没有散射的光之间的频差,即对散射光进行谱频分析,同时抑制杂散光(每块

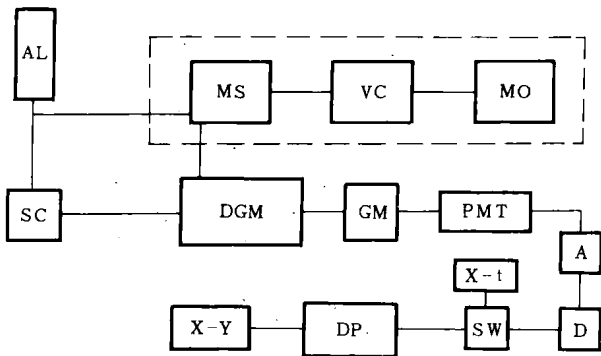


图2 拉曼光谱仪系统方框图

光栅抑制 10^7),以取出微弱的散射光。第三单色仪则进一步抑制激光激发线附近的背景(其中主要是强烈的弹性散射光)。通过光电倍增管PMT的变换,电信号经预放和放大器(A),由鉴频器D削去小于下阈值和高于上阈值的脉冲,得到高的信噪比,然后经转换器SW转换成直流输出,或者直接驱动X-t记录仪,或者进入数据处理单元DP处理后,由X-Y作图仪作出拉曼图谱。图2虚线框内是显微拉曼系统。氩离子激光器AL的激光通过另一条光路照射置于显微镜载物台上的微小样品,激光束照射样品的位置由摄像仪VC和监视器MO监视和记录。散射光从另一个狭缝进入双单色仪,其后的过程如同前述。这样的显微拉曼系统可以对几微米尺度的微小样品进行检测分析。

常规的拉曼光谱仪是使用单通道的光电倍增管进行光电转换的。用多通道的光电检测转换装置(OMA)替代PMT,则可以对试样进行快速测量。时间分辨拉曼光谱仪可以对试样进行现场测量,研究其动态、动力学过程。皮秒(ps)乃至飞秒(fs= 10^{-15} 秒)拉曼光谱技术可以对原子瞬态跃迁过程进行探测、研究。近年来出现的傅里叶变换拉曼光谱仪的抑制荧光本领较强,特别适合于荧光较强的生物样品、有机高分子材料的拉曼光谱测量研究。

应用 拉曼光谱可在广泛的材料和学科领域研究中得到应用。①相变研究。拉曼散射可以对软模相变、有序-无序相变、无公度相变、磁相变、液晶相变和生物相变等进行研究。例如典型的软模相变材料钛酸锶(SrTiO_3)在105 K发生由于布里渊边界声子凝聚的原胞加倍相变,三重简并的拉曼软模 T_{2g} 变成3单重简并的 A_{1g} 模和二重简并的 E_g 模。②固体元激发研究。对极化声子、等离体子、磁振子、朗道能级分立等进行研究。③体材料声子特性研究。对氧化物材料、高温超导材料、高分子材料、纳米材料、矿物材料和非晶材料等拉曼谱特性进行研究。例如高温超导材料的超导相具有不同于半导体相的特征拉曼谱。④表面和界面研究。表面增强拉曼散射研究吸附原子分子的物理化学特性;周期、准周期、应变层超晶格的声子特性研究,生物膜等薄膜研究。⑤微区拉曼检测。对矿物包裹体、宇宙尘、污染尘等微小样品的微区拉曼分析。⑥生物、生化、医学等方面的研究。如蛋白质、细胞膜、核酸、线粒体电荷转移等研究,牙齿成分检测分析等。

其他应用如:工业上煤的质量鉴定,水泥中各相成分的诊断,以及运用遥控拉曼技术对星际间氛围组成的探测,对大气中水分的研究等。(张明生)

莱氏体 ledeburite 含碳4.3 wt%的铁碳二元系合金于1148°C发生共晶转变所形成的奥氏体和碳化物(或渗碳体)的共晶体。为纪念德国冶金学家A.莱德堡(Ledebur)而命名。莱氏体中的奥氏体继续冷却时,进一步转变为珠光体(共析转变)。奥氏体转变后的莱氏体称为变态莱氏体,简称莱氏体。

通常,高硅含量的铁碳合金快冷时,因未发生石墨化而形成的白口铸铁具有莱氏体组织。在铁碳合金中加入合金元素硅,将使共晶成分左移。如含硅为2.4 wt%的铁碳合金,其共晶成分由原来的碳含量4.3 wt%左移至3.5 wt%处。当一定成分的铸铁快冷时,所形成的共晶组织是由共晶渗碳体及由奥氏体共析转变所形成的珠光体所组成。莱氏体是一种介稳定的组织,硬度比较高,性能较脆。在高于奥氏体转变温度下进行较长时间的保温,渗碳体可发生分解并形成铁素体及团絮状石墨。这种热处理称为可锻化退火。经处理过的铸铁称可锻铸铁。与白口铸铁相比,其硬度降低,但韧性提高。

合金元素含量较高的高速钢(如W 18 Cr 4 V)及高碳高铬钢(如Cr 12, Cr 12 MoV)在浇铸时,可得到以合金碳化物为骨架的鱼骨状莱氏体组织。在轧制及锻造过程中将这些合金中的碳化物打碎,并经过适当热处理后,可制成具有高红硬性的切削刀具及高耐磨性的模具。

在铸铁成分中加入较高的铬元素(约15 wt%),可形成莱氏体共晶组织,这种铸铁称为高铬白口铸铁,广泛用作耐磨材料。(汪复兴)

铼 rhenium 元素符号 Re, 银白色难熔金属。是典型的稀有元素。1922年德国化学家开始系统地从各种矿物中寻找铼, 到1925年才发现铼。50年代, 发现铼可以提高钨(W)和钼(Mo)的塑性、强度和硬度, 与它们构成的铼合金, 其综合性能均优于纯钨、纯钼和纯铼, 从而大大扩大了钨、钼和铼的应用范围。

铼的资源十分贫乏, 在地壳中的含量约为 10^{-9} (质量), 主要分布于伟晶花岗岩或气成矿床中。硫化铜矿和辉钼矿中的铼含量较高, 约为 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 。

铸造铼和再结晶铼均有塑性, 能在室温条件加工变形。变形量很小时, 强度和硬度迅速剧增, 在保护气氛中退火后又恢复其塑性。铼于常温下在空气中稳定, 300°C 氧化生成 Re_2O_7 , 600°C 开始剧烈氧化。铼与氢(H)到熔点时也不发生化学反应, 与氮(N)也不发生化学反应, 与碳不生成碳化物。铼也不被冷、热盐酸和氢氟酸浸蚀, 但可溶解于硝酸、热浓硫酸和过氧化氢等溶液中。

铼不能直接从矿石中提取, 一般采用离子交换法和萃取法从辉钼矿和硫化铜矿的焙烧烟尘中提取, 或纯化中间化合物。铼的主要化合物有高铼酸铵和高铼酸钾。

纯金属铼由于价格昂贵和性能低于其合金而应用范围狭窄。高铼酸钾主要用于石油和化学工业以代替铂(Pt)催化剂, 可降低工作压力和温度, 并延长使用期限。高铼酸铵主要用作合金添加剂, 用于制备钨铼(W-Re)合金、钍钨铼(Th-W-Re)合金和铜铼(Cu-Re)合金等。上述合金中的铼含量一般为1~25%。钨铼合金系的应用范围最广, 钍钨铼合金系次之, 铜铼合金系应用较少。它们主要用作空间技术中的高温结构材料, 电真空技术中的电子管、显象管和特种灯的热离子材料, 耐磨机和耐蚀的电气接点材料和打印材料。含铼量低的钨铼合金丝与含铼量高的钨铼合金丝组成的热电偶, 其测温范围广($0 \sim 2500^{\circ}\text{C}$), 热电动势值高, 温度与热电动势的线性关系好, 测温反应速度快(3秒), 价格便宜(为铂铑热电偶丝的1/15), 是在氢气气氛中测量的比较理想的热电偶。(印协世)

蓝宝石上外延硅 silicon on sapphire 在抛光好的蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)衬底上外延硅单晶薄膜的技术。简称SOS。这是为了改进半导体集成电路的隔离性能而发展的。方法是在硅薄膜上腐蚀成一个彼此隔离的小岛, 再在这些岛上制作各种元件, 通过连线而构成集成电路。

SOS是1967年开始发展的。其方法包括真空蒸发、溅射、分子束外延(MBE)和化学气相沉积(CVD)。CVD法产值高, 成本低, 是目前最成功的方法。用 SiCl_4 沉积温度太高, 并产生HCl腐蚀衬底, 不能获得高质量的外延层。高纯 SiH_4 的热分解温度较低, 又不会产生副产物, 最适合于SOS技术。SOS异质外延生长的主要参数是生长温度和沉积速率。以光吸收因

子 F_A 表征外延层质量, 满足互补金属-氧化物-半导体(CMOS)器件应用的 $F_A \leq 140 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。

蓝宝石和硅的晶格不匹配, 膨胀系数比硅大1倍, 在冷却过程中产生 $10^9 \sim 10^{10} \text{dyn/cm}$ 的热应力, 造成界面密度高、载流子迁移率低和少子寿命短。早期由于Si和 H_2 与衬底作用造成铝的自掺杂, 使P型杂质进入外延层, 妨碍了电阻率的控制, 限制了SOS的应用。70年代随着外延工艺的改进, 自掺杂得到了控制, 已能重复生长载流子浓度约为 10^{14}cm^{-3} 的高阻硅。已研究用离子注入结合热退火、激光退火、高温氢(氮)退火和在衬底上溅射无定形缓冲层等方法改进外延层质量。

SOS材料的少子寿命短, 不适于制作双极型器件, 但最适合制备CMOS器件。CMOS器件的开关速度快, 功耗低, 集成度高, 抗辐射能力强, 受到军事部门的重视。由于价格昂贵, 这些器件在民用方面受到限制。但制备工艺成熟, 是目前唯一能达到商品水平的半导体/绝缘体的产品。用低压金属有机化合物气相沉积研制成功的 $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, 具有与SOS相当的Si膜晶体质量和界面密度。它可作为一个发展方向, 在未来取代SOS。(黄金圻)

镧系氧化物超导体 La based oxide superconductor 由金属镧(La)、钡(Ba)或锶(Sr)、铜(Cu)氧化物合成制得的高温超导体。1986年, J. G. 贝德诺尔茨(Bednorz)和K. A. 米勒(Muler)在研究La-Ba-Cu-O系化合物超导体时, 首次发现其 T_c 高达35 K。这一突破引起世界各国关注, 并迅速兴起高温超导体研究热潮。很快发现了 T_c 达110 K、126 K的其他氧化物超导体。

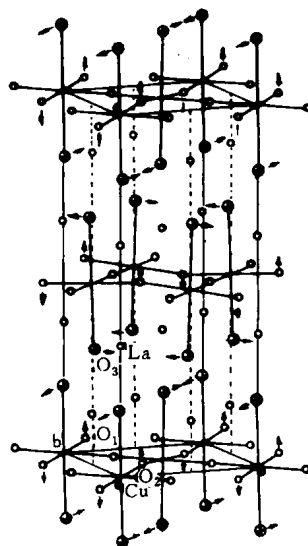


图1 $(\text{La}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})_2\text{CuO}_4$ 的晶体结构示意图

分子通式为 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ 的镧系氧化物超导体(M为Ba、Sr; $0.1 \leq x \leq 0.3$; $\delta=0$), 是 K_2NiF_4 型层状结构。晶体结构性能的对称性或价价, 对其高 T_c 超导性能起着决定性作用。图1是 $(\text{La}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})_2\text{CuO}_4$ 的空间群体的晶体结构, 氧迁移方向用箭头标出。

La系氧化物超导体的制备方法包括: ①用氧化镧、钡(锶)的碳酸盐(或氧化物)、铜氧化物按配比量充分混合, 进行高温烧结, 通过固态反应制得多晶体块材; ②用单晶生长技术(熔融

盐缓冷法等)制取单晶体; ③用真控制膜与热处理可获得超导薄膜。由于镧系氧化物的 T_c 低于液氮温度、对其性质的研究较多, 而实用化的开发研究却很少。

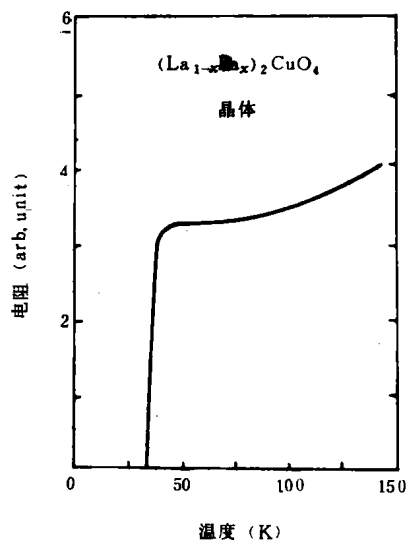


图2 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ 晶体的电阻-温度关系

($La_{1-x}Ba_x$) $_2CuO_4$ 晶体电阻与温度关系曲线见图2。由图2可知, ($La_{1-x}Ba_x$) $_2CuO_4$ 晶体的零电阻温度约30 K。已研究过的La系氧化物超导体包括La-Ba-Cu-O、La-Sr-Cu-O、La-Sr-Ba-Cu-O系。既研究了多晶体, 也研究了单晶体。到1990年, 所研制的La-

Sr-Ba-Cu-O系氧化物超导体的 T_c 达60 K。

参考书目

C.N.R.Rao, *Chemical and Structural Aspects of High Temperature Superconductors*, World Scientific Co. Pte. Ltd., Singapore, 1988.

(周农)

朗道能级 Landau level 磁场中电子作回旋运动的量子化能级。在外磁场中, 电子沿磁场方向的运动不受影响, 但在垂直于磁场的平面内作回旋运动。如果是自由电子, 其轨道是圆, 即作简谐运动。按照量子力学, 简谐振子的能量是量子化的。固体电子的轨道不一定是圆, 但其能量也是量子化的。这些量子能级称作朗道能级。若磁场沿z方向, 在有效质量近似下, 电子的能量本征值为

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c$$

式中 k_z 为电子波矢在z方向的分量; $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$, 是回旋频率; B 为磁感应强度; n 为朗道磁量子数。这样, 在有磁场的情况下, 电子的每一个准连续能带分裂成了一系列子带, 如图1a。其中能量零点取为 $\frac{1}{2} \hbar \omega_c$ 。图1b

还表示相应的能态密度 $N(E)$ 。从图中看到, 在平行于磁场的 k_z 方向, 能量关系 $E(k_z, n)$ 在各子带中, 都和没有磁场时的 $E(k_z)$ 相同, 状态分布保持不变。而在垂直方向上, 只有能量具有分立值 $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c$ 的那些状态才是容许的。换句话说, 在 k_x-k_y 平面上, $B=0$ 时的准连续分布的态被聚集在能量为常数的那些轨道上。

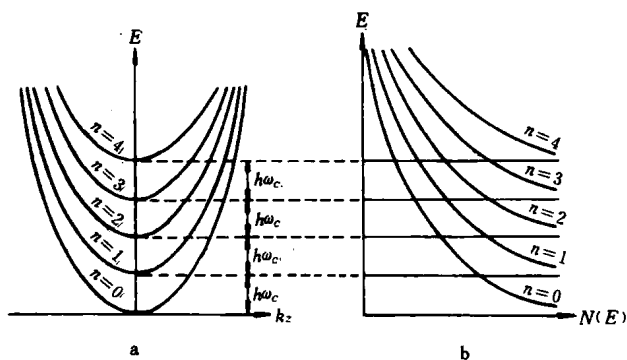


图1 在磁场中电子能带的一系列子带

图2是有无磁场时, 状态代表点在 k_x 等于常数的平面中的分布。可以看到, 朗道能级是高度简并的。它们之间的最小间距均为 $\hbar \omega_c$ 。不同量子数轨道所凝聚的态数都相同。外磁场引起的电子能带结构变化使得态密度发生很大变化, 每个子带边缘的态密度都变成了无限大(图1b)。态密度的这种变化是德哈斯-范阿耳芬效应、舒布尼柯夫-德哈斯效应等多种态密度有关的物理效应综合作用的结果。

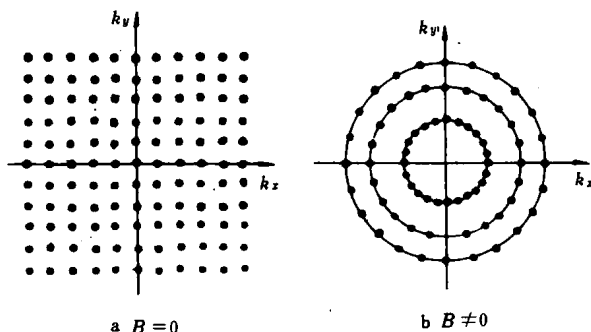


图2 状态代表点在 k_x 等于常数的平面中的分布

(曾令之 王以铭)

朗道相变理论 Landau theory of phase transition 用系统的热力学势及反映系统内部有序化程度的序参量在相变点附近的变化及相互关系来描述二级相变过程的表象理论。它强调对称性变化在相变中的重要性。理论的核心是将高对称性中的对称性破缺和有序相的出现相联系。朗道相变理论已成功地推广到多种一级相变之中。

发展史 1937年Л. Д. 朗道在统计理论的平均场近似的基础上, 建立了二级相变理论, 形式简单, 概括性强。虽然理论数据与实验数据之间存在偏差, 但在定性上能很好地描述二级相变, 如铁磁、铁电相变中的很多现象。1949年A. F. 德文希尔(Devonshire)为处理铁电相变中弱一级相变, 首先成功地将朗道理论推广到一级相变中。В. Л. 京兹堡(Гинзбург)与朗道将朗道理论推广到非均匀的体系中去。朗道理论将相变和系统的对称性变化联系起来, 在凝聚态物理学中产生重要影响。

虽然朗道理论在二级相变点 T_c 附近的微小温区内失效，且是应用平均场近似所得的表象理论(略去了起伏)，有其局限性，但仍在各种类型相变中得到广泛应用。

序参量 朗道相变理论给出了相变与对称性突变的联系。从高对称相出发，相变对应于对称性破缺(某些对称元素突然消失)和有序相的出现(序参量从零向非零值过渡)。序参量是反映系统内部有序化程度的参量。它在高对称相等于零，而在低对称相不等于零。相变即意味着序参量从零向非零值的过渡或其逆过程。如果相变过程中序参量只变化无穷小量，那就是二级(连续)相变；而如果其值从零一下子跳跃到某一有限值的相变，即为不连续的一级相变。序参量在相变温度处的变化是决定相变类型的关键。在不同系统中，表征相变的序参量是不同的。在有序无序相变中为有序度 ξ ；在结构相变中为位移度或转动度，如 $BaTiO_3$ 相变中为 Ti 原子位移 u ， $SrTiO_3$ 相变中为氧八面体的倾角 φ ；在铁磁相变中为磁化强度；在反铁磁相变中为次晶格上的平均磁矩；在铁电相变中为极化强度；在超导相变中为库珀对的密度；在马氏体相变中为应变变量……。序参量可以是标量，也可以有两个以上的分量，如磁化强度 M 就是 3 个分量的序参量。

朗道的二级相变理论 朗道首先将系统的热力学势 Φ (吉布斯自由能或亥姆霍兹自由能) 在相变点附近展开为序参量 η (假设为标量) 的幂级数

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + a\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots$$

式中 a, A, B, C 等均均为 P, T 的函数。利用序参量为 η_0 某一相的稳定条件

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{\eta_0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} > 0$$

及随温度变化各相出现的顺序，可得到：对于 $\eta = \eta_0 = 0$ 的高对称相，在 T_c 以上它是稳定相，而在 T_c 以下应为不稳定相，则一次项系数 a 为零，而二次项系数满足相变点以上， $A(T, P) > 0$ ；相变点以下， $A < 0$ ；则在相变点 T_c ， $A(P, T) = 0$ ；再根据相变点本身是稳定的条件要求三次项系数为零，四次项为正值。即 $A(P, T)_{T_c} = 0$ ， $C(P, T)_{T_c} = 0$ ， $B(P, T)_{T_c} > 0$ 。若将 $A(P, T)$ 在相变点附近展开，自由能展开式 $\Phi(P, T) = \Phi_0(P, T) + a(P)(T - T_c)\eta^2 + \beta(P)\eta^4$ 由 T_c 附近， $\Phi(\eta)$ 的极值条件可得 η 值与温度关系

$$\eta_0 = 0 \text{ 及 } \eta_0 = \pm \left[\frac{a(T_c - T)}{2B} \right]^{1/2}$$

从自由能对 T 的偏微商可得相变点的熵及比热突变

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c), \quad \Delta C_p = \frac{a^2 T_c}{2B}$$

并可求得定容比热、压缩系数、膨胀系数的突变。

若系统是在有外场的条件下，如铁磁相变时存在磁场，铁电相变时存在电场，液相-蒸气相变时存在压强，以及马氏体相变时存在应力场等，则应考虑到外场及其相应的序参量对系统的自由能贡献。自由能展开式应加

一外场 h 与序参量的耦合项

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + a(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4 - \eta h V$$

V 为体积。由于外场存在，导致了任何温度时序参量均不为零，高对称性项的对称性下降，无序项与有序相差异缩小，外场附加项使自由能曲线呈现不对称性。

朗道-德文希尔理论 1949 年德文希尔为处理铁电相变中的弱一级相变，对朗道二级相变理论进行了修正。假设序参量的四次方项系数 $B(P) < 0$ ，并保留自由能展开式六次方项且假定其系数 $D(P) > 0$ ，则自由能展开式为

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + D\eta^6.$$

同样运用稳定条件，可得到序参量与温度关系。能满意地解释一级相变中的两相共存、热滞后、潜热、序参量不连续变化等现象。而 1971 年 P.G. 德热内 (de Gennes) 为处理液晶中的一级相变，提出自由能展开式中保留序参量的三次方项并令其系数 $C < 0$

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4$$

得到序参量跃变等结果。

朗道条件、栗弗席兹判据 朗道理论的精萃在于将对称性破缺这一概念引入相变理论，将序参量不为零的有序相出现和母相对称性下降联系在一起，再进一步将晶体对称性(空间群)理论与唯象理论结合，可得到对于二级相变的 3 个必要条件：①相变中低对称相的空间群 G 是高对称相空间群 G_0 的子群；②晶体的相变对应于 G_0 的单一不可约表示，但不能是其恒等表示；③在序参量展开的自由能表示式中不存在三次项，即和相变对应的不可约表示中不能构成三次不变式。这些条件被称为连续相变的朗道判据。这是发生连续相变的必要条件而不是充分条件。即发生的连续相变必须满足朗道条件，而满足朗道条件却不一定是连续相变，仍可能是一级相变。

考虑到低对称相可能丧失宏观均匀性这一情况，对于空间不均匀系统，热力学势应是局域序参量 η_i 及序参量梯度 $\Delta\eta_i$ 的函数。E.M. 栗弗席兹作了一重要补充，考虑到相变对于连续变化的 k 矢量的响应问题，得到栗弗席兹不变式，进而得到表述连续相变的第四个条件，即栗弗席兹条件：要实现两个宏观上均匀相之间的连续相变，则栗弗席兹不变式应为对称性所排除。

应用 朗道理论能成功地解释伴有群对称性变化的铁性相变(如铁磁、铁电、铁弹相变)、有序-无序相变、液固相变、无公度相变、马氏体相变、结构相变、液晶相变。以至，凡是新发现一种相变现象，首先就考虑将朗道理论套上去应用。

参考书目

冯端等著：《金属物理学》，第二卷，科学出版社，北京，1990。

(朱劲松)

铨 rhodium 元素符号 Rh，属铂族金属。晶体结构为面心立方。1803 年由英国化学家 W. H. 渥拉斯顿

(Wollaston)从铂矿中发现。由于铑所生成的盐类都呈鲜艳的玫瑰红色，故命名为rhodium，取自希腊文玫瑰花(rhodon)之意。铑在地壳中的平均含量很低，仅为 10^{-9} 。

铑的主要物理性能是：密度(20℃)12.41 g/cm³，熔点1964℃，电阻率(0℃)4.33 μΩ·cm，弹性模量324.8 GPa，泊松比0.26。块状铑为银白色，比较硬，延展性良好。铑的化学稳定性很高，常温下不与空气作用，不溶于普通强酸和王水。铑对可见光有高的反射率，故常用于制作镜面和探照灯反射镜。铑是贵金属中价格最昂贵的，主要用作合金化元素，以提高铂、钯的力学性能和耐蚀性。含铑的贵金属合金可作为电接触材料、电阻材料、催化材料，铂铑合金是重要的热电偶材料，应用广泛。(周新铭)

冷却剂材料 coolant materials 冷却剂是流经堆芯，将堆芯中裂变反应产生的热量输送出来的流体物质。冷却剂材料有液体和气体两种。常用的液体冷却剂有轻水和重水；常用的气体冷却剂是氦气。气体冷却剂的优点是在选择工作压力和温度时，可以完全独立地进行，因而能实现高温低压运行。缺点是泵送功率大。此外，还有液态金属冷却剂。它适用于在高温下运行的高热通量反应堆，如快中子增殖堆用液态钠作冷却剂。

反应堆冷却剂材料具有以下特性：①良好的热传导特性，有高热导和高比热。②泵送功率低，有高密度和低粘滞性。③高沸点和低熔点。为了获得高温，冷却剂沸点高才能在较低压力下运行。冷却剂熔点低，停堆时才能避免凝固。④对热和辐射有良好的稳定性。⑤对反应堆系统不产生腐蚀。⑥感生放射性低。⑦中子俘获截面小。

此外，对热中子堆来说，如果冷却剂的元素原子量低，也是其优点，这时冷却剂同时也起慢化中子的作用。但在快中子堆中，质量数低材料应尽可能避免使用。(郝嘉琨)

冷轧 cold rolling 加工温度在 $0.25 T_m$ 以下的塑性加工工艺。 T_m 为以绝对温度表示的金属熔点温度。冷轧的突出优点是，尺寸精度高，表面质量好，可以轧制极薄的产品如箔材、薄壁管、毛细管等。另一个优点是，通过变形、热处理及后续工序的合理组合，可以获得具有各种力学性能和物理性能的产品，具有不同的表面粗糙度以及带涂层的产品，从而能在较广的范围内满足用户的要求。

冷轧可分为板带材冷轧、管材冷轧和型材冷轧。最常见的是板带材冷轧，型材冷轧应用较少。

板带材冷轧 冷轧带材和板材一般厚度为0.1~3 mm，最小厚度可达1 μm，宽度为100~2000 mm。成卷冷轧薄板生产效率高，使用方便，有利于后续加工，应用广泛。单片轧制生产率低，几何废料多，质量

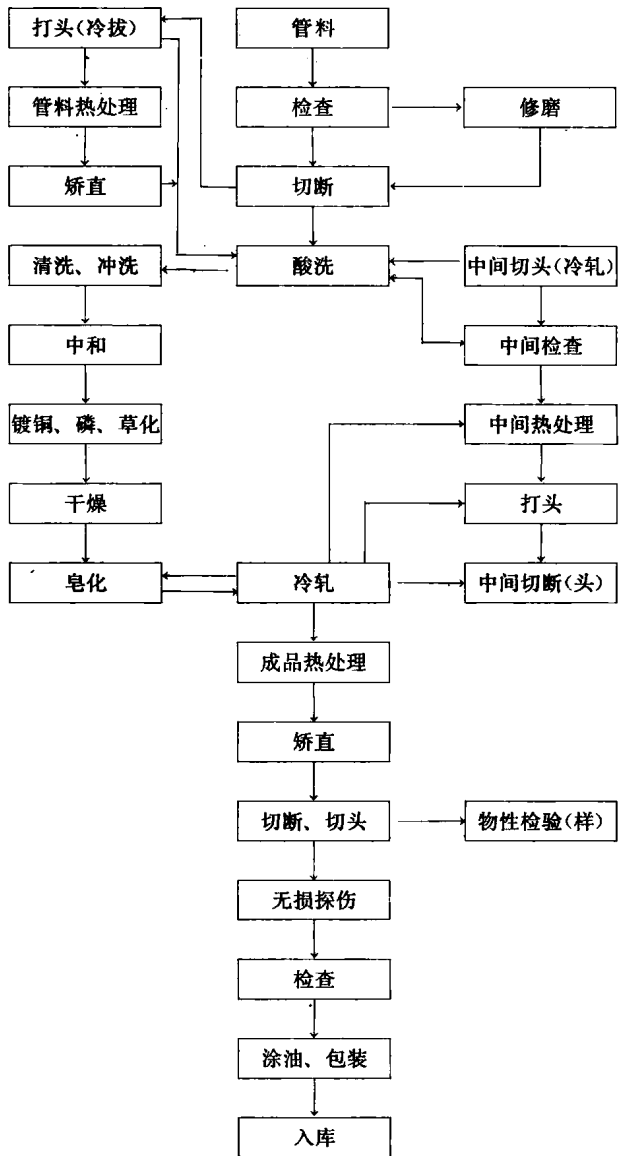
不易保证。生产批量不大的特殊材料采用单片轧制。

板带材冷轧生产工序一般包括除鳞、轧制、热处理、精整和涂层。最常用的除鳞方法是酸洗，也采用机械除鳞(或无酸除鳞)。最常采用的热处理是退火，包括中间软化退火、脱碳退火、成品退火等。

冷轧机主要为四辊轧机。生产薄板材时，采用多辊轧机(如12辊、20辊、36辊轧机等)。生产中要特别注意工艺润滑及表面质量。板形的控制已成为冷轧机的主要技术指标。板带轧制的发展趋势是全连续式冷轧，从酸洗、轧制直至退火，全部过程仅10分钟。

冷轧板带主要用于制造汽车外壳、电冰箱、洗衣机、家具、建筑结构和装饰、冷弯型材及焊管和各种容器等。

管材冷轧 主要用来生产小口径薄壁精密管材。生



典型管材冷轧工艺流程