

GH  
高 等 学 校 类 规 划 教 材  
工 科 电 子 类

# 磁 性 材 料

黄永杰 主编

電 子 工 業 出 版 社

# 磁 性 材 料

黄永杰 李世堃 兰中文 编著

電 子 工 業 出 版 社

(京)新登字055号

## 内 容 提 要

本书是磁性物理与应用专业的必修课教材，内容由铁氧体、金属、非晶态合金三种磁性材料组成。各章力求编入新近发展起来的新教材、新工艺、技术应用及相关的基础理论等，着重于分析影响高性能材料的因素，解决各参数之间的内在联系与矛盾。每章末附有思考题，书本有附录和学生选读资料。

本书适合在校学生以及从事磁性材料生产、科研的专业技术人员使用。

## 磁 性 材 料

黄永杰 李世堃 兰中文 编著

责任编辑 吴 源

\*

电子工业出版社出版（北京市万寿路）  
电子工业出版社发行 各地新华书店经销  
北京顺新印刷厂印刷

\*

开本：787×1092毫米 1/16 印张：22.5 字数：570千字

1994年4月第1版 1994年9月第1次印刷

印数：1000册 定价：12.70元

ISBN 7-5053-2462-4/TN·718

## 出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定，我部承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978~1990年，已编审、出版了三个轮次教材，及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神，“以全面提高教材质量水平为中心，保证重点教材，保持教材相对稳定，适当扩大教材品种，逐步完善教材配套”，作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想，组织我部所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会，在总结前三轮教材工作的基础上，根据教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1991~1995年的“八五”（第四轮）教材编审出版规划。列入规划的，以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作，由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿，其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的，其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的，其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会（小组）、教学指导委员会和有关出版社，为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处，希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评和建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业部教材办公室



## 前 言

本教材系由“电子材料与器件”教材编审委员会审定，并推荐出版。

该教材已编写、出版两次。早在1962年由我校电子材料学科带头人张有纲教授首编《铁氧体磁性材料》，北京科学教育出版社出版，这本教材对我国磁性材料的发展起到了促进作用，至今为同行所推崇。第二次由罗迪民、黄永杰起草，经张有纲教授修改、补充、选编成《磁性材料》，华中理工大学周辅成担任主审，于1988年由电子科技大学出版社出版。该教材荣获第二届机电部电子类专业优秀教材一等奖。现在出版的教材是在前两次的基础上经大量增补、修编而成的，内容由铁氧体、金属、非晶态合金三种磁性材料组成。第一篇“铁氧体磁性材料”的第一章由黄永杰编写，第二、三章由兰中文编写；第二篇“金属磁性材料”共三章由李世堃编写；第三篇“非晶态磁性合金”共两章由黄永杰编写。黄永杰任主编，华中理工大学周辅成任主审。

《磁性材料》是磁性物理与应用专业的必修课，安排为80~90学时。它把磁性物理、物质结构与分析、磁性材料工艺原理、磁性应用、磁记录材料与技术、微波与磁光器件等课程，与磁性材料的微观、宏观特性密切地联系起来，以培养学生分析问题和解决问题的能力。本教材第一篇分三章介绍尖晶石、石榴石、六角晶系铁氧体的结构、特性与材料；第二篇共三章分别阐述金属磁性材料的基础理论，软磁、永磁材料的特性、工艺与应用；第三篇概要介绍非晶态磁性合金的制备，结构模型及非晶薄带、薄膜的磁性与应用。各章都力求编入新近发展起来的新材料、新工艺、技术应用及相关的基础理论等，以使学生了解当代磁性材料的发展动向和国际先进水平。在编写中各章都力求贯彻少而精的原则，着重于分析影响高性能材料的因素，解决各参数之间的内在联系与矛盾，从而使学生掌握住提高材料性能的方向与解决方法。根据教学需要，本教材还编有思考题和附录，供学生参考。教学中可将部分内容作为学生的选读材料，并可指定适量的近代文献资料作为本课程的课外阅读材料，以培养学生的自学能力，开拓眼界，热爱专业。本教材还可供从事磁性材料生产、科研的专业科技人员参考。

本教材由华中理工大学周辅成副教授全面审阅，并对各章、节提供了有益的修改意见和评论。同时也向本教材所引用的论文、图表和书籍的作者致以深切的谢意。最后，我们还对本教材的奠基人已故恩师张有纲教授的长期艰苦创业表示敬意。对以前参与编写本教材的作者的辛勤劳动表示深深的谢意。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点与错误，殷切希望广大读者批评指正。

编者 一九九三年五月  
于电子科技大学

# 目 录

第一篇 铁氧体磁性材料	1
第一章 尖晶石 (Spine) 型铁氧体的结构、特性与材料	1
1.1 尖晶石铁氧体的晶体结构	1
一、单位晶胞与对称性	1
二、点阵常数 $a$ 、氧参 $u$ 数及三重对称轴	2
三、离子置换的摩尔比条件	3
1.2 尖晶石铁氧体中金属离子的分布规律	5
一、金属离子分布的一般规律	5
二、影响金属离子分布的因素	6
三、金属离子在 A、B 位置的有序分布	14
1.3 尖晶石铁氧体的饱和磁矩及其温度特性	15
一、自由离子磁矩	15
二、晶场对轨道磁矩的猝灭	16
三、单元铁氧体的分子磁矩	17
四、多元铁氧体的分子磁矩	19
五、饱和磁化强度与温度的关系	20
六、居里点 $\theta_f$ (或 $T_c$ )	22
1.4 尖晶石铁氧体的磁晶各向异性及磁致伸缩特性	24
一、方晶系磁晶各立异性的表达式	24
二、磁晶各向异性的来源	25
三、磁晶各向异性常数的实验值	27
四、尖晶石铁氧体的磁致伸缩特性	32
五、感生磁各向异性	35
1.5 尖晶石铁氧体的电特性	38
一、铁氧体材料的导电特性	38
二、铁氧体材料的介电特性	41
1.6 尖晶石软磁铁氧体及材料参数	43
一、软磁铁氧体材料的特性要求	44
二、软磁铁氧体材料的特性参数	44
1.7 软磁铁氧体的磁导率	48
一、起始磁导率的理论概述	48
二、提高起始磁导率的方法	48
三、显微结构对 $\mu_i$ 的影响	51
四、内应力对 $\mu_i$ 的影响	53
1.8 软磁铁氧体的磁谱	54
一、软磁铁氧体的磁谱及形状	54

二、影响磁谱的因素与提高截止频率的方法 .....	55
1.9 软磁铁氧体的损耗 .....	61
一、磁损耗分类 .....	62
二、降低磁损耗的方法 .....	66
1.10 软磁铁氧体的稳定性 .....	70
一、磁导率的温度稳定性及影响因素 .....	70
二、磁导率的衰减及影响因素 .....	78
1.11 低损耗、高稳定性软磁铁氧体的性能分析 .....	83
一、磁芯参数与有关物理参数的关系 .....	83
二、配方成分准确性对磁性能的影响 .....	86
三、等导铁氧体与稳定化回明伐铁氧体 .....	89
1.12 高性能软磁铁氧体材料 .....	91
一、高 $\mu_1$ MnZn材料 .....	91
二、高频低耗MnZn功率铁氧体材料 .....	92
三、高密度铁氧体——磁头材料 .....	94
四、高频NiZn和高频大磁场NiZn材料 .....	95
1.13 尖晶石旋磁铁氧体材料 .....	97
一、Mg系旋磁铁氧体 .....	97
二、Ni系旋磁铁氧体 .....	98
三、Li系旋磁铁氧体 .....	99
思 考 题 .....	100
第二章 石榴石 (Garnet) 型铁氧体的晶体结构、特性与材料 .....	102
2.1 石榴石型铁氧体的晶体结构 .....	102
一、单位晶胞 .....	102
二、离子取代规律 .....	104
2.2 石榴石铁氧体的饱和磁化强度 .....	105
一、分子磁矩的计算 .....	105
二、饱和磁矩的温度特性 .....	107
三、YIG多元铁氧体的饱和磁化强度 .....	109
2.3 磁晶各向异性及磁致伸缩特性 .....	112
2.4 石榴石铁氧体的电特性和光特性 .....	114
一、电特性 .....	114
二、光特性 .....	115
2.5 石榴石铁氧体在磁泡技术中的应用 .....	119
一、磁泡 .....	119
二、磁泡材料 .....	120
2.6 旋磁铁氧体材料的基本要求 .....	122
一、饱和磁化强度 $M_s$ .....	123
二、铁磁共振线宽 $\Delta H$ .....	123

三、电阻率 $\rho$ 和介电损耗 $\text{tg}\delta$ .....	124
四、自旋波线宽 $\Delta H_L$ .....	124
五、居里点 $\theta$ .....	124
六、基本磁化曲线及磁滞回线 .....	124
2.7 旋磁铁氧体材料的损耗 .....	125
一、自旋波频谱 .....	125
二、铁磁共振能量的弛豫过程 .....	128
三、影响单晶铁氧体 $\Delta H$ 的因素 .....	130
四、影响多晶铁氧体 $\Delta H$ 的因素 .....	131
五、有效线宽 $\Delta H_{\text{eff}}$ .....	133
2.8 高功率现象及提高临界磁场 $h_c$ 的方法 .....	136
一、高功率现象 .....	136
二、垂直泵条件下的临界场 $h_c^{\perp}$ .....	138
三、平行泵条件下的临界场 $h_c^{\parallel}$ .....	141
四、提高临界磁场 $h_c$ 的方法 .....	144
2.9 石榴石型旋磁铁氧体材料 .....	146
一、YIG铁氧体( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) .....	147
二、YAlIG铁氧体 .....	149
三、YGdIG铁氧体 .....	150
四、钇钕系列石榴石铁氧体 .....	151
2.10 特殊性能旋磁铁氧体材料 .....	156
一、锁式微波铁氧体器件用材料 .....	156
二、毫米波旋磁铁氧体材料 .....	159
三、石榴石单器铁氧体材料 .....	161
四、微波集成电路基片 .....	163
思考题 .....	164
第三章 六角晶系铁氧体的晶体结构、特性与材料 .....	165
3.1 六角晶系铁氧体的晶体结构 .....	165
一、化学组成 .....	165
二、M型晶体结构及其它型结构 .....	166
三、离子取代 .....	169
3.2 六角晶系铁氧体的饱和磁化强度 .....	171
一、M型铁氧体的饱和磁化强度 .....	171
二、W型铁氧体的饱和磁化强度 .....	172
三、Y型铁氧体的饱和磁化强度 .....	173
四、Z型铁氧体的饱和磁化强度 .....	174
3.3 六角晶系铁氧体的磁晶各向异性 .....	174
一、磁晶各向异性的宏观表达式 .....	124
二、六角晶系铁氧体的磁晶各向异性 .....	177



三、磁晶各向异性来源 .....	178
<b>3.4 永磁材料的特性要求与参数 .....</b>	<b>179</b>
一、退磁曲线、剩磁 $B_r$ 与矫顽力 $H_c$ .....	179
二、 $H_{C1}$ 与 $H_{C2}$ 的区别 .....	180
三、最大磁能积 $(BH)_{max}$ .....	181
四、永磁材料的稳定性 .....	182
五、提高永磁铁氧体性能的途径 .....	183
<b>3.5 常用永磁铁氧体材料 .....</b>	<b>185</b>
一、各向同性钡铁氧体 .....	185
二、各向异性永磁铁氧体 .....	188
三、复合永磁体 .....	190
四、永磁铁氧体材料的温度特性 .....	192
<b>3.6 永磁铁氧体材料的发展 .....</b>	<b>194</b>
一、钙钡永磁铁氧体材料 .....	194
二、W型六角永磁铁氧体 .....	195
三、“拓朴”反应制备各向异性永磁铁氧体 .....	197
四、其它一些制备工艺的探索 .....	198
<b>3.7 六角晶系铁氧体在其它方面的应用 .....</b>	<b>200</b>
一、微波吸收材料与应用 .....	200
二、磁记录材料与应用 .....	203
三、特高频软磁材料与应用 .....	204
思考题 .....	208
<b>第二篇 金属磁性材料 .....</b>	<b>209</b>
<b>第四章 金属磁性材料的理论基础 .....</b>	<b>209</b>
<b>4.1 铁磁金属和合金的结构和磁性 .....</b>	<b>209</b>
一、铁磁金属的结构和磁性 .....	209
二、合金的组成和磁性 .....	211
三、固溶体的结构和磁性 .....	216
<b>4.2 相变、脱溶和失稳分解 .....</b>	<b>218</b>
一、固态相变 .....	218
二、过饱和固溶体的脱溶 .....	219
三、失稳分解 .....	221
✓ <b>4.3 金属软磁材料的理论基础 .....</b>	<b>225</b>
一、影响磁导率的因素 .....	225
二、提高磁导率的措施 .....	226
✓ <b>4.4 金属磁性材料的损耗 .....</b>	<b>228</b>
一、磁滞损耗 .....	228
二、涡流损耗 .....	231
三、损耗功率的分离 .....	234

4.5 金属永磁材料的理论基础 .....	234
一、单畴型永磁材料的矫顽力 .....	235
二、成核型永磁材料的矫顽力 .....	236
三、钉扎型永磁材料的矫顽力 .....	236
四、提高永磁特性的措施 .....	243
4.6 金属磁性材料的织构化 .....	247
一、织构化的概念 .....	247
二、磁性结构的形成 .....	247
三、结晶结构的形成 .....	248
思考题 .....	250
<b>第五章 金属软磁材料</b> .....	<b>251</b>
5.1 工业纯铁 .....	251
一、工业纯铁的特点 .....	251
二、工业纯铁的种类 .....	252
5.2 铁硅合金 .....	252
一、硅钢片的组成 .....	252
二、硅钢片的退火 .....	253
三、冷轧硅钢片 .....	254
5.3 铁镍合金 .....	256
一、铁镍合金的组成和性能 .....	256
二、热处理对铁镍合金磁性的影响 .....	257
三、多元系坡莫合金 .....	258
四、高硬坡莫合金 .....	261
5.4 铁铝合金、铝硅铁合金 .....	262
一、铁铝合金 .....	262
二、铝硅铁合金 .....	265
5.5 磁介质 .....	265
一、磁介质的磁导率 .....	265
二、磁介质制造工艺和热处理 .....	267
三、磁介质的种类 .....	267
5.6 金属磁性薄膜材料 .....	268
一、金属磁性薄膜的磁性 .....	268
二、垂直磁记录用Co-Cr合金薄膜 .....	270
三、磁光记录用MnBi合金薄膜 .....	272
四、磁头用AlSiFe合金薄膜 .....	274
五、磁阻合金薄膜 .....	277
思考题 .....	279
<b>第六章 金属永磁材料</b> .....	<b>280</b>
6.1 金属永磁材料概述 .....	280

一、永磁材料发展概况 .....	280
二、对永磁体的要求 .....	281
三、金属永磁材料的分类 .....	282
6.2 析出硬化型永磁材料 .....	283
一、铝镍铁系合金的成分和结构 .....	283
二、Al-Ni-Fe合金的临界冷却速度 .....	283
三、Al-Ni-Co系合金的成分和结构 .....	284
四、磁场热处理 .....	235
五、铝镍钴合金的改进 .....	236
六、烧结型AlNiCo5磁钢 .....	238
6.3 稀土永磁材料 .....	239
一、RCO <sub>5</sub> 型稀土永磁——第一代 .....	290
二、R <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> 型稀土永磁——第二代 .....	295
三、R-Fe-B系稀土永磁——第三代 .....	300
四、稀土永磁化合物的新发现 .....	310
五、粘结稀土永磁 .....	311
6.4 可加工永磁合金 .....	313
一、铁铬钴永磁合金 .....	313
二、铁钴钒永磁合金 .....	314
三、铂钴永磁合金 .....	315
思考题 .....	315
<b>第三篇 非晶态磁性合金</b> .....	317
<b>第七章 非晶态合金的制备与结构</b> .....	317
7.1 非晶态材料的特性 .....	317
7.2 非晶态材料的制备工艺 .....	318
7.3 非晶态材料的结构及其特性 .....	319
一、非晶结构的实验特性 .....	320
二、磁性非晶合金的结构模型 .....	321
<b>第八章 非晶态磁性合金与应用</b> .....	326
8.1 过渡金属——类金属(TM)非晶合金的磁性 .....	326
一、基本磁性 $M_s$ 、 $\lambda_s$ 、 $\theta_f$ 及成分图 .....	326
二、磁各向异性 .....	327
三、矫顽力 .....	330
四、磁导率 .....	331
五、磁损耗 .....	332
六、TM非晶合金的应用(综述) .....	333
8.2 稀土-过渡族(RT)非晶合金薄膜的磁性 .....	335
一、基本磁性概述 .....	335
二、RT非晶合金薄膜的应用 .....	336

思 考 题.....	339
附 录.....	341
参 考 文 献.....	347

# 第一篇 铁氧体磁性材料

铁氧体 (Ferrite) 磁性即亚铁磁性, 来源于被氧离子所分隔的磁性金属离子间的超交换相互作用, 它使处于不同晶格位置上的金属离子磁矩反向排列。当相反排列的磁矩不相等时, 则表现出强磁性。很明显, 铁氧体的基本特性与应用特性都与晶体结构、化学键及离子分布密切相关。本书第一篇按照铁氧体磁性材料的三大主要结构类型来阐述相关特性与材料, 把材料的微观、宏观特性结合起来。

## 第一章 尖晶石(Spine)型铁氧体的 结构、特性与材料

### 1.1 尖晶石铁氧体的晶体结构

#### 一、单位晶胞与对称性

尖晶石铁氧体的晶体结构与天然矿物尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的结构相同, 故得名。尖晶石铁氧体的化学分子式为 $MeFe_2O_4$ , 其中 $Me$ 为二价金属离子, 如 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等; 三价离子 $Fe^{3+}$ , 可部分由 $Al^{3+}$ 或 $Cr^{3+}$ 取代。按结构又可写为 $AB_2O_4$ ,  $A$ 、 $B$ 为金属离子。尖晶石铁氧体的单位晶胞有8个A位, 16个B位(均为金属离子), 32个氧离子, 等于8个 $AB_2O_4$ 分子式的离子数, 如图1.1.1所示。[单位晶胞由氧离子面心立方密堆而成, 具有立方对称性。单位晶胞分为8个小立方, 共边的小立方中有相同的离子分布, 共面的小立方中离子分布不同。但只有这两种类型, 每种各4个。图中只画出两个离子分布不同的小立方。每个小立方中包含4个氧离子, 在体对角线约 $3/4$ 处, 共32个 $O^{2-}$ 。金属离子由于半径较小, 故镶嵌在密堆的氧离子间隙中, 形成两类间隙位置。一类是间隙较大的八面体位置(简称B位置), 它被6个氧离子包围, 其氧离子中心连线构成八面体; 另一类是间隙较小的四面体位置(简称A位置), 它被4个氧离子包围, 其氧离子中心连线构成四面体。八面体与四面体的对称性仍为立方对称, 如图1.1.2所示。

在单位晶胞中, A位置共64个, B位置共32个, 但实际占有金属离子的A位置只有8个, B位置只有16个, 其余空着, 这些空位对配方不准所造成的成分偏离正分并对掺杂有利。

在两类小立方中, 只有一类小立方的体对角线的 $3/4$ 处(氧离子的对面)的4个B位置上占有金属离子, 故共有B位置金属离子 $4 \times 4 = 16$ 个。A位置金属离子位于另一类小立方中心, 即有 $1 \times 4 = 4$ 个。另外的4个A位置金属离子的分布是这样: 每个小立方的对角顶

点占4个，但顶点为8个小立方共有，故为 $(4/8) \times 8 = 4$ 个。总合起来，单位晶胞有8个A位置金属离子，16个B位置金属离子，32个氧离子，即构成8个 $AB_2O_4$ 分子式的离子数。

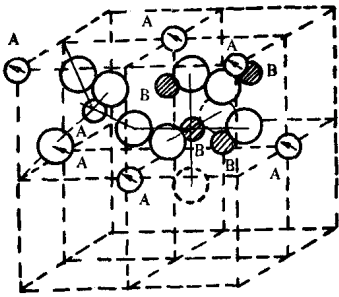


图 1.1.1 尖晶石晶胞的部分结构

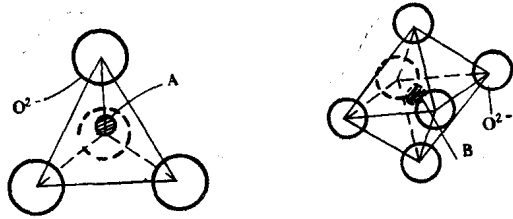


图 1.1.2 氧离子立方密堆中的A、B位置

## 二、点阵常数 $a$ 、氧参数 $u$ 及三重对称轴

点阵常数 $a$ 是单位晶胞的棱边长，是每种晶体特定的晶格尺寸，如图1.1.3所示。如果按氧离子最密面心立方密堆计算，理想的尖晶石结构的点阵常数 $a$ 为：

$$a = 4r_o\sqrt{2} \approx 7.5\text{\AA} \quad (1.1.1)$$

式中， $r_o$ 为氧离子半径，约为 $1.32\text{\AA}$ 。由此面心立方密堆形成的A位置金属离子半径 $r_A \approx 0.3\text{\AA}$ ，B位置金属离子半径 $r_B \approx 0.55\text{\AA}$ 。而实际进入A、B位置的金属离子半径一般在 $0.6 \sim 1\text{\AA}$ 之间。因此，实际的晶格尺寸要膨胀一些，即氧离子的密堆要放松，实际的尖晶石铁氧体的点阵常数在 $8.0 \sim 8.9\text{\AA}$ 之间，如表1.1.1所示。

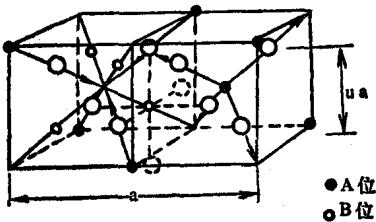


图 1.1.3 尖晶石晶胞的 $a$ 及 $u$

一般说， $a$ 值随 $Me$ 的半径增大而增大，但 $Me$ 的半径不能过大，否则尖晶石结构就不稳定。在生产实践中，常可根据点阵常数的变化来判断材料中是否有另相出现。由点阵常数 $a$ 和分子量 $M$ ，可计算出尖晶石铁氧体的X射线密度 $d_x$ ：

$$d_x = 8M/Na^3 \times 10^3 (\text{kg/m}^3) \quad (1.1.2)$$

式中， $N = 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$  (阿佛伽德罗常数)。

氧参数 $u$ 是描述氧离子真实位置的一个参数，它定义为氧离子与小立方(又名子晶格)中最远一个面的距离，并以点阵常数 $a$ 为单位，见图1.1.3。在理想的面心立方中， $u = 3/8 \approx 0.375$ 。

在尖晶石铁氧体中，由于A位置间隙太小，不能容纳金属离子，因此A位置必然扩大，引起氧离子位移，使 $u$ 比 $3/8$ 略大一些。当氧离子位移较小时，由图1.1.3的几何关系可得出A、B位置可容纳金属离子的半径分别为：

$$\left. \begin{aligned} r_A &= \left(u - \frac{1}{4}\right)a\sqrt{3} - r_o \\ r_B &= \left(\frac{5}{8} - u\right)a - r_o \end{aligned} \right\} \quad (1.1.3)$$



表 1.1.1 一些尖晶石铁氧体的离子半径 (Å) 及点阵常数 a (Å)

尖晶石铁氧体 (MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Me半径 (Å)	Mn <sup>2+</sup> (0.91)	Fe <sup>2+</sup> (0.83)	Co <sup>2+</sup> (0.82)	Ni <sup>2+</sup> (0.78)	Mg <sup>2+</sup> (0.78)	Cu <sup>2+</sup> (0.85)	Li <sup>+</sup> (0.78)	Zn <sup>2+</sup> (0.82)
点阵常数 a (Å)	8.50	8.39	8.34	8.34	8.38	8.68/8.24 (c/a)	8.33	8.42

由上式可知：当氧参数 $u$ 增大时， $r_A$ 扩大， $r_B$ 缩小，两者逐渐趋近。A位置扩大即是A位置近邻的4个氧离子均匀地向外移动，如图中箭头所示，这样，A位置仍保持是正四方体中心，仍为立方对称。但对B位置而言，它近邻的6个氧离子并非都朝一个方向移动。所以，当 $u \neq 0.375$ 时，B位置失去了立方对称。即使在理想情况下 ( $u = 0.375$ )，虽它近邻的6个氧离子形成立方对称，但次近邻的6个B位置，显然不形成立方对称，而是对该 $[111]$ 轴形成B位置的 $120^\circ$ 旋转对称轴（三重对称轴，因 $120^\circ = 360^\circ/n$ ， $n = 3$ ），如图1.1.4所示。从结晶对称性考虑，整个晶胞可形成以体对角线为三重对称轴的4种类型，分别平行于晶体的 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 四个方向，这样的三重对称性对材料的磁场热处理及感生单轴各向异性的机理研究十分重要，是材料感生单轴各向异性的根源。

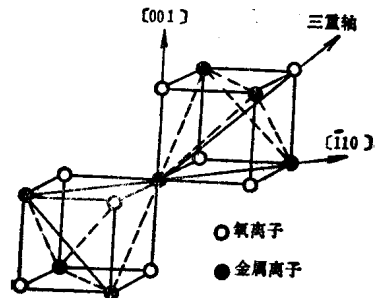
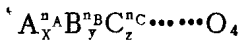


图 1.1.4 B位置的 $120^\circ$ 旋转对称

### 三、离子置换的摩尔比条件

尖晶石铁氧体的每个 $MeFe_2O_4$ 分子中有3个金属离子，为了与4个氧离子保持电中性，金属离子价的总合必须为正8价。实用的尖晶石铁氧体常为多元（复合）铁氧体，有三种或三种以上的金属离子。金属离子以什么原则组成多元铁氧体呢？设金属元素A、B、C等的离子数为 $x, y, z$ ；离子价为 $n_A, n_B, n_C$ 等，则一般分子式为：



则该多元铁氧体的离子数总合与化学价总合的条件应满足：

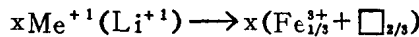
$$\begin{cases} x + y + z + \cdots = 3 & (\text{金属离子总数为3, 非必要条件}) \\ x(n_A) + y(n_B) + z(n_C) + \cdots = 8 & (\text{阳离子总化学价为8, 电中性必要条件}) \end{cases}$$

(1.1.4)

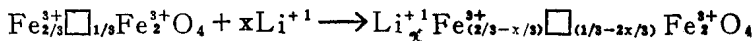
掌握这两个条件，对于正确判断尖晶石铁氧体的分子式是否满足正配方及实现配方中离子的取代规律均是有用的。满足金属离子总数为3（相对于氧离子为4），为正配方，但这是非必要条件，可以不一定满足，即可以为非正配方或结构中有空位（非正分结构）。例如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 就是尖晶石结构。为了把它写为 $A_1B_2O_4$ 分子结构形式，将注脚同乘以 $4/3$ ，即成为 $Fe_{8/3}\square_{1/3}O_4$ 或 $Fe_{2/3}^{\square} \square_{1/3}Fe^{2+}O_4$ ， $\square$ 代表阳离子空位。这时的离子总数为 $8/3$ ，小于3，但离子价总和为8必须满足。这说明在尖晶石结构中有一些本来应该为金属离子所

占据的位置还可以空着（但有一定限度）。此外，铁氧体在氧气不足的高温情况下烧结，会发生脱氧而出现部分氧离子空位。相对于4个 $O^{2-}$ 而言，金属离子数总和大于3。不管金属离子总和是大于3或小于3，它们的离子价总和必须为+8。因此，脱氧时，金属离子变为低价，例如 $Fe^{3+}$ 还原为 $Fe^{2+}$ ；缺金属离子时，金属离子变为高价，例如 $Mn^{2+}$ 氧化为 $Mn^{3+}$ 。这些情况均在实际生产中经常遇到。

当进行离子置换时，为保证电磁性能符合要求，在一般情况下要求正分配方并获得正分结构（无空位），故按式（1.1.4）进行置换计算。例如用一价金属氧化物 $Me^{+1}O$ （如 $Li_2^+O$ ）置换 $\gamma-Fe_2O_3$ 中的 $Fe^{3+}$ 与空位。为保持电中性，必须满足：



上式满足电价相等，占位相等的要求。即1份 $Me^{+1}(Li^{+1})$ 只能置换1/3份的 $Fe^{3+}$ ，剩余的 $Li^{+1}$ 则填充到2/3份的阳离子空位中去，其过程可用下式描述：



在极限情况下，当 $x=0.5$ 时，即成为 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 。从以上分析可知，由 $\gamma-Fe_2O_3$ 变到 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 的全过程中，金属离子总合由 $2\frac{2}{3} \rightarrow 3$ ，而金属离子价总和在任何时候都必须与 $4O^{2-}$ 平衡，即必须为+8价。

在生产实践中，单元铁氧体的电磁性能往往不能满足要求，必须用各种不同的金属离子对 $MeFe_2O_4$ 进行置换，从而得到性能优良的多元铁氧体。为了获得正分配方与正分结构，要在置换前后满足占位相等和离子价数相等的原则下进行计算，例如，被置换物为

表 1.1.2 金属离子进行置换的规律

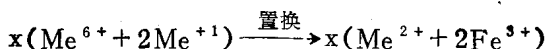
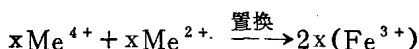
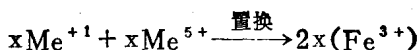
置换金属离子	置换反应式	一般情况	极端情况	
			x = 0	x = 1
$Me^{+1}$	$Me^{+1} + Fe^{3+} \longrightarrow 2Me^{2+}$	$Zn_{1-x}Li_{x/2}^{+1}Fe_{2+x/2}^{3+}O_4$	$ZnFe_2O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$
$Me^{2+}$	$Me^{2+} \longrightarrow Me^{2+}$	$Ni_{1-x}^{2+}Zn_x^{2+}Fe_2^+O_4$	$NiFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$
$Me^{3+}$	$Me^{3+} \longrightarrow Fe^{3+}$	$Ni^{2+}Fe_{2-x}^{3+}Al_x^{3+}O_4$	$NiFe_2O_4$	$NiFeAlO_4$
$Me^{4+}$	$Me^{4+} + Me^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+}$	$Ti_x^{4+}Mg_{1+x}^{2+}Fe_{2-2x}^{3+}O_4$	$MgFe_2O_4$	$Mg_2TiO_4$
	$\frac{2}{3}Me^{4+} + \frac{4}{3}Me^{+1} \longrightarrow 2Me^{2+}$	$Li_{4x/3}^{+1}Mg_{2-2x}^{2+}Ti_{1+2x/3}^{4+}O_4$	$Mg_2TiO_4$	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$
	$Li^{+1} + 2Ti^{4+} \longrightarrow 3Fe^{3+}$	$Li_{0.5+0.5x}^{+1}Fe_{2.5-1.5x}^{3+}Ti_x^{4+}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ ①
$Me^{5+}$	$2Me^{2+} + Me^{3+} \longrightarrow 3Fe^{3+}$	$Co_{1+2x}^{2+}Fe_{2-3x}^{3+}Sb_x^{5+}O_4$	$CoFe_2O_4$	$Co_{5/3}Sb_{2/3}O_4$ ②
	$Me^{+1} + Me^{5+} \longrightarrow 2Fe^{3+}$	$Li_{0.5+x}^{+1}Fe_{2.5-2x}^{3+}Sb_x^{5+}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{0.25}Fe_{2.25}Sb_{0.25}O_4$ ③
$Me^{6+}$	$\frac{2}{3}Me^{+1} + Me^{6+} \longrightarrow Me^{2+} + 2Fe^{3+}$	$Me_{1-x}^{2+}Ag_{2x}^{+1}Fe_{2-2x}^{3+}Mo_x^{6+}O_4$	$MeFe_2O_4$	$Ag_2MoO_4$

①  $x = 5/3$

②  $x = 2/3$

③  $x = 0.25$

MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 可用



现将各种离子价的金属离子应如何进行置换列于表1.1.2中。此外, 尚须考虑离子尺寸应在0.6~1Å以内, 如离子尺寸大于1Å, 就不能进入晶格而只能停留于晶界。所以除置换外, 还可附加少量添加剂以改善晶界特性。

## 1.2 尖晶石铁氧体中金属离子的分布规律

### 一、金属离子分布的一般规律

尖晶石铁氧体的亚铁磁性是A、B位置上磁性离子磁矩反列而相互不能抵消所引起的, 因此, 哪种金属离子占A位或B位, 与磁性能的关系非常密切。设尖晶石铁氧体的分子式为MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 其中Me代表二价金属离子。金属离子分布的一般式可表示为:



其中, ( ) 内的离子占A位, 有时不加 ( )。[ ] 内的离子占B位。

当x=1时为(Me<sup>2+</sup>)[Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>, 称为正尖晶石铁氧体。如(Zn)[Fe<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>。

当x=0时为(Fe<sup>3+</sup>)[Me<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>, 称为反尖晶石铁氧体。如(Fe<sup>3+</sup>)[Ni<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>。

当0<x<1时即为式(1.2.1), 称为混合型尖晶石铁氧体。如镍锌铁氧体(Zn<sub>x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2-x</sub><sup>3+</sup>)[Ni<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1+x</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>。

由于影响金属离子在A、B位分布的因素多, 而且相互关联, 计算复杂。故在讨论影响因素之前, 先引用从大量实验研究中得出的一些有用的规律, 以此估计金属离子在A、B位的分布, 这对生产实践具有指导意义。现将常用的金属离子按顺序归纳如下:

1. 金属离子占A、B位的趋势有一定的倾向性, 其顺序为:

Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>+1</sup>, Mg<sup>4+</sup>, Li<sup>+1</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>

愈在前面的离子占A位的倾向性愈强, 如Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>特喜占A位; 愈在后面的离子占B位的倾向性愈强, 如Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>特喜占B位。中段是对A、B位倾向性不显著的离子, 一般倾向于混合型分布。因此, 由三种或三种以上的金属离子组成多元尖晶石铁氧体时, 按照它们占A、B位的倾向程度进行分布。

2. 特喜占A位或B位的金属离子进行离子置换, 可在极大程度上改变金属离子的原来分布。例如锂铁氧体(Fe<sup>3+</sup>)[Li<sup>+1</sup>Fe<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>的Li<sup>+1</sup>是占B位的, 当用1.5Cr<sup>3+</sup>置换Fe<sup>3+</sup>时, 由于Cr<sup>3+</sup>特喜占B位, 结果将40%Li<sup>+1</sup>通入A位, 得到的新铁氧体为(Fe<sub>0.5</sub><sup>3+</sup>Li<sub>0.5</sub><sup>+1</sup>)[Li<sub>0.5</sub><sup>+1</sup>Fe<sub>0.5</sub><sup>3+</sup>Cr<sub>1.5</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>。

3. 某些金属离子对A、B位虽有一定的倾向性, 但在A、B位上能量相差不大, 在高温时由于热骚动作用, 可同时在A、B位上出现。例如MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>应为反尖晶石结构, 由于热骚动作用, Mg<sup>2+</sup>或Cu<sup>2+</sup>离子可在A位存在, 因而它们的磁性与冷却速度密