

周志刚等 编著

铁氧体磁性材料

科学出版社

73.175
352
12

7670/110

铁氧体磁性材料

周志刚等 编著

科学出版社

1981

401.175.1

7670/110

内 容 简 介

铁氧体磁性材料是近三十多年来迅速发展的一种非金属材料，广泛地应用于电讯、自动控制、远航操纵、电子计算技术等方面。本书介绍铁氧体磁性材料的基本理论、物理特性和生产工艺等，可供从事磁学、磁性材料、磁性器件、材料科学和工程方面工作的科技工作者及高等院校有关专业的师生参考。

铁氧体磁性材料

周志刚等 编著

*

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年2月第一版 开本：787×1092 1/32

1981年2月第一次印刷 印张：21 5/8

印数：0001—3,430 字数：495,000

统一书号：13031·1460

本社书号：2014·13—3

定价：3.30元

前 言

铁氧体是近三十多年来迅速发展起来的一种新型的非金属磁性材料。从它的电特性看来,属于半导体范畴,所以有的铁氧体也称为磁性半导体。

随着生产的发展,铁氧体不仅在电子工业部门应用日益广泛,例如已在通讯广播、自动控制、计算技术和仪器仪表等方面成为不可缺少的组成部分,而且在宇宙航行、卫星通讯、信息显示和污染处理等方面,也开辟了新的广阔的应用前景。铁氧体材料与器件的发展,往往和磁学、固体物理学、固体物理化学和无线电电子学等基础学科的发展有密切联系,它们相互促进,相互发展,不断开辟出新的应用领域。

根据目前在实际生产中的应用情况,铁氧体磁性材料可分为软磁铁氧体、硬磁铁氧体、旋磁铁氧体、矩磁铁氧体和压磁铁氧体等五种,它们又各有单晶、多晶和薄膜等形式。由于铁氧体磁性材料的新品种、新技术、新工艺和新器件不断出现,不断在国民经济各部门广泛应用,因此对我国实现农业、工业、国防和科学技术现代化,将发挥重要作用。

本书根据清华大学化工系非金属材料专业的讲义改写而成。在改写过程中对内容作了较大的修改、调整和补充。例如,对软磁铁氧体的物理基础、技术性能、微观结构和宏观性能的关系,工艺原理和生产控制方法等用了较大篇幅叙述,对软磁铁氧体材料的发展也加以扼要说明。另一方面,对旋磁、矩磁、硬磁和压磁等其他铁氧体材料,则只作一般介绍。本书采用常用的厘米·克·秒(CGS)单位制。为了便于读者使

用国际通用的米·千克·秒·安培(MKSA)单位制,书末附有
两种单位制中一些磁学量数值换算表,常用物理常数表和常
用计量单位换算表等,以供查对.本书可作高等院校磁学、元
件和器件等专业的教学参考书,也可供有关的科技工作者参
考。

在本书改写过程中,北京大学物理系磁学专业戴道生、褚
圣麟和廖绍彬等同志提出了很多宝贵意见,并对全书进行了
详细审校,廖绍彬同志还编写了本书第八章第六节.清华大
学化工系黄勇等同志,北京第三无线电器材厂池玉清、冯怀
涵、张药西和石德亮等同志参与了本书所依据的讲义的编写.
本书编写过程中,清华大学化工系非金属材料教研组不少同
志给予许多具体的帮助.此外,还得到了中国科学院物理研
究所以及北京、上海等地不少单位的支持和帮助,在此一并
表示感谢。

由于编者水平所限,一定会有不少错误和缺点,请广大读
者批评指正。

周 志 刚

一九七八年二月于清华园

• • •

目 录

前言	ix
第一章 铁氧体磁性材料概述	1
1.1. 磁性材料的特性和应用	1
1.1.1. 金属磁性材料	1
1.1.2. 非金属磁性材料	2
1.1.3. 铁氧体及其特性	5
1.1.4. 铁氧体磁性材料的分类和应用	7
1.2. 铁氧体的生产工艺	13
1.2.1. 干法生产和湿法生产	13
1.2.2. 原料和粉料	17
1.2.3. 造粒和成型	18
1.2.4. 烧结和热处理	22
1.2.5. 加工和检验	23
参考文献	24
第二章 铁氧体的晶体结构	27
2.1. 尖晶石型铁氧体的晶体结构	27
2.1.1. 尖晶石型铁氧体的晶体结构	27
2.1.2. 尖晶石型铁氧体的离子分布	30
2.1.3. 尖晶石型复合铁氧体的晶体结构	38
2.2. 磁铅石型铁氧体的晶体结构	41
2.2.1. 磁铅石型铁氧体的晶体结构	41
2.2.2. 磁铅石型复合铁氧体的晶体结构	44
2.3. 石榴石型铁氧体的晶体结构	47
2.3.1. 石榴石型铁氧体的晶体结构	47
2.3.2. 石榴石型复合铁氧体的晶体结构	50

参考文献	53
第三章 铁氧体磁性的物理基础	56
3.1. 物质的磁性	56
3.1.1. 磁体和磁现象	56
3.1.2. 磁性的来源	61
3.1.3. 物质的宏观磁性	72
3.2. 铁氧体磁性	82
3.2.1. 铁氧体磁性和超交换作用	82
3.2.2. 铁氧体磁性的温度稳定性	86
3.2.3. 铁氧体的分子饱和磁矩	89
3.3. 磁畴和磁性材料内部各种能量的物理作用	98
3.3.1. 磁畴和自发磁化	98
3.3.2. 材料内部的能量和物理作用	106
3.3.3. 原子间的交换作用和交换能	108
3.3.4. 晶体结构对电子运动的互相作用和磁晶各 向异性能	113
3.3.5. 晶格形变和磁致伸缩能、磁弹性能	126
3.3.6. 外磁场的直接作用和外磁场能、退磁能	134
3.3.7. 各种能量在磁畴的形成(自发磁化)过程中的关系	137
参考文献	141
第四章 铁氧体磁化的物理过程	144
4.1. 铁氧体的静态磁化	144
4.1.1. 磁化过程和磁畴的运动	145
4.1.2. 以磁畴转动为主的磁化过程	152
4.1.3. 以磁畴壁移动为主的磁化过程	157
4.1.4. 起始磁化率理论的几点讨论	162
4.1.5. 剩余磁化和磁畴的运动	164
4.1.6. 反磁化过程和磁畴的运动	168
4.2. 铁氧体的高频磁化和高功率铁磁共振	175
4.2.1. 旋磁性和铁磁共振	176

4.2.2. 影响铁磁共振的主要因素·····	185
4.2.3. 高功率铁磁共振效应和自旋波·····	188
参考文献·····	194
第五章 铁氧体软磁材料的微观结构和物理性能 ·····	196
5.1. 软磁铁氧体的应用特性和分类·····	196
5.1.1. 软磁铁氧体的主要性能要求·····	196
5.1.2. 软磁铁氧体的材料系列·····	204
5.2. 软磁铁氧体的微观结构·····	205
5.2.1. 软磁铁氧体的微观结构·····	206
5.2.2. 微观结构对物理性能的影响·····	211
5.2.3. 微观结构的分析方法·····	219
5.3. 影响软磁铁氧体物理特性的主要因素和改善途径·····	230
5.3.1. 影响起始磁导率 μ_i 的因素·····	230
5.3.2. 影响品质因素 Q 的因素·····	234
5.3.3. 影响温度系数 α_μ 的因素·····	243
5.3.4. 影响减落的因素·····	256
5.3.5. 影响电特性的因素·····	265
5.3.6. 起始磁导率和频率的关系·····	272
5.4. 软磁铁氧体的其他物理性能·····	279
5.4.1. 机械性能·····	279
5.4.2. 吸湿性·····	283
5.4.3. 热性能·····	284
参考文献·····	286
第六章 软磁铁氧体工艺原理 ·····	293
6.1. 软磁铁氧体的原料·····	293
6.1.1. 软磁铁氧体的原料·····	293
6.1.2. 原料的质量对软磁铁氧体性能的影响·····	294
6.2. 软磁铁氧体的配方·····	310
6.2.1. 软磁铁氧体配方的基本原理·····	310

6.2.2. 掺杂对铁氧体物理特性的影响	329
6.2.3. 配方设计的主要原则	343
6.3. 软磁铁氧体的成型	343
6.3.1. 干压成型	343
6.3.2. 其他成型	349
6.4. 软磁铁氧体的烧结	352
6.4.1. 烧结过程和固相反应	352
6.4.2. 烧结过程的化学变化	363
6.4.3. 烧结过程的物理变化	384
6.4.4. 烧结条件对磁性能的影响	396
6.4.5. 确定烧结制度的主要原则和生产控制方法	408
参考文献	410
第七章 铁氧体软磁材料的发展	417
7.1. 超高磁导率铁氧体及其他特殊软磁铁氧体的发展	417
7.1.1. 超高磁导率铁氧体	417
7.1.2. 低损耗、高稳定性铁氧体	422
7.1.3. 高频大磁场铁氧体(大功率铁氧体)	426
7.1.4. 甚高频铁氧体	429
7.1.5. 用共沉淀法制备的铁氧体	430
7.1.6. 感温铁氧体和感湿铁氧体	433
7.1.7. 铁氧体吸收材料	436
7.1.8. 铁氧体天线	439
7.1.9. 铁氧体薄膜电感器	440
7.1.10. 其他新工艺	442
7.2. 铁氧体磁记录材料	443
7.2.1. 记录磁头的工作原理和对材料的要求	443
7.2.2. 热压铁氧体材料	450
7.3. 单晶与薄膜铁氧体材料	471
7.3.1. 单晶铁氧体的生产方法	472

7.3.2. 薄膜铁氧体的制造方法	480
参考文献	481
第八章 铁氧体旋磁材料	489
8.1. 旋磁铁氧体材料的基本要求和分类	489
8.1.1. 铁氧体旋磁材料的基本要求	489
8.1.2. 铁氧体旋磁材料的分类	494
8.2. 铁氧体旋磁材料的工艺特点	495
8.2.1. 控制饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 的方法	495
8.2.2. 控制线宽 ΔH 的方法	496
8.2.3. 控制密度的方法	498
8.2.4. 提高电阻率的方法	500
8.3. 尖晶石型旋磁铁氧体材料	501
8.3.1. Mg 系旋磁铁氧体材料	501
8.3.2. Ni 系旋磁铁氧体材料	510
8.3.3. Li 系旋磁铁氧体材料	524
8.4. 石榴石型铁氧体旋磁材料	531
8.4.1. 钇铁石榴石 YIG 的旋磁特性	532
8.4.2. 钇铝石榴石 YAlIG 的旋磁特性	539
8.4.3. 钇钆石榴石 YGdIG 的旋磁特性	545
8.4.4. 钙钒系石榴石型旋磁材料	550
8.5. 磁铅石型铁氧体旋磁材料	562
8.5.1. M 型旋磁材料	563
8.5.2. W 型旋磁材料	565
8.6. 旋磁铁氧体材料发展中的几个问题	571
8.6.1. 低损耗问题	571
8.6.2. 高功率问题	580
8.6.3. 温度稳定性	585
参考文献	586
第九章 铁氧体矩磁材料	588

9.1. 磁芯存储器的记忆原理和对磁性的要求	589
9.1.1. 记忆信息的原理	589
9.1.2. 获得矩形磁滞迴线的主要原则	594
9.1.3. 开关时间 t_s 和开关系数 S_w	598
9.2. 铁氧体矩磁材料	602
9.2.1. 常温铁氧体矩磁材料	603
9.2.2. 宽温铁氧体矩磁材料	614
9.3. 铁氧体矩磁材料的发展	622
9.3.1. 磁芯材料	622
9.3.2. 磁泡材料	623
9.3.3. 磁光材料	626
参考文献	628
第十章 其他铁氧体材料	631
10.1. 铁氧体硬磁材料	631
10.1.1. 铁氧体硬磁材料的主要参数	631
10.1.2. 钡铁氧体的工艺特点	639
10.1.3. 各向异性(晶粒取向)钡铁氧体材料	641
10.1.4. 钡铁氧体的温度稳定性	646
10.2. 铁氧体磁致伸缩材料	648
10.2.1. 磁致伸缩振动元件的工作原理和铁氧体压磁材料的主要参数	649
10.2.2. Ni-Zn 磁致伸缩铁氧体材料的主要特点	654
10.3. 其他铁氧体材料	658
10.3.1. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	658
10.3.2. MnNiO_3 的磁特性	660
参考文献	661
常用符号对照表	662
附录 I 元素周期表及元素的磁化率、密度和熔点	664
附录 II 电磁单位换算常用常数及倍数表	670

附录 III	常用各种单位换算表	673
附录 IV	测温三角锥编号和热电偶的电动势的温 度对照表	675
附录 V	晶体的七个晶系和十四种空间点阵的主要 特征	677

第一章 铁氧体磁性材料概述

铁氧体是一种新型的非金属磁性材料。从二十世纪四十年代开始进行系统研究和生产以来，得到了极其迅速的发展和广泛的用途。

本章主要讨论铁氧体是什么？是怎样研制出来的？有些什么用途？为此，我们首先介绍金属磁性材料和非金属磁性材料的主要区别，并通过宏观的比较，说明铁氧体的特点和应用，最后扼要说明铁氧体磁性材料的生产工艺，以期对铁氧体有一个全面的了解。

1.1. 磁性材料的特性和应用^[1-10]

磁性材料可分为金属磁性材料和非金属磁性材料两大类。

1.1.1. 金属磁性材料

金属磁性材料的生产已经有很长的历史，这种材料在电力、电讯和自控等方面都得到了广泛的应用。纯铁(99.9% Fe)、硅铁合金(Si-Fe, 又称硅钢)和铁镍合金(Fe-Ni, 又称坡莫合金或巨姆合金)是这类材料的典型代表。

纯铁(又称工程纯铁)远在十九世纪前，就已经作为一种金属磁性材料在电工技术上得到应用。但由于纯铁的电阻率太小，涡流损失太大，至二十世纪初期就陆续被各种类型的铁磁合金所取代。硅铁合金的电阻率比纯铁高好几倍，是发电

机、电动机和一些大功率变压器最常用的一种磁性材料。铁镍合金具有比硅铁合金更为优越的高频磁特性，为金属磁性材料作为海底电缆、电视、精密仪表等的特种变压器以及录音、录象等记录磁头的高频方面的应用开辟了新的领域。

对于一般纯铁和硅铁合金来说，使用频率增大后在材料内部所产生的涡流将使能量显著损失，这样，就使它在高频方面的应用受到很大的限制。为了使硅钢等金属磁性材料用作高频变压器，一般都先轧成 0.05—0.1 毫米厚的薄片，然后叠合起来。这样做使工艺复杂，成本高昂，而且要消耗大量金属。三十年代后，基于高频无线电技术的迫切要求，非金属磁性材料开始得到了迅速的发展，目前它的应用早已不局限于高频范围了。

1.1.2. 非金属磁性材料

磁铁矿(主要成分是 Fe_3O_4) 是一种最简单的铁氧体，也是世界上最早得到应用的一种非金属磁性材料。

中国在很早的时候就发明了指南针。我国劳动人民在三千多年前已发现磁石的相互吸引和磁石吸铁的磁现象(古称“磁”字作“慈”，据说是取“磁石吸铁”有如“母之引子”之意*)。二千多年前，我国战国时代韩非子(公元前 280—233 年)《有度篇》已有用天然磁铁矿琢磨成“司南”(今指南针的前身)的记载** (见图 1.1)。指南针的发明标志着人类文明的一大进步。远在十一世纪末(约在 1099—1102 年之间)，我国便有了将指南针应用于航海的记述：“舟师识地理，夜则观星，昼

* 东汉高诱，《慈石注》：“石铁之母也，以有慈石，故能引其子。石之不慈者，亦不能引也”。

** “夫人臣侵其主也，如地形焉，即渐以往，使人主失端，东西易面，而不自知，故先王立司南，以端朝夕”。

则观日，阴晦则观指南针”^{*}，而西方关于磁针的记录则为时较晚^{**}。



图 1.1 我国古代的指南针——司南。^{***}

随着生产的发展,电磁感应现象的发现,电力和电讯工程的发展,高频无线电技术的出现,迫切要求提供一种具有很高电阻率的高效能非金属磁性材料。在重新研究磁铁矿及其他具有磁性的氧化物的基础上,终于研制出一种新的非金属磁性材料——铁氧体,为磁性材料在高频领域的应用开辟了广阔的前景。

国际上,早在二十世纪初期就已经合成铁氧体。在三十年代,法、日、德、荷兰等国相继对铁氧体进行了系统的研究,其中尤以荷兰的工作最有成效,研制出了各种性能优良的含锌铁氧体,确定了相应的工艺,并于1946年开始对铁氧体软磁材料进行工业生产。近十几年来,以日本和西德的发展最为迅速。目前,铁氧体已作为一种新型磁性材料而受到世界各国的重视,各种铁氧体磁性材料的年产量已以数十万

* 宋朱或,《萍洲可谈》(1119)

** 弓长重泰,《物理学史》(1934)

*** 东汉王充《论衡》司南复原图,根据王振铎,《中国考古学报》(1948)第3册。

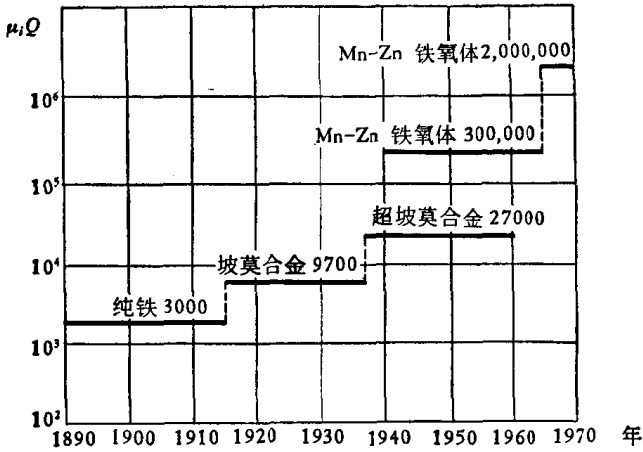


图1.2 近几十年来几种主要磁性材料的发展(μ_i 为起始磁导率, Q 为品质因素).

吨计。近几十年来,世界上几种主要磁性材料和高磁导率铁氧体的发展如图 1.2 和 1.3 所示。铁氧体磁性材料无论在高频或较低频领域都占有独特的地位。

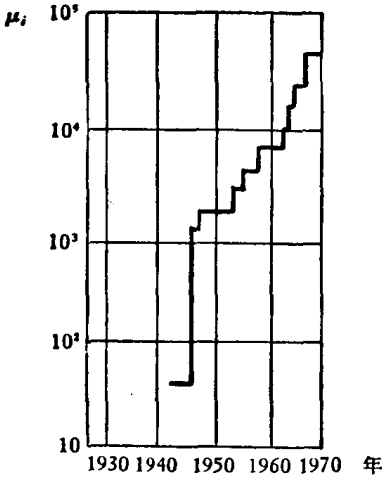


图 1.3 近几十年高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的发展情况(μ_i 为起始磁导率).

我国是世界上最早发现磁现象及应用磁性材料的国家^[5]。但是,在解放前,由于反动派的黑暗统治,磁性材料的生产没有得到应有的发展,处于一个相当落后的状态。

解放后,在党的领导下,迅速改变了我国一穷二白的面貌。随着工农业生产和科学技术的发展,磁性材料开始有了广泛的发展和应用。我国在 1956 年前后开始铁氧体

的工业生产后,在各方面都得到了极其迅速的发展,为电子工业提供了各种高效能、低损耗的铁氧体磁性材料。目前铁氧体已在通讯广播、计算技术、自动控制、雷达导航、宇宙航行、卫星通讯、仪表量测、印刷显示、污染处理、医学生物、高速运输等各方面都得到了广泛的应用^[7,51-56]。

我国铁氧体的研究和生产虽然起步较晚,但近年来的发展速度是比较快的。可以预期,在不远的将来,一定会取得更大的进展。

1.1.3. 铁氧体及其特性

铁氧体是由铁和其他一种或多种金属组成的复合氧化物。例如,尖晶石型铁氧体的化学分子式为 MeFe_2O_4 或 $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 其中 Me 是指离子半径与二价铁离子 Fe^{2+} 相近的二价金属离子(如 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 等)或平均化学价为二价的多种金属离子组(如 $\text{Li}_0^+, \text{Fe}_0^{3+}$)。随着替代金属的不同,可以组成各种不同类型的铁氧体。如以 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} 所组成的复合氧化物 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (MnFe_2O_4) 称为锰铁氧体,以 Zn^{2+} 替代 Fe^{2+} 所组成的复合氧化物 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ZnFe_2O_4) 称为锌铁氧体。 MnFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 都是由一种金属离子替代而成的铁氧体,有时亦称为单组分铁氧体。为了满足不同磁特性需要,由两种或两种以上的金属离子替代而成的铁氧体称为双组分铁氧体或多组分铁氧体。如常用的锰锌铁氧体 ($\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$) 和镍锌铁氧体 ($\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$) 就是双组分铁氧体,而锰镁锌铁氧体 ($\text{Mn-Mg-ZnFe}_2\text{O}_4$) 则是一种多组分的铁氧体。

铁氧体也可以理解为一种具有铁磁性的金属氧化物,目前已经出现一些不含铁离子但却具有磁性的金属氧化物和硫属化合物。如氧化镍 (NiO)、氧化镧 (EuO), 稀土硫属化合