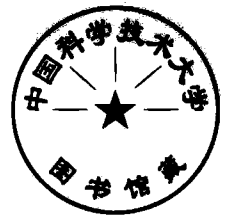


高等学校教材

磁性材料

张有纲 黄永杰 罗迪民



成都电讯工程学院出版 78.11.27

磁 性 材 料

张有纲 黄永杰 罗迪民

*

成都电讯工程学院出版社出版
成都电讯工程学院出版社印刷厂印刷
四川省新华书店发行

*

1092 1/16 印张 17.25 字数 418.1 千字
1988年10月第一版 印次 1988年10月第一次印刷
册数 1—3000 册
ISBN7-81016-025-7/TN·14
定价：4.85 元

前 言

本教材系由“电子材料与固体器件”教材编审委员会“电子材料与器件”编审小组评选审定，并推荐出版。

该教材由成都电讯工程学院罗迪民起草第一、二、三、五章，黄永杰起草第四、六、七章，最后由张有纲修改、补充、选编而成。华中工学院周辅成担任主审。编、审者均是依据“电子材料与器件”编写小组审定的编写大纲编写和审阅的。

《磁性材料》（铁氧体部分）是磁性物理与应用专业的必修课，安排为60学时。它把磁性物理、物质结构与分析、铁氧体工艺原理、磁性应用、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，培养学生分析问题和解决问题的能力。本教材第一、二、三章介绍尖晶石、石榴石、六角晶系铁氧体的晶体结构与基本特性，第四、五、六、七章介绍软磁、旋磁、永磁及其它材料的性能，着重于分析影响材料性能的因素，解决各参数之间的矛盾，从而达到提高性能的目的。根据教学需要，可将部分内容作为选读材料。另外还可指定适量的近代文献资料作为本课程的课外阅读材料，以使学生了解磁性材料的发展动向与先进水平。本教材还可供从事磁性材料研究的专业科技人员参考。

本教材由华中工学院周辅成副教授等全面审阅，并对各章、节提供了有益的修改意见和评论；刘苏川同志为本教材绘制了全部插图。在此向他们表示衷心的感谢。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。

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 一九八七年七月于成电

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初，由于各有关院校，特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合，共编审出版了教材 159 种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要，反映国内外电子科学技术水平，达到“打好基础、精选内容、逐步更新、利于教学”的要求，在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上，电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》，中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会，作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构，并制定了一九八二至一九八五年教材编审出版规划，列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共 217 种选题。在努力提高教材质量，适当增加教材品种的思想指导下，这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿，主要是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材，分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社、天津科学技术出版社和成都电讯工程学院出版社承担出版工作。

限于水平和经验，这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处，希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议，共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

目 录

第一章 尖晶石 (Spine) 型铁氧体的晶体结构与基本特性

§1.1 尖晶石型铁氧体的晶体结构	(1)
1.1.1 单位晶胞	(1)
1.1.2 点阵常数 a 及氧参数 u	(2)
1.1.3 离子置换的摩尔数比条件	(3)
§1.2 铁氧体晶体中的化学键	(5)
1.2.1 离子键	(5)
1.2.2 共价键	(6)
§1.3 晶体电场 (简称晶场)	(7)
1.3.1 晶场对 $3d$ 轨道能级的分裂	(7)
1.3.2 扬-特勒 (Jahn-Teller) 效应	(9)
§1.4 尖晶石铁氧体中金属离子分布规律	(10)
1.4.1 金属离子分布的一般规律	(10)
1.4.2 影响金属离子分布的因素	(11)
1.4.3 温度对金属离子分布的影响	(15)
1.4.4 金属离子在 A 、 B 位置的有序排列	(16)
§1.5 尖晶石铁氧体的饱和磁矩及其温度特性	(17)
1.5.1 自由离子磁矩	(17)
1.5.2 晶场对轨道磁矩的猝灭	(19)
1.5.3 单元铁氧体的分子磁矩	(20)
1.5.4 多元铁氧体的分子磁矩	(22)
1.5.5 饱和磁化强度与温度的关系	(24)
1.5.6 居里点 θ_f (或 T_c)	(27)
§1.6 尖晶石铁氧体的磁晶各向异性及磁致伸缩特性	(28)
1.6.1 立方晶系磁晶各向异性的表达式	(28)
1.6.2 磁晶各向异性的来源	(29)
1.6.3 磁晶各向异性常数的实验值	(33)
1.6.4 尖晶石铁氧体的磁致伸缩特性	(40)
1.6.5 感生磁各向异性	(43)
§1.7 尖晶石铁氧体的电特性	(47)
1.7.1 铁氧体材料的导电特性	(47)
1.7.2 铁氧体材料的介电特性	(51)
参考文献	(53)

第二章 石榴石 (Garnet) 型铁氧体的晶体结构与基本特性

§2.1 石榴石型铁氧体的晶体结构	(54)
2.1.1 单位晶胞	(54)

2.1.2	离子取代规律	(56)
§2.2	石榴石铁氧体的饱和磁化强度	(58)
2.2.1	分子磁矩的计算	(58)
2.2.2	饱和磁矩的温度特性	(59)
2.2.3	YIG 多元铁氧体的饱和磁化强度	(61)
§2.3	磁晶各向异性及磁致伸缩特性	(65)
§2.4	石榴石铁氧体的其他特性	(67)
2.4.1	电特性	(67)
2.4.2	光特性	(68)
§2.5	钙钛石 (Perovskite) 型铁氧体	(72)
2.5.1	钙钛石型结构	(72)
2.5.2	钙钛石型铁氧体(正铁氧体)	(72)
	参考文献	(74)

第三章 六角晶系铁氧体的晶体结构与基本特性

§3.1	六角晶系铁氧体的晶体结构	(75)
3.1.1	化学组成	(75)
3.1.2	M 型晶体结构及其他型结构	(76)
3.1.3	离子取代	(80)
§3.2	六角晶系铁氧体的饱和磁化强度	(83)
3.2.1	M 型铁氧体的饱和磁化强度	(83)
3.2.2	W 型铁氧体的饱和磁化强度	(84)
3.2.3	Y 型铁氧体的饱和磁化强度	(85)
3.2.4	Z 型铁氧体的饱和磁化强度	(86)
§3.3	六角晶系铁氧体的磁晶各向异性	(87)
3.3.1	磁晶各向异性的宏观表达式	(87)
3.3.2	六角晶系铁氧体的磁晶各向异性	(90)
3.3.3	磁晶各向异性的来源	(92)
	参考文献	(93)

第四章 软磁铁氧体材料

§4.1	软磁铁氧体材料的特性要求与参数	(95)
4.1.1	软磁铁氧体材料的特性要求	(95)
4.1.2	软磁铁氧体材料的特性参数	(95)
§4.2	软磁铁氧体的磁导率	(98)
4.2.1	起始磁导率的理论概述	(98)
4.2.2	提高起始磁导率的方法	(100)
§4.3	软磁铁氧体的磁谱	(104)
4.3.1	软磁铁氧体的磁谱及形状	(104)
4.3.2	影响磁谱的因素与提高截止频率的方法	(105)

§4.4 软磁铁氧体的损耗	(112)
4.4.1 磁损耗分类	(113)
4.4.2 降低磁损耗的方法	(115)
§4.5 软磁铁氧体的稳定性	(120)
4.5.1 磁导率的温度稳定性及其影响因素	(120)
4.5.2 磁导率的减落及其影响因素	(129)
§4.6 低损耗、高稳定性软磁铁氧体的性能分析	(136)
4.6.1 磁芯参数与有关物理参数的关系	(137)
4.6.2 配方成分准确性对磁性能的影响	(139)
4.6.3 工艺条件对磁性能的影响	(141)
4.6.4 等导铁氧体与稳定化巨明伐铁氧体	(144)
§4.7 常用软磁铁氧体材料	(145)
4.7.1 MnZn 铁氧体材料	(146)
4.7.2 MnZn 材料制造工艺中的一些普遍问题	(149)
4.7.3 NiZn 铁氧体材料	(154)
4.7.4 MgZn 铁氧体材料	(159)
4.7.5 LiZn 铁氧体材料	(159)
§4.8 特殊性能软磁铁氧体材料	(162)
4.8.1 特高频软磁铁氧体材料	(162)
4.8.2 电波吸收材料	(166)
参考文献	(171)

第五章 旋磁铁氧体材料

§5.1 旋磁铁氧体材料的重要特性	(172)
§5.2 旋磁铁氧体材料的损耗	(174)
5.2.1 自旋波频谱	(174)
5.2.2 铁磁共振能量的弛豫过程	(175)
5.2.3 影响单晶铁氧体 ΔH 的因素	(176)
5.2.4 影响多晶铁氧体 ΔH 的因素	(177)
5.2.5 有效线宽 ΔH_{eff}	(179)
§5.3 高功率特性及提高临界磁场 h_c 的方法	(183)
5.3.1 垂直泵条件下的临界场 $h_c(H_0 \perp h)$	(184)
5.3.2 平行泵条件下的临界场 $h_c(\omega_k = \omega/2)$	(186)
5.3.3 提高临界磁场 h_c 的方法	(190)
§5.4 常用旋磁铁氧体材料	(192)
5.4.1 石榴石型旋磁铁氧体	(192)
5.4.2 尖晶石型旋磁铁氧体	(205)
§5.5 特殊性能旋磁铁氧体材料	(209)
5.5.1 锁式微波铁氧体器件用材料	(209)

5.5.2	毫米波旋磁铁氧体材料	(213)
5.5.3	单晶旋磁铁氧体材料	(215)
5.5.4	其他微波铁氧体概述	(216)
参考文献		(217)

第六章 永磁铁氧体材料

§6.1	永磁材料的特性要求与参数	(219)
6.1.1	退磁曲线、剩磁 B_r 与矫顽力 H_c	(219)
6.1.2	H_{cJ} 与 H_{cB} 的区别	(220)
6.1.3	最大磁能积 $(BH)_{max}$	(220)
6.1.4	永磁材料的稳定性	(222)
6.1.5	提高永磁铁氧体性能的途径	(223)
§6.2	常用永磁铁氧体材料	(224)
6.2.1	各向同性钡铁氧体	(224)
6.2.2	各向异性永磁铁氧体	(227)
6.2.3	复合永磁体	(230)
6.2.4	永磁铁氧体材料的温度特性	(231)
§6.3	永磁铁氧体材料的发展	(233)
6.3.1	钙镧永磁铁氧体材料	(233)
6.3.2	W型六角永磁铁氧体	(234)
6.3.3	“拓扑”反应制备各向异性永磁铁氧体	(236)
参考文献		(237)

第七章 其他铁氧体材料

§7.1	矩磁铁氧体材料	(238)
7.1.1	记忆磁芯的基本参数要求	(238)
7.1.2	影响矩形磁滞回线的因素	(240)
7.1.3	影响开关时间 t_s 的因素	(242)
7.1.4	常用矩磁铁氧体材料	(245)
§7.2	磁泡材料	(246)
7.2.1	磁泡形成的条件	(247)
7.2.2	磁泡材料的性能要求	(248)
7.2.3	磁泡材料	(250)
§7.3	磁光存储材料	(251)
7.3.1	磁光存储原理	(251)
7.3.2	磁光存储材料	(252)
§7.4	磁记录材料	(253)
7.4.1	磁记录材料的特性要求	(254)
7.4.2	磁头材料	(255)
7.4.3	磁记录介质材料	(255)

§7.5 磁伸缩材料	(257)
7.5.1 磁伸缩振子的工作原理及对材料的要求	(257)
7.5.2 铁氧体磁伸缩材料	(260)
§7.6 磁敏感材料(简述)	(260)
7.6.1 感温(热敏)铁氧体	(260)
7.6.2 感湿铁氧体	(260)
参考文献	(261)
附录 软磁$MnZn$、$NiZn$铁氧体的材料性能(摘自 Philips 1973年产品手册).....	... (262)

第一章 尖晶石 (Spine) 型铁氧体的晶体结构与基本特性

铁氧体 (Ferrite) 磁性 (即亚铁磁性) 是由于被氧离子所隔开的磁性金属离子间产生超交换相互作用, 从而使处于不同晶格位置上的磁性金属离子磁矩反向排列, 若两者的磁矩不相等, 则表现出强磁性。由此可知, 铁氧体的基本特性将与晶体结构、晶体化学 (离子键、共价键、晶体电场等) 及金属离子的分布密切相关。本章将对这些内容进行讨论。

§1.1 尖晶石型铁氧体的晶体结构

1.1.1 单位晶胞

尖晶石铁氧体的晶体结构是属于立方晶系 (氧离子为面心立方密堆积), 它与天然矿物尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的结构相同, 故得此名。尖晶石铁氧体的化学分子式可写为 $MeFe_2O_4$, 其中 Me 代表二价金属离子, 如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 等, 而铁为三价铁离子 Fe^{3+} , 它也可部分地被 Al^{3+} 或 Cr^{3+} 等取代。

尖晶石晶体结构的单位晶胞见图 1.1.1。图中所示的晶胞可分为 8 个小立方, 离子的分布在共边的小立方中是相同的, 在共面的小立方中则是不同的, 因此这 8 个小立方分为两种类型, 每种类型各 4 个。图中只画出两个不相同的小立方块中离子分布的情况。每个小立方内包含 4 个氧离子, 单位晶胞包含 $4 \times 8 = 32$ 个氧离子。金属离子半径较小, 它们镶嵌在密堆的氧离子间隙中, 间隙分为两类:

一类为间隙较大的八面体位置 (简称 B 位置), 它被六个氧离子所包围, 这六个氧离子的中心连线构成八面体; 另一类为间隙较小的四面体位置 (简称 A 位置), 它被四个氧离子所包围, 这四个氧离子的中心连线构成四面体, 见图 1.1.2。

在尖晶石结构的单位晶胞中, 这样的 A 位置共有 64 个, B 位置共有 32 个, 但只有部分特定位置上占有金属离子。

在两种不同类型的小立方中, 只有一种类型的小立方在其四个 B 位上占有金属离子, 因此单胞中共有 B 位金属离子 $4 \times 4 = 16$ 个。 A 位金属离子位于另一种类型的小立方中心, 即有 $1 \times 4 = 4$ 个; 此外, 在每个小立方的 8 个顶点上, 有一半占有 A 位金属离子, 由于每个顶点为 8 个小立方所共有, 这样单胞总共有 A 位金属离子为 $4 + \frac{4}{8} \times 8 = 8$ 个。总的说来, 每个晶胞有 8 个 A 位金属离子, 16 个 B 位金属离子, 32 个氧离子, 即相当于 8 个 AB_2O_4 分子式的离子数。

可见, 尖晶石晶胞中只有 8 个 A 位置, 16 个 B 位置被金属离子所占, 其余大部分的间隙

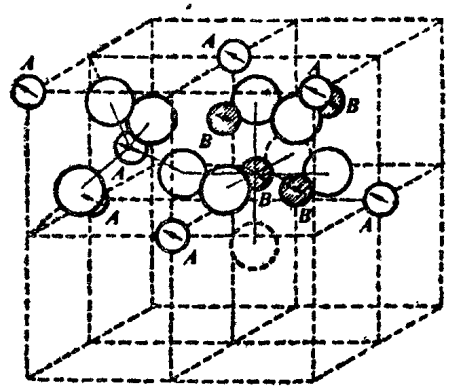


图 1.1.1 尖晶石晶胞的部分结构

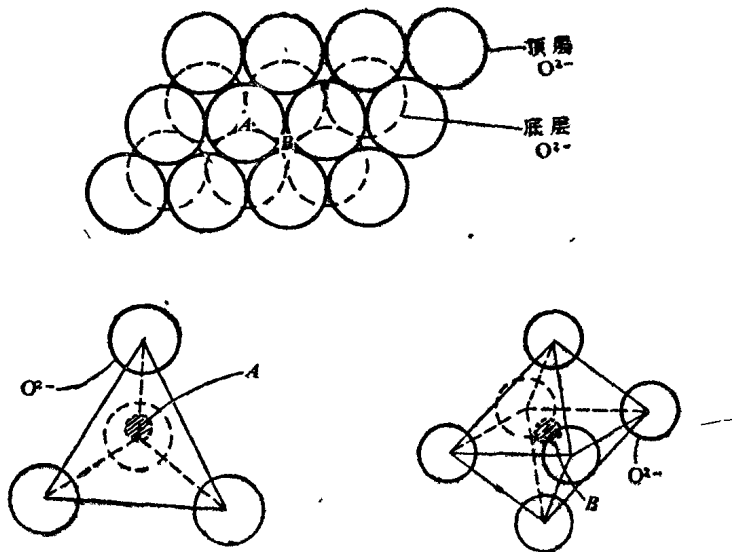


图 1.1.2 氧离子立方密堆积中的A、B位置

是空着的，这为金属离子的扩散及掺杂改性提供了有利的条件，但是也容易引起成分偏离正分。

1.1.2 点阵常数 a 及氧参数 u

已知尖晶石晶体结构是以氧离子为骨架进行最密堆积而成，并认为氧离子为刚体圆球，形成面心立方，这样各种尖晶石铁氧体的结构尺寸应该完全相同，但是在实际晶体中这些量是不同的。这是因为在理想的最密堆积情况下， A 位置与 B 位置具有一定大小， $r_A \approx 0.3 \text{ \AA}$ ， $r_B = 0.55 \text{ \AA}$ （当氧离子半径 $r_0 \approx 1.32 \text{ \AA}$ 时）。而进入 A 、 B 位置的金属离子半径一般在 $0.6 \text{ \AA} \sim 1 \text{ \AA}$ 之间。因此，实际的晶体尺寸要膨胀一些，为此引入点阵常数 a 及氧参数 u 的概念加以区别。

点阵常数 a ，又称为晶格常数，它是单位晶胞的棱边长，见图 1.1.3。根据氧离子堆积的几何关系可算出理想情况下的点阵常数 a 为：

$$a = 4r_0\sqrt{2} \approx 7.5 \text{ \AA} \quad (1.1.1)$$

式中 r_0 为氧离子半径，约为 1.32 \AA 。事实上，进入 A 、 B 位置的金属离子尺寸都较大，因而氧离子的堆积比密堆积要松些，上式的 a 值可看作为尖晶石铁氧体 a 值的最小值。实际上，其点阵常数的数值在 $8.0 \sim 8.9 \text{ \AA}$ 之间。例如下表所示：

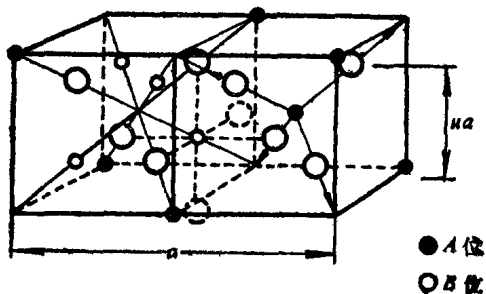


图 1.1.3 尖晶石晶胞的 a 及 u

MeFe ₂ O ₄ 中的Me	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
Me的半径(Å)	0.78	0.82	0.83	0.82	0.91
点阵常数(Å)	8.34	8.38	8.39	8.42	8.50

一般来说, a 值将随 Me 的半径的增大而增加, 但 Me 的半径不能过大, 否则尖晶石结构就不稳定。此外, 由于 Al^{3+} 的半径 (0.57 Å) 比 Fe^{3+} (0.67 Å) 小, 故 $MgAl_2O_4$ 的 a 比 $MgFe_2O_4$ 的小。又 S^{2-} (1.74 Å) 的半径比 O^{2-} (1.32 Å) 大, 因此硫化物尖晶石的 a 比氧化物尖晶石的 a 大。在生产实践中, 可根据点阵常数的变化来判断材料中是否有另相出现。

我们可由点阵常数 a 及分子量 M , 计算出尖晶石铁氧体的 X-射线密度 d_x :

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

其中 $N = 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ (阿佛加德罗常数)

氧参数 u 是描述氧离子真实位置的一个参数, 它定义为氧离子与子晶格中一个面的距离, 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 位置的间隙很小, 一般金属离子均容纳不下, 这样 A 位置必然扩大一些, 引起氧离子在晶格中的位置发生一定位移, 即实际上氧参数 u 比 $3/8$ 略大一些。

在氧离子位移比较小的情况下, 由图 1.1.3 根据几何关系可得 A 位置和 B 位置上可容纳金属离子的半径分别为:

$$\left. \begin{aligned} r_A &= \left(u - \frac{1}{4}\right)a\sqrt{3} - r_0 \\ r_B &= \left(\frac{5}{8} - u\right)a - r_0 \end{aligned} \right\} \quad (1.1.3)$$

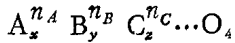
式中 r_0 为氧离子半径, a 为点阵常数。

由上式可见, 当氧参数 u 增加时, r_A 扩大, r_B 缩小, 两者逐渐趋近。 A 位置的扩大, 就是 A 位置近邻的 4 个氧离子均匀的向外 (图 1.1.3 中箭头所指的方向) 移动, 这样 A 位置仍保持为正四面体的中心, 即 A 位置仍为立方对称。但对 B 位置而言, 由于它近邻的 6 个氧离子并非都是向心移动, 因此当 $u \neq 0.375$ 时, B 位置便失去了立方对称。即使在理想的情况 ($u = 0.375$), 虽它近邻的 6 个氧离子为立方对称, 但对次近邻的 6 个 B 位置而言, 显然不是立方对称, 而对某一 $[111]$ 轴, 则可看作是 B 位置的 120° 旋转对称轴 (三重对称轴) 见图 1.1.4, 这点对材料的磁场热处理及感生单轴各向异性机理的讨论尤为重要。

1.1.3 离子置换的摩尔数比条件

已知尖晶石铁氧体单位晶胞中含有 8 个 $MeFe_2O_4$ 分子, 每个分子有 3 个金属离子, 为了与氧离子保持电中性, 金属离子价的总和必须为正 8 价。实际上实用的尖晶石铁氧体一般具有三种或三种以上的金属离子, 称为多元 (或复合) 铁氧体, 金属离子以怎样的原则组成多元

铁氧体呢？现设金属元素 A、B、C 等的离子价为 n_A 、 n_B 、 n_C 等，其一般分子式为：



则该多元铁氧体的摩尔数比条件为：

$$\left. \begin{aligned} x + y + z + \dots &= 3 \\ x(n_A) + y(n_B) + z(n_C) + \dots &= 8 \end{aligned} \right\} \quad (1.1.4)$$

掌握这一条件，对于正确判断尖晶石铁氧体的分子式及离子取代规律等均是很有用的。

但是也有例外的情况，如尖晶石铁氧体

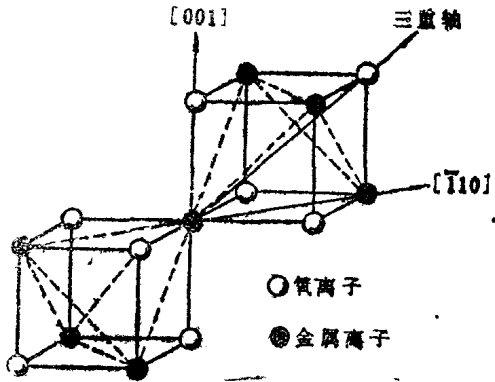
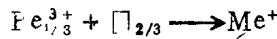
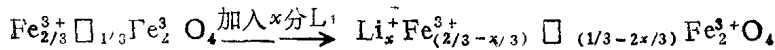


图 1.1.4 B 位置的 120° 旋转对称

γ - Fe_2O_3 ，可写成 $Fe_{1/3} \square_{2/3} O_4$ 或 $Fe^{3+}_{2/3} \square_{1/3} Fe_2^{3+} O_4$ ， \square 代表阳离子空位，这时离子的离子价仍为 8，而阳离子数却小于 3。这表示在尖晶石结构中，有一些本来应该为金属离子所占的位置是空着的。此外，铁氧体在高温烧结时若发生脱氧，淬火样品中将出现氧离子空位，这时金属离子数总和大于 3。这说明金属离子数的总和等于 3 的条件不一定要满足，但离子价总和等于 8 的条件却必须满足。这点可从 γ - Fe_2O_3 被一价金属离子 Li^+ 的取代来说明。一价金属氧化物 Li_2O 与 γ - Fe_2O_3 作用时，为保持电价平衡，必须满足以下规律：



这说明 $Me^+(Li)$ 只能取代 $1/3$ 分的 Fe^{3+} ，而剩余的 $2/3$ 分 Li^+ 则填充到阳离子空位中，这样电价才能保持平衡，其过程可用下式描述：



在极限情况下， $x = 0.5$ 时，即成为 $Li_{0.5} Fe_{2.5} O_4$ 。从以上分析可知，由 γ - Fe_2O_3 变化到 $Li_{0.5} Fe_{2.5} O_4$ 的全过程中，金属离子的总和是由 $2 \frac{2}{3}$ 趋于 3，而金属离子价的总和在任何阶段都等于 8。

在生产实践中，单元铁氧体的电磁性能往往不能满足要求，我们必须用各种不同的金属离子进行置换，以便生产出满足性能要求的多元铁氧体。这种置换有时是相当复杂的，如旋磁材料 Li 系铁氧体，当添加 Zn^{2+} 、 Ti^{4+} 时，便有 1 价的 Li^+ ，2 价的 Zn^{2+} ，3 价的 Fe^{3+} 和 4 价的 Ti^{4+} 。为了获得正确的正配方，一般需要根据置换前后离子数和离子价数不变的原则进行计算。现将各种离子价的金属离子应如何地进行置换列表如下。

表 1.1.1 金属离子进行置换的一般规律

置换金属离子	置换反应式	一般情况	极端情况	
			$x = 0$	$x = 1$

(续表)

Me ⁺	2Me ²⁺ → Me ⁺ + Fe ³⁺	Zn _{1-x} Li _{x/2} Fe _{2+x/2} O ₄	ZnFe ₂ O ₄	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄
Me ²⁺	Me ²⁺ → Me ²⁺	Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Me ³⁺	Fe ³⁺ → Me ³⁺	Ni ²⁺ Fe _{2-x} Al _x O ₄	NiFe ₂ O ₄	NiFeAlO ₄
	2Fe ³⁺ → Me ²⁺ + Me ⁴⁺	Ti _x Fe _{1+x} Fe _{2-2x} O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ TiO ₄
Me ⁴⁺	3Me ²⁺ → 2Me ⁺ + Me ⁴⁺	Li _{4x/3} Mg _{2-2x} Ti _{1+2x/3} O ₄	Mg ₂ TiO ₄	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄
	2Me ²⁺ → $\frac{4}{3}$ Me ⁺ + $\frac{2}{3}$ Me ⁴⁺		Fe ₂ TiO ₄	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄
Me ⁵⁺	3Fe ³⁺ → 2Me ²⁺ + Me ⁵⁺			
	2Fe ³⁺ → Me ⁺ + Me ⁵⁺			
Me ⁶⁺	Me ²⁺ + 2Fe ³⁺ → 2Me ⁺ + Me ⁶⁺		MeFe ₂ O ₄	Ag ₂ MeO ₄

§ 1.2 铁氧体晶体中的化学键

化学键一般分为离子键、共价键和金属键。使铁氧体晶体结合的化学键只包括离子键和价键。由于键能的不同，可影响离子分布、氧参数和晶格畸变等，因而也将影响材料的电磁参数 M_s , K , λ_s , θ_f 等。因此了解铁氧体中各种键的性质，对如何从本质上探讨各种铁氧体磁性有着重要的意义。

1.2.1 离子键

离子键通常是由电离能很小的金属原子和电子亲和能很大的非金属元素原子形成的，当二者相互接近时，前者失去最外层电子形成正离子，后者获得电子，成为满壳层负离子。正负离子之间由于库仑引力而互相吸引，但当它们充分接近时，离子电子云之间将产生排斥力，当两种力相互平衡时，便形成稳定的离子键。所以离子晶体是这两项能量平衡的结果。

1. 库仑引力引起的能量

相距为 r 的异号点电荷 q_1 、 q_2 间的库仑引力势能为：

$$V_{\text{库仑}} = -Me^2/4\pi\epsilon_0 r \quad (1.2.1)$$

M 为马德隆 (Madelung) 常数， ϵ_0 为真空介电常数。

2. 排斥能

当正负离子相当接近时，它们的电子云之间便产生排斥作用，此种排斥作用，在 r 相当

大时，可忽略不计，当 r 趋于平衡位置 r_0 时，则迅速地增加

$$V_{\text{排斥}} = B/r^n \quad (1.2.2)$$

B 与 n 为常数。所以总的势能为：

$$V = V_{\text{库仑}} + V_{\text{排斥}} = -Me^2/4\pi\epsilon_0 r + B/r^n$$

在平衡位置 r_0 时， V 处于最低点 V_0 。由 $dV/dr = 0$ 可求得 r_0 及 V_0 为：

$$\begin{aligned} r_0 &= (4\pi\epsilon_0 nB/Me^2)^{1/n-1} \\ V_0 &= -\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

在铁氧体中 $n \approx 10$ ，所以在铁氧体中讨论离子键时，只需近似考虑库仑吸引势能。

由固体物理可知，马德隆常数 M 与晶格离子排列状况和离子价数有关。 M 愈大， $V(r_0)$ 愈低，离子键愈强，晶体结构愈稳定。因此在铁氧体中，对离子键的分析，也就是对马德隆常数的分析与计算。

在尖晶石铁氧体(AB_2O_4)中，具有三种离子。其马德隆常数 M 可看作这三种离子马德隆常数的综合

$$V_{\text{库仑}} = -\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} (q_A M_{\text{四}} + 2q_B M_{\text{八}} + 8M_0) \quad (1.2.4)$$

式中 q_A 与 q_B 分别表示四面体和八面体位置上金属离子的平均价数。 $M_{\text{四}}$ 、 $M_{\text{八}}$ 和 M_0 分别表示四面体、八面体和氧离子位置的马德隆常数。 a 表示点阵常数。

马德隆常数 M 的计算结果如下式所示：

$$M = 1522u - 430.8 + (172.2 - 488.2u)q_A + 2.61q_A^2 \quad (1.2.5)$$

总的马德隆常数 M 是氧参数 u 和 q_A 的函数。在尖晶石铁氧体 (AB_2O_4) 中，由于 $q_A + 2q_B = 8$ ，因此式 (1.2.4) 中的 q_A 与 q_B 可用一个变量 q_A 表示。此外， $M_{\text{四}}$ 、 $M_{\text{八}}$ 及 M_0 与具体结构有关，虽然尖晶石铁氧体的结构均很相似，但由于氧参数 u 随不同铁氧体而稍有变化。因此 $M_{\text{四}}$ 、 $M_{\text{八}}$ 及 M_0 应随 u 值而变。所以尖晶石铁氧体的马德隆常数 M 仅是离子价数 q_A 和晶格离子排列状况 u 值的函数。式 (1.2.5) 的函数关系表示于图 1.4.1 中。

1.2.2 共价键

共价键是由电负性相差不大的原子间共用一对或几对电子所产生，这些电子对称为共用电子对。共用电子对较集中地分布在这两个原子的联线之间，相当于形成了所谓的电子桥。

根据量子力学的观点，共价键的形成是两个原子的电子云重叠的结果。而且，只有当形成共用电子对的两个价电子自旋反平行时，才会使得两核间的电子云密度最大，从而形成共价键；若电子自旋平行，则电子云相互排斥不能成键。显然，电子云重叠的程度愈大，共价键愈稳定。因此在形成共价键时，电子云总是尽可能地达到最大限度的重叠。

由于只有未成对的电子才能与自旋反平行的电子配成共价键，而且已配成键的电子，不能再与其他电子配对成键，因此，可配成的键是有限的，并由离子的电子结构决定。这一特点称为共价键的饱和性。

除 s 态电子云呈球形对称外，其余的 p 、 d 、 f 态电子云分布均具有一定的方向性。当形

成共价键时，电子云要达到最大限度的重叠，因此，共价键具有方向性。由计算可知， s 、 p 、 d 及 f 态的成键能力是逐渐增强的，分别为 1 、 $\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{5}$ 及 $\sqrt{7}$ 。

杂化键 对于能量相同(或能量相差不大)的轨道，电子云可以互相杂化。如果轨道杂化后的键能增加，结合能量有所降低，就可生成杂化键。

以 CH_4 为例： C 的基态为 $2s^2 2p^2$ ，即有未配对的 p 电子两个，可与 H 形成两个共价键。但由于 s 与 p 能级很近，如激发一个 s 电子至 p 轨道而生成 $2s^1 2p^3$ ，激发所需的能量只要 400kJ/mol ，而构成4个共价键可降低能量 820kJ/mol ，因此是有利的。照理，应形成一个 $s-s$ 键与三个 $s-p$ 键，但若杂化成每一个键均具有 s 电子和 p 电子成分的4个相同的 sp^3 杂化键，由于它的成键能力为2，比 s 及 p 态的成键能力均大，所以 CH_4 是以4个 sp^3 杂化键存在。

在铁氧体中，组成杂化键的共价电子均由 O^{2-} 供给，而金属离子提供接受电子对的空轨道，这种形式的杂化键称为共价配键。如 Zn^{2+} 离子，其外层电子为 $3d^{10}$ ， d 轨道全充满，无空的 d 轨道，只能由能量接近的 $4s$ 及 $4p$ 空轨道形成 sp^3 共价配键。

§ 1.3 晶体电场 (简称晶场)

在讨论离子键时，我们把晶体中正负离子当作点电荷来计算它们的静电库仑相互作用能，显然这是一种十分简单的处理方法。晶场也是一种静电场，但是它考虑了正离子的状态波函数的角度分布，把负离子当作点电荷，同时反映正离子的周围环境(配位体)对电子轨道的相互作用，这种相互作用显然与电子轨道形状、配位体及其对称性有密切关系。

为说明这一问题，设金属离子的电子云分布如图1.3.1。当不存在氧离子时，可能存在 a 或 b 两个状态，因 a 与 b 态具有相同的能量，我们说它们的能级是简并的，称为二重简并。但是当周围有四个氧离子对准 b 态时，由于静电斥力，使 b 态的能量高于 a 态的能量，此时 E_0 就

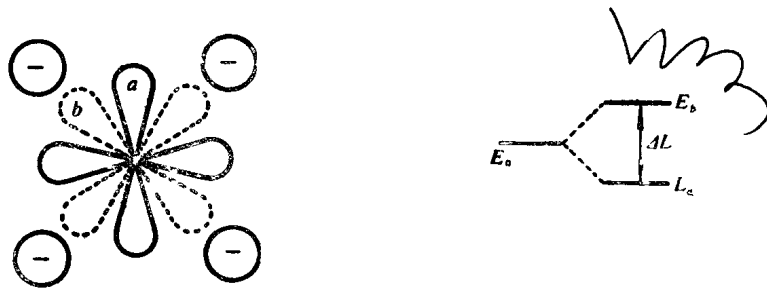


图 1.3.1 晶场引起能级分裂示意图

分裂成 E_a 和 E_b 两个能级，即简并态解除。由此可知，简并态解除的程度必然与电子轨道形状、晶场的大小及其对称性有关。晶场对称性愈差，简并化的解除愈彻底。

1.3.1 晶场对 $3d$ 轨道能级的分裂

在尖晶石铁氧体中，我们感兴趣的是八面体和四面体晶场对处于其中的 $3d$ 过渡族金属离子能级的影响。我们知道， $3d$ 电子轨道($n=3, l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$)具有五种可能的状态，即 $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{z^2}$ 。电子云分布见图1.3.2。在自由离子时，这五种状态具有相同的能量，称为五重简并态。当它们处于尖晶石结构的八面体位置中时，由于八