

鉄氧体磁性材料

成都電訊工程學院選編

北京科學教育編輯室

1962年6月

72075

鉄 氧 体 磁 性 材 料

成都電訊工程學院選編

北京科學教育出版社出版

102336

緒 論

磁性材料是无綫电元件、器件中不可缺少的主要材料之一，它的发展历史已經很悠久了，但自1946年起，一种新的磁性材料——鉄氧体磁性材料正式开始在无綫电領域中应用，由于它在高频領域中应用时，显示出突出的优点，因此鉄氧体材料即普遍引起重視。尤其在1952年，鉄氧体材料相繼在微波領域及电子計算技术領域中获得应用以后，由于它的旋磁及矩磁特性，可以制成許多性能特殊的器件。这样，使磁性材料的发展与应用进入了新的阶段，同时也促进了无綫电电子学的进一步发展，反过来也促进了鉄氧体材料的理論与制造工艺的进一步研究。經過近几年来各方面的研究及不断发展，鉄氧体材料已經成为一門独立的科学。世界上各个科学先进的国家，每年均有鉄氧体的專門會議召开，每年发表的專門文献也很多，因此鉄氧体是一門新兴的尖端科学，而且正在迅速不断的发展中。同样在我国由于党和政府的重視与关怀，在这一新兴的科学中也已建立了不少基地，并且在高等学校中也設置了有关鉄氧体的专业。因此我国在鉄氧体的科学領域中，一支科学技术队伍正在迅速不断地成長，而且已經取得了不少的成就。

根据目前应用情况而言，鉄氧体材料可分为五类：作为磁芯用的軟磁性材料；作为产生恆稳磁场用的硬磁性材料；作为微波方面应用的旋磁性材料；作为記憶与控制用的矩磁性材料及作为机电换能用的磁伸縮材料。

根据鉄氧体材料的結晶結構来分，可以分为三类：尖晶石；石榴石及磁鉛石鉄氧体材料。

本講义中共分八章，在第一、二、三章中分別討論了鉄氧体的結晶結構，鉄磁諧振特性与損耗等基础理論問題，第四章开始分別对各种鉄氧体材料的特性与制造进行了討論，第八章討論了鉄氧体材料的制造工艺。

学习鉄氧体材料所涉及的知識范围是很广的，它特別与鉄磁理論、固体理論、物理化学等方面的知識有密切关系。本講义是根据同学们已經学完这些有关課程后，学习本課而編写的，因此有关超交換力的来源，結晶过程，鉄磁諧振，磁化時間等方面的理論基础均不作討論或为了保証本講义的完整性及帮助同学们复习而作适当的叙述。

鉄氧体材料虽然发展很快，但尚缺少比較系統而完整的書籍。这本講义是根据我們兩年來开出鉄氧体材料課程的講稿，經過修改与补充所編成。其內容主要是参考中外杂志上发表的有关論文，經系統汇编而写成，适合于磁性材料与器件专业，作为学习鉄氧体材料課程的講义。但由于手头文献資料不全，加上時間緊迫，以及我們水平有限，在講义中必然存在着不少的錯誤与不妥之处，希望讀者提出指正，以便下次修改。

目 录

緒 論

第一章 鉄氧体材料的結晶結構与飽和磁矩

§ 1—1	概述	1
§ 1—2	鉄氧体材料的結晶結構	1
§ 1—3	尖晶石固溶体的特性	6
§ 1—4	金屬离子在尖晶石結構中的位置	9
§ 1—5	尖晶石鉄氧体的飽和磁矩	13
§ 1—6	其他結晶結構鉄氧体材料的飽和磁矩	16

第二章 鉄氧体材料的鉄磁諧振及其有关特性

§ 2—1	鉄磁諧振概述	21
§ 2—2	自然諧振	29
§ 2—3	單晶鉄氧体的鉄磁諧振頻率	33
§ 2—4	高功率鉄磁諧振特性	39
§ 2—5	鉄氧体鉄磁諧振寬度的来源	46
§ 2—6	非均匀进动的鉄磁諧振特性	53

第三章 軟磁性鉄氧体材料的各种損耗

§ 3—1	磁滯損耗、渦流損耗与后效損耗	57
§ 3—2	鉄氧体材料的后效損耗——电子扩散后效損耗	61
§ 3—3	畴壁諧振損耗	65
§ 3—4	量綱諧振損耗	67
§ 3—5	鉄氧体材料的損耗分析	71

第四章 軟磁性鉄氧体材料

§ 4—1	概述	76
§ 4—2	影响軟磁性鉄氧体材料特性的各种因素	80
§ 4—3	錳鋅鉄氧体成分与制造工艺	89
§ 4—4	鎳鋅軟磁性鉄氧体材料	95
§ 4—5	其他尖晶石軟磁性鉄氧体材料	100

§ 4—6	杂质对软磁性铁氧体材料特性的影响	102
§ 4—7	低温系数软磁性铁氧体材料	106
§ 4—8	六角形结晶结构的特高频软磁性铁氧体	110
§ 4—9	软磁性铁氧体材料特性的测试	118

第五章 旋磁性铁氧体材料

§ 5—1	概述	127
§ 5—2	铁氧体材料的导电性质及提高电阻系数的方法	129
§ 5—3	降低 ΔH 的方法	135
§ 5—4	尖晶石结构旋磁性铁氧体材料	141
§ 5—5	石榴石结构旋磁性铁氧体材料	147
§ 5—6	单晶旋磁性铁氧体材料	152
§ 5—7	高功率旋磁性材料的特性	159
§ 5—8	旋磁材料特性的测试	163

第六章 矩磁性铁氧体材料

§ 6—1	概述	166
§ 6—2	矩形磁滞回线的来源	168
§ 6—3	影响磁化时间的因素	170
§ 6—4	镁锰矩磁性铁氧体材料的特性与制造	174
§ 6—5	快速与高重复频率记忆元件	183
§ 6—6	矩磁元件的测试	185

第七章 其他铁氧体材料

§ 7—1	硬磁性铁氧体材料	189
§ 7—2	磁致伸缩铁氧体材料	199
§ 7—3	其他铁氧体材料	209

第八章 铁氧体材料的制造工艺

§ 8—1	概述	211
§ 8—2	铁氧体粉料与坯料的制造	213
§ 8—3	铁氧体零件的成型	222
§ 8—4	铁氧体压制成型的模具	228
§ 8—5	铁氧体材料的烧结工艺	232
§ 8—6	铁氧体样品的机械加工	241
§ 8—7	铁氧体材料的化学工艺	243

参考文献

第一章 鉄氧体材料的結晶 結構与飽和磁矩

§ 1.1 概 述

从化学上的定义来看，鉄氧体材料是指具有鉄离子、氧离子及其他金屬离子所組成的氧化物。从导电性質及电阻系数值的范围来看，它是一种陶瓷性質的半导体，它的結晶結構可以具有各种不同形式。从上面的定义看来，鉄氧体材料并不一定具有鉄磁性。而实际上，我們所討論的鉄氧体是指那些具有鉄磁性的材料。此外，目前已出現一些具有实用意义的氧化物，它并不具有鉄离子，但具有鉄磁性，例如： NiMnO_3 与 CoMnO_3 ，由于这类材料，具有某些特殊性能，很可能得到实际应用与发展，而且可以估計新材料更將不断出現。当然这些材料，也应该屬於我們研究的范围，因此，有些場合采用了“磁性半导体”的名字。

如果我們將鉄氧体的定义从无綫电应用上来看，也可以理解为具有鉄磁性的氧化物。本課程的討論范围，即以此为基础。

关于鉄氧体材料的鉄磁性来源，我們已經知道，不是由于相鄰磁性原子間直接的电子交換力所形成，因为两个磁性原子間的距离很远并且中間夾有氧离子，事实上形成鉄磁性的作用力，就是由于氧离子（硫离子也能具有这种作用）的存在而形成。这种类型的交換力，我們称为超交換力。由于超交換力的作用，使氧离子兩旁磁性离子的磁矩相反排列，許多金屬氧化物的反鉄磁性，即是由此而来。如果反向排列的磁矩不相等，有剩余磁矩表現出来，那末，这种磁性称为亞鉄磁性，或鉄氧体磁性。由于鉄氧体材料中氧离子与磁性离子之間的相对位置很多，彼此間均有或多或少的超交換力存在。根据安徒生經驗法則，氧离子与金屬离子間距离較近，而且磁性离子与氧离子間的夾角成 180° 左右时，超交換力最强。磁性离子的排列方向，主要根据这最强交換力的作用，因此鉄氧体材料的磁性能，非但与結晶結構有关，而且与磁性离子在結晶結構中的分布情况有关。改变鉄氧体中磁性离子或非磁性离子的成分，可以改变磁性离子在結晶結構中的分布。此外燒結等工艺条件，也对磁性离子的分布有影响。因此为了掌握鉄氧体材料的基本特性，必需了解各种鉄氧体的結晶結構；金屬离子在結晶結構中的分布情况；以及如何能改变它們的分布情况。

本章中主要討論上述內容，并根据磁性离子的分布情况来討論鉄氧体材料的主要特性及飽和磁矩的变化規律。

此外，磁結晶各向異性，居里溫度等也与結晶結構和离子分布有密切关系。我們將在以后各章內，結合具体材料，一起討論。

§ 1.2 鉄氧体材料的結晶結構

到目前为止，已經广泛应用的鉄氧体材料，由結晶結構来分，只有三类：

(i) 尖晶石結構

(ii) 磁鉛石結構

(iii) 柘榴石結構

尖晶石結構的鐵氧體應用最廣，發展也最成熟，因此在本節中討論較多。

此外尚有 NiMnO_3 及 CoMnO_3 等的結晶結構是屬於鈣鈦石型的(CaTiO_3)，但由於尚未得到實際應用，因此不在這裡專門討論，待以後討論到這些材料的特性時，一起敘述它的結晶結構。

(I) 尖晶石的結晶結構

尖晶石鐵氧體的結晶結構是屬於立方形的，與尖晶石(MgAl_2O_4)的結晶結構相同，故由此定名。尖晶石的分子式可寫成 AB_2O_4 ，其中A與B表示金屬離子，例如 Fe^{+++} 、 Al^{+++} 、 Mn^{++} 、 Ni^{++} 、 Cu^{++} 、 Fe^{++} 等。

關於尖晶石的結晶結構，表示在圖1.2.1 (a) (6) 中

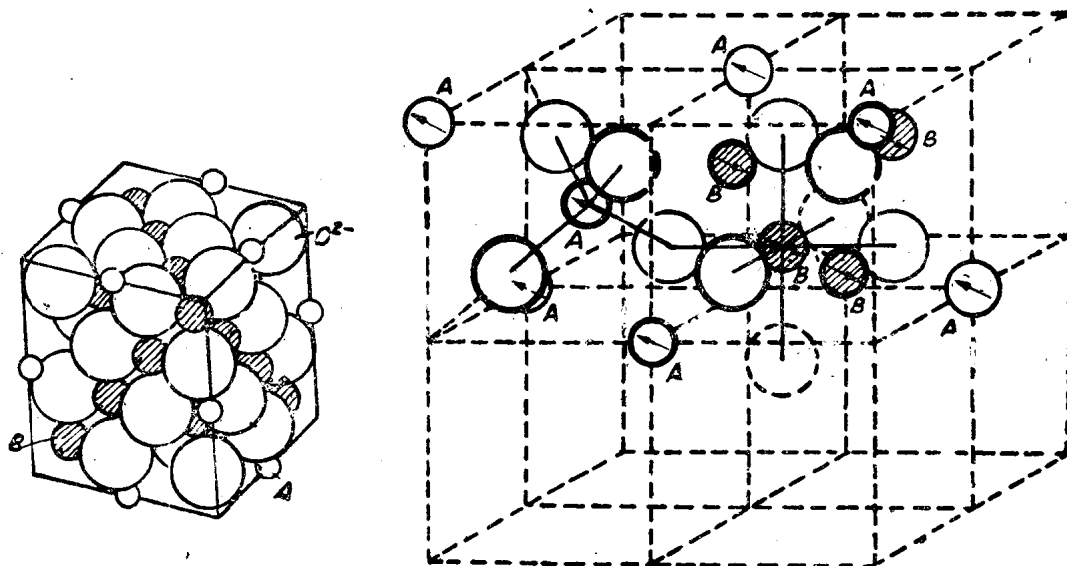


圖1.2.1 尖晶石鐵氧體的結晶結構

上圖中所示的單位晶胞包括8個分子式，由(6)圖可見，大立方共包括8個小立方，每兩個共面的小立方是屬於不同類型結構的，每兩個共邊的小立方是屬於同類型結構的。因此這8個小立方分為兩種類型，每種各4個。每個小立方內包括4個氧離子，約位於體對角綫中點與頂點的中心。故整個大立方包括 $8 \times 4 = 32$ 個氧離子，金屬離子是夾在密堆的空隙間。如圖(a)，這種空隙可分為兩類；第一類一般空隙較大，被6個氧離子所包圍着的，稱為B位置。它是八面體的中心位置，見圖(6)。另一類一般空隙較小，被4個氧離子包圍着，稱為A位置，是四面體的中心。在一個大立方單位晶胞中，共有這樣的A、B位置很多。A位置(四面體位置)共有64個，而B位置(八面體位置)共有32個，但在尖晶石結晶結構中，很多A、B位置是空着的。

在兩種不同類型的小立方中，只有一種類型的小立方中的B位置上具有金屬離子，它們也位於體對角綫中點與頂點的中心，並位於氧離子的對面，如圖(6)。因此共有B金屬離

子为 $4 \times 4 = 16$ 个。A 金属离子位于另一种类型小立方的中心。即 $1 \times 4 = 4$ 个。此外在各个小立方的 8 个顶点上，有一半具有 A 金属离子（氧离子的对面顶点），并由于每个顶为 8 个小立方所共用，即共有 A 金属离子 $4 + 4 \times 8/8 = 8$ 个。总的说来，每个大立方具有 8 个 A 金属离子，16 个 B 金属离子，32 个氧离子，即相当 8 个 AB_2O_4 分子式的离子数。

尖晶石铁氧体的点阵常数，一般均在 $8.4 \text{ \AA}$ 左右。这是因为尖晶石铁氧体的结晶结构主要由离子半径较大的 O^{2-} 离子 ($1.32 \text{ \AA}$) 所决定。但金属离子的尺寸，对点阵常数也有影响。例如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的离子半径分别为 $0.78 \text{ \AA}$ 、 $0.82 \text{ \AA}$ 、 $0.83 \text{ \AA}$ 及 $0.91 \text{ \AA}$ ，而 $NiFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 与 $MnFe_2O_4$ 的点阵常数，分别为 $8.34 \text{ \AA}$ 、 $8.38 \text{ \AA}$ 、 $8.39 \text{ \AA}$ 及 $8.50 \text{ \AA}$ 。即随着金属离子半径的增加，点阵常数也相应增加。

此外，由于 Al^{3+} 的半径比 Fe^{3+} 小，故 $MgAl_2O_4$ 等的点阵常数也比 $MgFe_2O_4$ 小。同理， $MgCr_2O_4$ 的点阵常数也较小。而 Mg_2TiO_4 的点阵常数则较大。其他尖晶石硫化物由于 S^{2-} 的半径为 $1.74 \text{ \AA}$ ，故点阵常数均比尖晶石氧化物大。

在尖晶石结晶结构中，氧离子的位置，并不一定位于子晶格的对角线之 $3/4$ 处，（如以点阵常数为单位，则 O^{2-} 的坐标为 $3/8$ ，即 0.375 ），我们以坐标值 u 来表示氧离子的位置， u 称为氧参数，由于氧离子位置的变化，即 u 值的变化，A、B 位置的大小，也随着改变，而且不一定 A 位置小于 B 位置。 u 值大小或 A、B 位置空间的大小是与 A、B 位置上金属离子半径的大小及含电荷的多少有关。这些问题，将在下一节中讨论。

(II) 磁铅石的结晶结构:

磁铅石晶体是指具有与天然磁铅石 $Pb(Fe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5})O_{19}$ 相似结晶结构的一类晶体。

磁铅石型铁氧体中最基本的一类是 $BaFe_{12}O_{19}$ （钡铁氧体）。它是一种硬磁性材料，与它同类的有 $PbFe_{12}O_{19}$ 、 $SrFe_{12}O_{19}$ 等铁氧体。这一类型我们均称为 M 型。此外，尚有结晶结构稍有不同的 W、X、Y、Z 型。这些类型的材料，发现较晚（1957 年）。它们可作为特高频用的软磁性材料（应用在几百兆赫的频段），其特性将在以后再讨论。本节内只讨论这些晶体的结晶结构。它们的结晶结构，均是六角晶系。现将磁铅石型铁氧体的分子式及其它参数，分列于下表中。

表 1.2.1 各种磁铅石型结构铁氧体的结晶参数

符号	分子式	空间群	单晶包组成	c 轴 ° Å	氧离子密 集层数 n	c/n ° Å	u ° Å
M	$BaFe_{12}^{III}O_{19}$	P_{63}/mmc	$(B_1S_4)_2$	23.2	10	2.32	5.9
W	$BaMe_2^{II}Fe_{16}^{III}O_{27}$	P_{63}/mmc	$(B_1S_8)_2$	32.8	14	2.35	5.9
X	$Ba_2Me_2^{II}Fe_{28}^{III}O_{46}$	R_3m	$(B_1S_4B_1S_8)_3$	84.1	36	2.34	5.9
Y	$Ba_2Me_2^{II}Fe_{12}^{III}O_{22}$	R_3m	$(B_2S_4)_3$	43.6	18	2.42	5.9
Z	$Ba_3Me_2^{II}Fe_{24}^{III}O_{41}$	P_{63}/mmc	$(B_2S_4B_1S_4)_2$	52.3	22	2.38	5.9

我們先来看一下， $BaFe_{12}O_{19}$ 的結晶結構，它表示于图1.2.2中。每一个單位晶胞包括二个分子式。如图所示，在Z軸（C軸，六角晶軸方向）方向上可分成几个层与块，具有Ba离子的层，我們以符号B来表示，在B层中包括一个 Ba^{++} 离子，三个 O^{--} 离子与三个 Fe^{+++} 离子。二个B层中間有一个块，其中氧离子密集堆积，与尖晶石中情形相似（以 $[111]$ 方向平行于C軸），称它为尖晶石块。每个尖晶石块中，包括4个氧离子密集层，称为S层，每层中又包括4个氧离子。同时在尖晶石块內， O^{--} 离子密集的罅隙中，存在着9个 Fe^{+++} 离子。每个單位晶胞中，包括2个B层及8个S层。可写成 $(B_1S_4)_2$ ，故一个晶胞中，共有38个氧离子，2个Ba离子与24个 Fe^{+++} 离子。其中在每个尖晶石块中，有9个 Fe^{+++} ，分占7个B位置 and 2个A位置。B层中有3个 Fe^{+++} ，其中2个 Fe^{+++} 占据八面体位置，而另一个 Fe^{+++} 占据由5个 O^{--} 离子所構成的六面体位置。由于交换力的作用，并根据安徒生法則，可知它們的排列情况如图1.2.2所示。因此，每一个單位晶胞，包括16个同向排列的 Fe^{+++} 及8个反向排列的 Fe^{+++} ，故有 $(16-8) \times 5 = 40$ 个波尔磁子的磁矩。

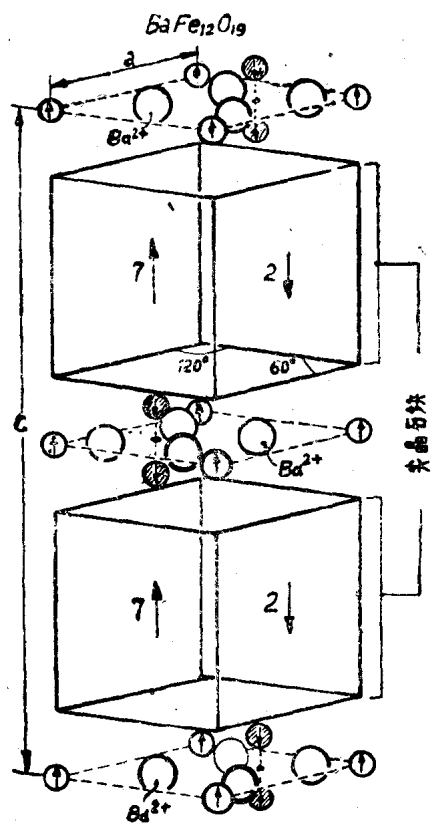


图1.2.2 $BaFe_{12}O_{19}$ 的結晶結構

各种磁鉛石在結構中的离子分布更具体的情况表示在图1.2.3中。

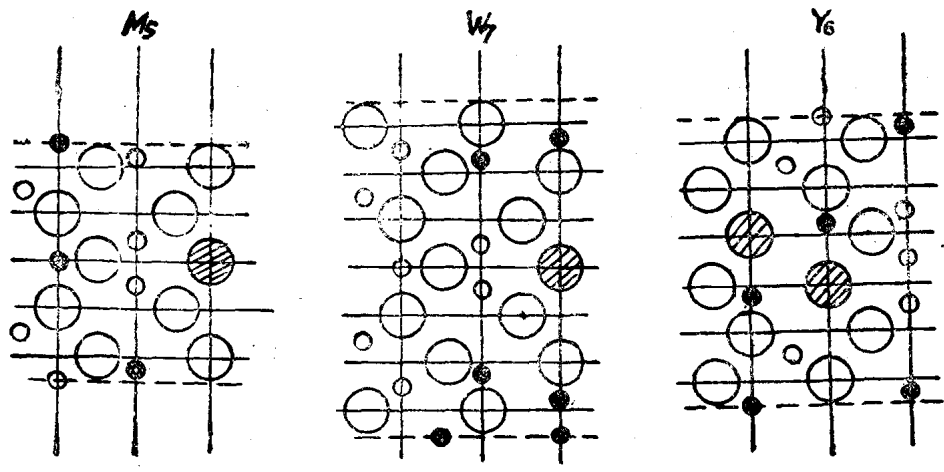


图1.2.3 磁鉛石結構的对称面截面图

W型的結構与M型相差不多。其差別是，尖晶石块由6个氧离子层組成，因此在上表中写成 $(B_1S_6)_2$ 。X型的結構为 $(B_1S_4B_1S_6)_3$ ，即一个B层以下，接上由4层氧离子层的尖晶石块，随后又是一个B层，再接上有六层氧离子层的尖晶石块。这样重复三次，組成一單位晶胞。

Y及Z型的結構，均已表示在上表中。

由此可知，M、W、X、Y、Z等的結晶結構，只是在于氧离子层的堆积重复次数及Ba离子层的出現間隔有所不同，因此很容易形成堆积差錯，引起晶格不完整，或多相同时存在。

(Ⅲ) 柘榴石的結晶結構

柘榴石結晶結構是与天然柘榴石 $(\text{FeMn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 属于同一类型的。它也是立方形結晶結構。根据柘榴石中所含阳离子化学价的不同，可分为3—3柘榴石与2—4柘榴石。目前已制成的具有稀土金属离子的柘榴石铁氧体，均为3—3柘榴石类型。它的分子式为 $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其中Me表示稀土金属离子，目前已制成的有下列几种：

表1.2.2. 稀 土 金 属 离 子 半 径

离 子	Y ⁺⁺⁺	Sm ⁺⁺⁺	Eu ⁺⁺⁺	Gd ⁺⁺⁺	Tb ⁺⁺⁺	Dy ⁺⁺⁺
离子半径(Å)	1.06	1.13	1.13	1.11	1.09	1.07
离 子	Ho ⁺⁺⁺	Er ⁺⁺⁺	Tu ⁺⁺⁺	Yb ⁺⁺⁺	Lu ⁺⁺⁺	
离子半径(Å)	1.05	1.04	1.04	1.00	0.99	

由上表可知，离子的半径均約在1.00 Å→1.10 Å範圍內，柘榴石铁氧体的結晶結構表示在图1.2.4中。

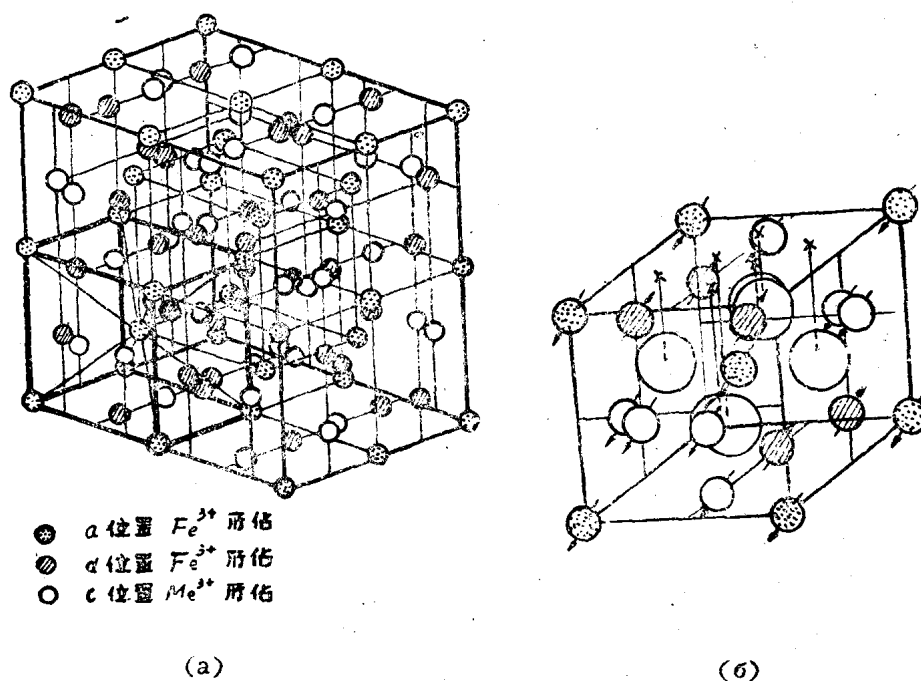


图1.2.4 柘榴石的結晶結構

由图1.2.4可知，每一个單位晶胞包括8个子晶格子，由4个分子式組成。因此每一个子晶格子包括12个氧离子，图(1.2.4b中只画出围在子晶格中心a位置的6个氧离子)，此外尚有三种金属离子的位置：

(1) 位于6个氧离子中间的八面体位置,称为a位置。每个子晶格子的顶点均有一个,(但为8个子晶格合用),子晶格的中心也有一个,故每一子晶格有2个a位置。即每一单位晶胞有16个a位置,它被 Fe^{+++} 离子所占据。

(2) 位于4个氧离子中间四面体位置,称为d位置。每个子晶格子的面上偏边位置均有一个。(但为2个子晶格合用),故每个子晶格有3个,即每一单位晶胞有24个d位置,它也是被 Fe^{+++} 离子所占据。

(3) 位于8个氧离子中间的12面体位置,称为C位置。在图1.2.3中用空心圈符号表示,它是位于每个子晶格子的面上,且与d位置的离子对称,故每单位晶胞中,也具有24个C位置。它被 Me^{+++} 离子所占据。

Y—Fe石榴石($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$)是石榴石铁氧体中重要的一种。我们将Y—Fe石榴石结晶结构中, Y^{+++} , Fe^{+++} 与氧离子之间的距离及夹角叙列于下,其他石榴石由于点阵常数很接近,因此数据相差不多。

$\text{Fe}^{+++}(\text{a}) - \text{O}^{--}$ 的距离为 $2.00 \text{ \AA}$

$\text{Fe}^{+++}(\text{d}) - \text{O}^{--}$ 的距离为 $1.88 \text{ \AA}$

$\text{Y}^{+++} - \text{O}^{--}$ 的距离有二种:其中与4个 O^{--} 的距离为 $2.37 \text{ \AA}$,与另4个的距离为 $2.43 \text{ \AA}$ 。

它们之间的角度关系如下:

$\text{Fe}^{+++}(\text{a}) - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}(\text{d})$ 夹角为: 126.6°

$\text{Fe}^{+++}(\text{a}) - \text{O}^{--} - \text{Y}^{+++}(\text{c})(2.43 \text{ \AA})$, 夹角为: 102.8°

$\text{Fe}^{+++}(\text{a}) - \text{O}^{--} - \text{Y}^{+++}(\text{c})(2.37 \text{ \AA})$ 夹角为: 104.7°

$\text{Fe}^{+++}(\text{d}) - \text{O}^{--} - \text{Y}^{+++}(\text{c})(2.43 \text{ \AA})$ 角为: 122.2°

$\text{Fe}^{+++}(\text{d}) - \text{O}^{--} - \text{Y}^{+++}(\text{c})(2.37 \text{ \AA})$ 夹角为: 92.2°

$\text{Y}^{+++}(\text{c}) - \text{O}^{--} - \text{Y}^{+++}(\text{c})$ 夹角为: 104.7°

由以上的距离及角度,并根据超交换力的安徒生经验法则,可以知道最大的交换力应存在于 $\text{Fe}^{+++}(\text{a}) - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}(\text{d})$,其夹角为 126.6° ,由于 Y^{+++} 的自旋磁矩等于零,而24个d位置上的 Fe^{+++} 磁矩又与16个a位置上的 Fe^{+++} 磁矩相反排列,故总磁矩为: $5\mu_B \times (24-16) = 40\mu_B$ 。即每个分子式为 $10\mu_B$ 。对于其它稀土金属元素的石榴石铁氧体,由于 $\text{Fe}^{+++}(\text{d}) - \text{O}^{--} - \text{Y}^{+++}$ 其夹角为 122.2° 的交换力也较强,故C位置上的稀土金属离子与d位置上的 Fe^{+++} 也反平行。故在 0°K 时饱和磁矩:

$$\sigma_0 = \frac{1}{4} [24M_d - (16M_a + 24M_c)]$$

上式中 $1/4$ 因子是由于4个分子才组成一个单位晶胞。 M_d 、 M_a 、 M_c 表示d, a, c位置上金属离子的波尔磁子数, σ_0 表示 0°K 时每个分子磁矩的波尔磁子数。

§1.3 尖晶石固溶体的特性

(I) 存在于尖晶石结构中金属离子的条件

能够存在于尖晶石结构中的金属阳离子种类是很多的,其主要条件是具有小的离子半径,即这些金属离子存在时,尚能使氧离子靠得很近,否则结晶结构将不稳定。氧离子的半径为 $1.32 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米),所以尖晶石结构中,金属离子的半径,除了个别外,一般均

在0.5~1 Å之間。它們的化学价，可以自1至4，甚至为6。現將某些金屬离子的半径表示在下表中。

表1.3.1. 尖晶石結構中金屬离子的半径

半径 (Å) / 化学价 / 名称	1	2	3	4	5
Li ⁺	0.78				
Na ⁺	0.98				
Ag ⁺	1.13				
Mg ⁺²		0.78			
Mn ⁺²		0.91			
Fe ⁺²		0.83			
Co ⁺²		0.82			
Ni ⁺²		0.78			
Cu ⁺²		0.85			
Zn ⁺²		0.82			
Cd ⁺²		1.03			
Al ⁺³			0.57		
Cr ⁺³			0.64		
Mn ⁺³			0.70		
Fe ⁺³			0.67		
Ti ⁺⁴				0.69	
Mn ⁺⁴				0.52	
Mo ⁺⁶					0.62

(II) 尖晶石結構中金屬离子克分子比的条件

具有二种金屬离子所組成的尖晶石分子式，是尖晶石中最簡單的一种分子式。由于金屬离子的价数不同，可以分成以下几种形式。

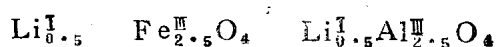
(i) 金屬离子价为 2~3 的尖晶石



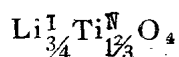
(ii) 金屬离子价为 2~4 的尖晶石



(iii) 金屬离子价为 1~3 的尖晶石



(iv) 金屬离子价为 1~4 的尖晶石



(v) 金屬离子价为 1~6 的尖晶石



归納上述各种分子式的形式，我們可以知道，在一般情况下，分子式中金屬离子的总和，应该等于3，而金屬离子化学价的总和应该等于8。这是由于一个尖晶石單位晶胞中，共有8个A位置及16个B位置，而一个單位晶胞相当8个分子式，即每个分子式中，应该具有相当于三个金屬离子的位置。此外一个分子式中具有四个氧离子，即8个負离子价，因此金屬

离子的正离子价总和也应该等于8。

(Ⅲ) 非正分尖晶石結晶結構:

一般說来,具有尖晶石結構的晶体,必須滿足上述条件,但实际上有許多晶体的分子式并不滿足上述条件,而它的結構仍是尖晶石型。例如 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$,我們可以將 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 写成 $\text{Fe}^{++\frac{1}{3}}\square_{1/3}\text{O}_4$,其中 $\square$ 表示金屬离子的空位,即在尖晶石結晶結構中,有許多本来应为金屬离子占据的位置是空着的,因此分子式中的离子数便不足了。离子价总和必需滿足正負离子价中和的条件。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ 具有同样的情况。此外由于在較高溫度下燒結的鉄氧体,可发生脫氧情况,即氧离子比正常分子式中的氧离子少,相当于有氧离子空位存在。

(Ⅳ) 具有非立方結構的尖晶石晶体:

某些尖晶石晶体的結晶結構,并非立方对称的。例如: Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 CuFe_2O_4 、 CuCr_2O_4 、 $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 ZnMn_2O_4 等。其中除 Fe_3O_4 在低溫时为正交对称外,其他均为四方对称的。这是由于当 Cu^{++} 或 Mn^{+++} 占据八面体位置时,与周围同平面的四个氧离子形成共价鍵,而与直綫方向上的二个氧离子形成离子鍵。由于价鍵的不同,使正八面体产生了变形,变成四角对称。因此晶格也产生变形,变成四方結構。虽八面体位置变成四角对称,但在高溫时,由于这四角晶軸平均分布在晶格的三个正交方向上,所以从宏观來說,晶格仍是立方結構的。当溫度下降时,有利于四角晶軸的有序排列,使宏观結晶結構变成四方晶格結構。因此,上述各种晶体,均有一个自立方結構变成四方結構的轉变溫度。

Mn_3O_4 晶格比 $c/a = 1.16$ 轉变溫度 1170°C

CuFe_2O_4 晶格比 $c/a = 1.16$ 轉变溫度 760°C 。

CuCr_2O_4 晶格比 $c/a = 1.1$

Fe_3O_4 是正交对称的,晶軸比为 $a:b:c = 5.912:5.945:8.388$,轉变溫度为 -1.53°C 。它的結晶結構轉变是由于 Fe^{++} 及 Fe^{+++} 在八面体位置上的排列由无序变成有序而形成。这一点将在后一节內討論。

(Ⅴ) 尖晶石固溶体存在的条件:

具有一价、二价、三价、四价金屬离子的尖晶石,一般可以互相以任何比例組成固溶体。固熔体中离子总数和化学价总和仍需滿足3及8的条件。这种固溶体之所以产生是由于在室溫情况下,形成固溶体比單純尖晶石晶粒的混合情况概率大一些。从热力学的观点而言,这系統的自由能 $F = U - TS$ (其中 U 表示內能, TS 表示熵,它与分布概率有关),在高溫时, TS 所起的作用上升,有利于离子杂乱分布,即固溶体情况。而在低溫时 U 起主要作用,因此按理在 0°K 时,沒有真正稳定的固溶体,但实际上,它能在 0°K 时存在。因为在低溫时,离子为了形成新相,必須在固体中扩散,从而必須經過 O^{--} 离子間的間隙途径。

由于这种扩散,必須克服大的斥力。但在低溫下,离子的动能很小,所以运动困难,故扩散只能在高溫时进行,如果降溫速度一定,那末降至某一溫度后,其扩散速度將不能滿足达到平衡情况。

对尖晶石固溶体而言,扩散作用停止进行的溫度,往往高于有利多相存在的开始溫度,但亦有低于此溫度的情况。例如:在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ 及 $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的固溶体

中，可出現一種“可混合空隙”。它在高溫時較小，最後消失。

此外，尖晶石固溶體在下列情況下，也能存在：

(1) 某些金屬離子不能組成單純的尖晶石結構，但可以以固溶體的情況存在。例如 $\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 不能單獨存在，但可與 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 形成固溶體。(Na 可以代換少於 40% 的 Li)。此外，雖有 CaFe_2O_4 的化合物存在，唯其結晶結構與尖晶石不同。但在高溫時，能與 ZnFe_2O_4 形成固溶體 (35% Zn^{++} 可代以 Ca^{++})。在低溫時將進行分解，但可用淬火方法來防止。

(2) 四方結構的尖晶石與立方結構的尖晶石也可以組成固溶體。其晶軸高寬之比，根據四方結構尖晶石與立方結構尖晶石比例的下降，而逐漸接近於 1。在某些情況下，也可能出現可混和的空隙。

(3) 具有離子空位的尖晶石也可以與其他尖晶石形成固溶體。例如： MnFe_2O_4 — $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的固溶體，其中 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 即以 $\text{Fe}_{8/3}^{+++}\square_{1/3}\text{O}_4$ 存在。一般鐵氧體製造中，如含 Fe 成分稍多，即有這種固溶體出現。這種固溶體與其他固溶體一樣，在高溫時固溶度大。在低溫或降溫慢時， $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 將轉變成 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，因此將析出以另相存在，這可用 X 光結構分析或金相分析來觀察。

(4) 如果某些氧化物，能在高溫時吸收氧氣，它可能轉變成其它形式的分子結構，固溶於尖晶石鐵氧體中。例如： MnO 可以吸收氧轉變成 Mn_3O_4 固溶於 MnFe_2O_4 中。

§ 1.4 金屬離子在尖晶石結構中的位置

我們知道，鐵氧體材料的鐵磁性是由於 A、B 位置上離子的磁矩反向排列，而互相不能抵消所形成的。因此，那些金屬離子佔據 A 位置，那些金屬離子佔據 B 位置，與磁能的关系非常密切。在這一節中，將討論金屬離子在尖晶石結構中佔據位置的一些規律。

(I) 影響離子分布的因素：

影響離子分布的重要因素，有下列幾種：

(i) 離子鍵的能量。

(ii) 離子半徑的大小。

(iii) 共價鍵的空間配位狀況。

(iv) 晶格場對 d 電子的能級和空間分布的影響。

但是這許多因素之間，又有相互影響，因此，如何嚴格的算出離子分布情況在目前尚不可能。不過，根據某些規律，對大部份鐵氧體材料中金屬離子的分布情況，可以有一定的了解。現首先將影響離子分布的各種因素，分別敘述於下：

(1) 離子半徑及庫倫能量對離子分布的影響：

在尖晶石結構中，化學鍵既有離子鍵成份，也有共價鍵成份。離子晶體中的庫倫能量，可用馬德龍 (Madelung) 系數進行計算。對 AB_2O_4 尖晶石而言，總的庫倫能量

$$V = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{a} \right) (q_A M_{\text{四面}} + 2 q_B M_{\text{八}} + 8 M_o) \\ = -M \left(\frac{e^2}{a} \right)$$

上式中：

q_A 表示四面體位置上的平均離子價。

q_B 表示八面体位置上的平均离子价。

M_{Td} 表示四面体位置上的局部馬德龙系数。

M_{Oh} 表示八面体位置上的局部馬德龙系数。

M_O 表示氧离子位置上的局部馬德龙系数。

M 表示总的馬德龙系数。

上述的馬德龙系数 M 与氧参数 u 、离子价 q_A 及 q_B 均有密切关系。对正尖晶石結構而言，四面体位置上为二价金屬离子，八面体位置上为三价金屬离子，故 $q_A = 2$ ， $q_B = 3$ 。对反尖晶石結構而言，四面体位置上为三价金屬离子，八面体位置上为兩价及三价金屬离子各占一半。即 $q_A = 3$ ， $q_B = 2.5$ 。

計算出来的馬德龙系数 M 与 q_A 、 q_B 及 u 的关系，表示在图1.4.1中。

根据上图，可以得到一些結論。即在 u 值較大的情况下，有利于低价离子占据A位置。而在 u 值較小的情况下，有利于高价离子占据A位置。（A位置的空間，随 u 值增大而增大，B位置的空間，随 u 值增大而减小。因此，当高价离子占据B位置时，B位置上的离子力强，造成B位置空間縮小，則 u 值上升。反之，A位置上离子力强，造成 u 值下降）。

此外，我們知道各种金屬离子半径不同，而A位置与B位置的大小也不同，小离子占据小位置，大离子占据大位置仍是自然規律。但是A、B位置的大小，又随 u 而变。由下表可知，当 $u = 0.375$ 时，A位置要比B位置小得多。但当 $u = 0.3875$ 时，A、B位置已經一样大小了。因此單从离子半径的大小来观察金屬离子的分布情况是不合理的。所以必須对离子半径、 u 、 q_A 、 q_B 等一起进行考虑。

表1.4.1. 尖晶石結構中，A、B位置可容納金屬离子半径的計算值（O²⁻离子半径为1.32Å）

u	a = 8.10Å		a = 8.30Å		a = 8.40Å	
	A	B	A	B	A	B
0.375	0.43	0.70	0.47	0.76	0.50	0.78
0.381	0.51	0.65	0.55	0.70	0.58	0.73
0.3875	0.59	0.59	0.64	0.64	0.67	0.67

（2）共价键空間配位狀況对离子分布的影响：

Zn²⁺及Cd²⁺离子，特別喜欢占据四面体位置，即A位置。这是由于共价键的方向性所引

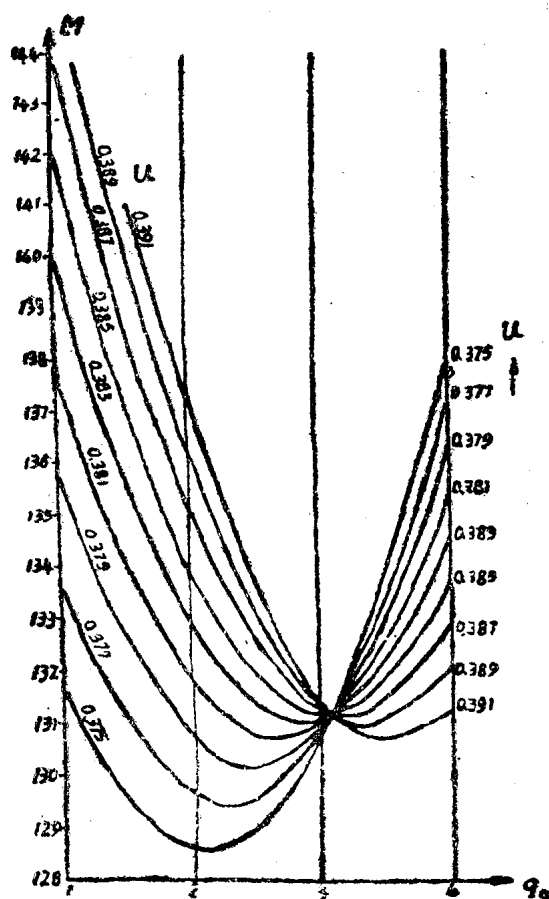


图1.4.1 尖晶石結構中馬德龙系数随 q_A 、 q_B 及 u 的变化

起的。根据共价键的价化理论， Zn^{++} 或 Cd^{++} 离子最外面的一个S电子及三个d电子，与 O^{--} 的2p层6个电子所结成的共价键，并不是直接形成一个S键及三个d键，而是每一个键均有S及d层电子参加。这样便形成了四个价化键，称作 d^3s 键。根据量子力学计算的结果知道，各 d^3s 键之间，互成 $109^\circ 28'$ 角，这与我们实际观察到 Zn^{++} 或 Cd^{++} 占据在四面体中心位置的事实是相符的。此外， Ga^{+++} 及 In^{+++} 由于其形状与 Zn^{++} 及 Cd^{++} 相同，也特别喜欢占A位置。

(3) 晶场对d电子所处的能级和在空间分布的影响：

过渡层离子 Ni^{++} 及 Cr^{+++} ，具有特别喜欢占据B位置的特性，这就是由于周围离子电场的影响，使d电子所处的能级及在空间分布发生变化。对于其他过渡层离子，也具有较弱的喜欢占据A或B位置的特性。

(II) 在尖晶石结构中金属离子分布的某些规律。

(1) 我们已经知道了影响金属离子在尖晶石结构中分布的四个因素。但是这些因素不能孤立起来看，有的金属离子是第一种因素起主要作用，有的是第二种或第三种因素起主要作用。但是能存在于尖晶石结构中的离子种数是并不太多的。根据目前对各种尖晶石材料中离子分布情况的分析结果，可将这些离子占据A或B位置的优势排列成一顺序如下：

Zn^{++} 、 Cd^{++} 、 Ga^{+++} 、 In^{+++} 、 Mn^{++} 、 Fe^{+++} 、 Mn^{+++} 、 Fe^{++} 、 Mg^{++} 、 Cu^{++} 、 Co^{++} 、 Ti^{+++} 、 Ni^{++} 、 Cr^{+++} 。

愈在前面的，表示占据A位置的优势愈强。愈在后面的表示占据B位置的优势愈强。

(2) 在三种或三种以上金属离子组成的尖晶石固体中，具有特殊喜欢占据A或B位置的离子，将占据它们所喜欢占的位置。例如 Ni^{++} 占B位置， Zn^{++} 占A位置。而对于那些占据A或B位置的优势相差不大的金属离子，在二种位置上都可能出现。

(3) 由于特殊喜欢占据某一位置的金属离子的加入，可以极大程度上改变离子位置的分布情况。例如 $Mg(MgTi)O_4$ 中的 Ti^{++++} 占B位置。(并且没有什么其他化合物中， Ti^{++++} 离子位于四面体位置)。但由于 Ni^{++} 离子的加入，可把 Ti^{++++} 赶入A位置。如 $Fe_{0.7}Ti_{0.3}[Ni_{1.5}Fe_{0.6}Ti_{0.2}]O_4$ 。此外， $Fe[Li_{0.6}Fe_{1.5}]O_4$ 中的 Li^+ 亦可由 Cr^{+++} 的加入而赶入A位置，如 $Fe_{0.8}Li_{0.2}[Li_{0.3}Fe_{0.2}Cr_{1.5}]O_4$ 。

(4) 对于那些虽喜欢A位置或B位置，但占据A或B位置时，能量相差并不很大的离子，在高温时，由于热骚动的作用，可使这种离子在A、B位置上均有出现。例如 $MgFe_2O_4$ 与 $CuFe_2O_4$ 虽是反尖晶石结构的，但 Mg^{++} 或 Cu^{++} 在A位置上也可发现。并且与降温速度有很大关系。关于 $MgFe_2O_4$ 与 $CuFe_2O_4$ 的饱和磁矩，将在下一节中详细讨论。此外虽具有特别喜欢占据某一位置的金属离子，但在很高温度时，也能有部份占据在另一位置上。例如：在 $1400^\circ C$ 淬火的 $ZnFe_2O_4$ 有铁磁性表现出来。这即表示有一部份 Zn^{++} 进入B位置及部分 Fe^{+++} 进入A位置。

(III) A或B位置上离子有序排列现象。

在前面几小节中，我们讨论了金属离子在A、B位置间的分布问题。有些离子喜欢占据A位置，有些喜欢占据B位置。这表示在A、B位置间，金属离子的排列不是杂乱的，而是有序排列的。但是在A位置上或B位置上往往也有几种不同的离子，它们之间的排列是杂乱还是整齐的呢？实际上，大部分情况下，它们的排列是杂乱的。但也有些情况下，它们的排列是有序的。现叙述于下：

(1) Fe_3O_4

Fe_3O_4 是反尖晶石結構的,可写成 $\text{Fe}^{+++}[\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}]\text{O}_4$ 。即在B位置上,同时具有 Fe^{++} 及 Fe^{+++} 离子。 Fe^{++} 与 Fe^{+++} 實質上只是差一个电子,如果B位置上 Fe^{++} 与 Fe^{+++} 是无序排列的,那么 Fe^{++} 的电子很容易扩散至附近B位置上的 Fe^{+++} 上,而使 Fe^{++} 变成 Fe^{+++} ,及 Fe^{+++} 变成 Fe^{++} 。因此 Fe_3O_4 是鉄氧体材料中电阻系数最低的一种。只有 10^{-2} 欧姆-厘米。但如果將 Fe_3O_4 的溫度逐步降低,观察电阻系数的变化,发现在115°K时电阻系数突然上升,同时結晶結構也由高溫时的立方对称变成正交对称,磁結晶各向異性也发生突变。經過x光分析証明,这是由于在B位置上 Fe^{++} 与 Fe^{+++} 变成了有序排列(由于溫度下降,熵下降,有利于有序排列)。垂直于z軸的B位置层是互相交叉的排列着 Fe^{++} 与 Fe^{+++} 离子。例如: $z=1/8$ 的层排列着 Fe^{+++} ,則 $z=3/8$ 的层是 Fe^{++} , $z=5/8$ 是 Fe^{+++} , $z=7/8$ 的层又是 Fe^{++} 。

(2) $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 也是反尖晶石結構,可以写成 $\text{Fe}^{+++}(\text{Li}^{+}_{0.5}\text{Fe}^{+++}_{1.5})\text{O}_4$,在室溫时經過x光分析,可知在B位置上 Li^{+} 与 Fe^{+++} 是以1:3作有序排列的。在每一个垂直于X、Y或Z面上的4个B位置中,有一个是 Li^{+} ,三个是 Fe^{+++} ,即:

$$\text{Li}^{+} \text{占 } \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{1}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}; \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}; \\ \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8};$$

$$\text{Fe}^{+++} \text{占 } \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}; \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{1}{8}; \\ \frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}; \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}; \\ \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}; \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}; \\ \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}。$$

由于在三个晶軸方向上仍是对称的,故有序排列时結晶結構仍为立方結構。

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 的无序至有序的轉变溫度为:1020°C。在高溫淬火的 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 样品,由于离子沒有足够時間进行扩散,而室溫时又沒有足够动能进行扩散。因此,可以获得接近无序的样品。

(3) $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$

Li^{+} 与 Fe^{+++} 离子在A位置上形成1:1的有序排列。

根据离子鍵能量的观点,在足够低溫度下(熵的作用很小时),各种离子情况适合有序排列的尖晶石,均將出現有序排列。但实际上出現有序排列的尖晶石很少。这是由于有利于有序排列的轉变溫度太低,在这溫度时,离子已經沒有足够的动能进行扩散。上述 Fe_3O_4 的轉变溫度只有115°K,是由于 Fe^{++} 与 Fe^{+++} 的排列整齐,并不需要离子进行扩散,只需电子扩散即可。而电子很輕,能在很低溫度进行扩散。

此外,如果在A位置上的二种离子数不滿足接近1:1, B位置上的二种离子数不滿足接近1:1或1:3的条件,即不适合于排列成有序的条件,有序排列也將不出現。例如在 Fe_3O_4 中,