

铁氧体物理学

(修订本)

李荫远 李国栋

科学出版社

53.6634
269

铁 氧 体 物 理 学

(修 订 本)

李荫远 李国栋

ZK562/24



内 容 简 介

铁氧体磁性材料,在微波通讯、自动控制、计算技术和多种记录等尖端技术中有着广泛的应用。本书介绍铁氧体物理学,主要内容包括:(1)铁氧体的基本物理性质;(2)超高频(微波)磁性的理论和器件原理;(3)软磁、永磁、矩磁、压磁、磁泡和磁记录的铁氧体及其应用。全书共分十三章,每章末附有参考文献。这次修订,作者对内容有选择地作了一些增补,以反映近年来的新进展,同时删去了一些过时的内容,改正了初版中的一些错误。

本书可供高等院校固体物理、磁学、无线电电子学、半导体等专业高年级学生和有关专业的教学和科技工作者参考。

铁 氧 体 物 理 学

(修 订 本)

李荫远 李国栋

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

北京新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978 年 10 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1978 年 10 月第一次印刷 印张: 17 1/4

印数: 0001—17,100 字数: 453,000

统一书号: 13031·773

本社书号: 1103·13—3

定价: 2.50 元

修 订 本 序

最近几年来,在毛主席无产阶级革命路线指引下,我国的磁学、磁性材料、磁性器件有了新的进展,已在微波通讯、自动控制、计算技术和多种记录等尖端技术中起着重要作用。为了满足广大读者的要求,我们把1962年出版的本书加以修订出版。

在修订过程中,我们做了下列工作:(1)去繁就简,删去了一些已经过时的内容,同时增加了若干必需的基础知识和常用资料,如第二章的第四节和书末的附录;(2)对初版出版后的新进展,有选择地作了若干增补,如添写了第十三章;(3)根据国内外的的发展,改写了若干部分,如第六章的第六节和第八章的第四节及其他各个章节的若干地方;(4)改正了初版中的一些错误等。

由于我们的政治水平和业务水平有限,本书所涉及的内容又较广,因此,书中肯定会有不少的缺点和错误,希望读者批评指正。

我们在修订本书的过程中,曾得到有关领导的关怀和很多同志的热情支持,谨此向他们表示深切的感谢。

著 者

1974年12月于北京

33771

• • •

目 录

第一章 绪论	1
§ 1. 铁氧体的特性简介	2
§ 2. 铁氧体的应用	10
§ 3. 铁氧体的制备	14
第二章 晶体结构和化学组成	19
§ 1. 尖晶石型铁氧体	19
1. 晶体结构	19
2. 晶体化学	23
3. 阳离子的分布	26
4. 有序-无序现象	31
§ 2. 磁铅石型铁氧体	34
§ 3. 石榴石型铁氧体	38
§ 4. 氧化物相图	42
第三章 亚铁磁性(一)	54
§ 1. 铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性	54
§ 2. 离子磁矩(第一长周期和镧族元素)	59
§ 3. 单一铁氧体的饱和磁矩	62
§ 4. 磁结构与中子衍射分析	67
§ 5. 从反铁磁性到亚铁磁性	69
§ 6. 交换作用	71
1. 交换积分	71
2. 超交换(superexchange)作用	73
3. 半共价交换(semi-covalent exchange)作用	75
4. 双交换(double exchange)作用	76
5. 铁氧体的居里点温度	77

第四章 亚铁磁性(二)	82
§ 1. 分子场理论	82
1. 分子场方法	82
2. 奈耳理论	86
§ 2. 抵消点现象	94
§ 3. 三角形亚铁磁结构	97
§ 4. 复合铁氧体的饱和磁矩	102
1. 尖晶石型	102
2. 磁铅石型	107
3. 石榴石型	108
4. 阳离子分布与 g 因数	110
第五章 磁畴	113
§ 1. 磁畴的起源	114
1. 交换能	116
2. 磁晶能	119
3. 磁弹性能	123
4. 静磁能	124
§ 2. 畴壁的结构	126
§ 3. 磁畴的结构	129
§ 4. 技术磁化过程	138
第六章 旋磁性	148
§ 1. 磁矩的进动	149
§ 2. 旋磁磁导率和共振吸收现象	154
1. 复数磁导率的意义	154
2. 旋磁磁导率的张量性	155
3. 进动方程的线性解	156
4. 共振吸收	158
§ 3. 有限介质	160
1. 退磁因数	160
2. 传播因素	163
§ 4. 电磁波在旋磁介质中的传播	166

§ 5. 高功率现象	170
§ 6. 实验方法	175
第七章 铁磁共振	189
§ 1. 共振数据的分析	190
1. 单晶体的铁磁共振	190
2. 多晶体的铁磁共振	194
§ 2. 一致共振与磁畴结构	196
1. 复峰问题	196
2. 自然共振	203
§ 3. 静磁型共振	206
§ 4. 亚铁磁共振	214
§ 5. 共振线宽度	218
1. 线宽与物理化学状态的关系	220
2. 烧结铁氧体的线宽	230
第八章 铁氧体微波器件	237
§ 1. 线性器件	238
§ 2. 倍频效应	245
§ 3. 铁氧体参量放大器	249
§ 4. 旋磁性(微波)铁氧体材料	258
第九章 弛豫现象的理论分析	275
§ 1. 自旋波	275
§ 2. 自旋波理论的半经典方法	283
§ 3. 弛豫机制	287
§ 4. 线宽理论	291
§ 5. 高功率现象	297
1. $\omega \approx 2\omega_k$	300
2. $\omega \approx \omega_k$	303
3. 与实验事实的联系	304
4. 讨论	307
第十章 高频磁化过程	310
§ 1. 磁谱和复磁导率	311

§ 2. 决定磁谱的机制	315
1. 畴壁的共振和弛豫	315
2. 磁畴的自然共振	323
3. 由磁性介质的几何因素引起的频散和吸收	329
4. 结构频散	332
§ 3. 磁损耗的机制	335
1. 自旋弛豫	340
2. 电子(或离子)扩散弛豫	342
3. 微涡流弛豫	347
§ 4. 软磁性铁氧体材料	352
第十一章 矩磁性	371
§ 1. 磁滞迴线	372
§ 2. 静态矩磁性	380
1. 畴转磁化过程	381
2. 壁移磁化过程	387
§ 3. 动态矩磁性	391
1. 畴转反磁化过程	391
2. 壁移反磁化过程	398
3. 动态矩磁性的其他问题	402
§ 4. 矩磁性铁氧体材料	405
第十二章 永磁性和压磁性	431
§ 1. 永磁性与单畴理论	432
§ 2. 永磁性铁氧体材料	449
§ 3. 压磁性(磁致伸缩)	461
§ 4. 压磁性铁氧体材料	472
第十三章 磁泡物理和磁记录物理	482
§ 1. 磁泡物理	482
1. 磁泡概述	482
2. 磁泡材料及其性能要求	485
3. 磁泡材料的非立方磁各向异性	494
4. 磁泡材料的畴壁迁移率	499

§ 2. 磁记录物理	506
1. 磁记录概述	506
2. 磁记录的基本原理	508
3. 磁记录介质物理	513
4. 磁头材料物理	520
附录一 常用电磁量在几种单位制中的单位、量纲和换算因 数	528
附录二 电磁学的若干定律和公式	530
附录三 若干常用物理常数(1969年)	532
内容索引	534
人名对照	538

第一章 绪 论

目前,铁氧体一般是指铁族的和其他一种或多种适当的金属元素的复合氧化物。就其导电性而论属于半导体,但在应用上是作为磁性介质而被利用的。(通常称为半导体的材料,如锗、硅、氧化亚铜、硒等是作为载流介质而被利用的。)铁氧体磁性材料和金属或合金磁性材料之间最重要的差异就在于导电性。一般铁氧体的电阻率是由 10^2 到 10^8 欧姆·厘米,例外的有低到 10^{-2} 欧姆·厘米和高到 10^{11} 欧姆·厘米的;而一般金属或合金的电阻率则是由 10^{-6} 到 10^{-4} 欧姆·厘米。

铁氧体(英文 ferrite, 俄文 Феррит)早一些时候曾经被称为铁淦氧磁物,或简称铁淦氧。由于其生产过程及外观颇类似陶瓷品,因而在工业上有时被称为磁性瓷。

主要成分为 Fe_3O_4 的磁铁矿是人类最早接触到的铁氧体,这种铁矿的较为整块的矿石古称慈石¹⁾,后又称为磁石。磁石是在地磁场中被磁化而成为天然存在的永磁体。磁石的相互吸引和磁石吸引铁是人类最初观察到的磁现象。我国劳动人民最先发明用磁石制作方向指示器(指南针或司南)。远在唐宋时代,我国已经使用钢针代替磁石来指示方向,但仍旧还用磁石使钢针磁化。到了电磁感应现象发现以后,磁石的使用很快地就成为文化史上的陈迹。本世纪的初期,电工技术基本上满足于合金磁性材料;当时对于铁氧体的研究大体上局限于对磁石单晶的磁性的精密测定和晶体结构分析以及其他一些零星的研究工作。一直到了卅年代,高频无线电新技术迫切地要求既具有铁磁性而电阻率又很高的材料,高

1) 慈石这一名称来自彼此相吸引和吸铁的现象,古人想象为慈石吸铁如母子相恋,东汉以前无“磁”字。

电阻铁磁介质的实际重要性使人们重新考虑磁石或其他磁性氧化物的利用问题。单纯的 Fe_3O_4 (二价和三价的铁组成的复合氧化物) 的电阻率和磁导率都不够高, 因之, 有必要创制新的高电阻率磁性材料, 而且必须由研究工作来解决。在 1930 到 1940 年的十年间, 法、日、德、荷兰等国都对铁氧体开展了一定数量的研究工作; 其中以荷兰飞利浦斯 (Philips) 实验室物理学家斯诺克 (Snoek) 的工作最有成果, 研究出各种具有优良性能的含锌铁氧体, 明确了制备的工艺过程, 直接促成 1946 年铁氧体软磁材料的工业化。更早一些 (1933), 加藤与武井两人已在日本创制了含钴铁氧体的永磁材料。

经过三十多年来的不断发展, 铁氧体的应用方面早已不限于软磁和永磁材料; 尤其在最近几年来, 铁氧体的应用在尖端技术, 如雷达、微波 (超高频) 多路通讯、自动控制、射电天文、计算技术、铁道号志、远程操纵等方面起了革命或革新作用, 它在固体电子学中的重要性可以说是仅次于半导体。

本书讨论的主要对象虽然是一般的铁氧体, 但由于近年来生产和新技术的需要, 以及科学研究的发展, 以铁族和其他过渡金属的氧化物 (或以硫属元素等代换氧) 为重要组元的磁性化合物也将加以适当的介绍。

在这一章中, 首先叙述铁氧体磁性的特点和其应用的五个方面, 其次对铁氧体的制备工艺作一简要的说明, 最后谈一下铁氧体磁性的特点。

§ 1. 铁氧体的特性简介

在磁学和磁性材料的研究及应用的发展过程中, 金属磁性材料已经有很长久的历史 (表 1.1) 和很广阔的领域, 这是一般读者较为熟悉的。铁氧体的较系统的研究和在各方面的应用, 其历史还很短 (表 1.2), 更由于它的发展十分迅速, 应用范围不断扩大, 因此对于一般读者说来, 它就显得很陌生了。为了便于一般读者在较为深入地学习铁氧体物理以前能对铁氧体的一般特性有所了解,

表 1.1 磁学和金属磁性材料的重要进展年表

公元前~3000—2500 年	铁(陨石)的发现和最初使用
公元前~1400—400 年	炼铁术的发明
~12 世纪	指南针用于航海(中国)
1600	第一部磁学专著
1751	Ni 的发现
1773	Co 的发现
1785	磁极间相互作用定律
1820	电流的磁效应
1831	电磁感应定律
1865—6	电动机和发电机的发明
1900	Si-Fe 合金(硅钢)
1905	物质的抗磁性和顺磁性理论
1907	铁磁性学说(分子场和磁畴)
1920	Fe-Ni 合金(巨姆合金)
1928	分子场的量子力学解释
1931, 35	磁畴的实验证明和理论解释
1932	吕泉古(Alnico)型永磁合金
1946	金属的铁磁共振现象
~1946	金属微粉永磁材料
1959	超导性铁磁合金
1967	钐(稀土)-钴型永磁合金

并在系统地 and 专门地了解铁氧体的各种问题之先掌握一些这方面的感性知识,我们在这里对铁氧体的一般特性简单地介绍一下,并尽量与金属磁性材料相比较,着重讨论它们之间的差别(在这里只触及它们之间宏观性质的差别,关于更本质的区分详见第三章)。

前面已经提到,铁氧体是铁和其他一种或多种适当的金属元素的复合氧化物;但也有少数不含铁的磁性氧化物将要包括在本书所讨论的范围内。在早期的文献中,铁氧体仅指化学式为 $MFe_2O_4 = MO \cdot Fe_2O_3$ 的复合氧化物(其中 M 为二价金属离子),这是最早系统地被研究的一类铁氧体(尖晶石型铁氧体),也是目前种类最多、应用最广泛的铁氧体材料(参阅第十章 § 4)。由于加入了 Fe_2O_3 以外的其他氧化物,这一类材料的品种很多,正如金属磁性材料虽多由 Fe、Ni 或 Co 等铁磁性元素组成,但由于加入其他

表 1.2 铁氧体的重要进展年表

公元前 4 世纪	Fe_3O_4 (磁铁矿, 即铁的铁氧体) 的磁性的记载(中国)
公元前 3 世纪	最早的指南器(司南)的发明(中国)
1909	合成铁氧体
1932—3	反铁磁理论
1935	软磁铁氧体(尖晶石型)的系统研究
1946	软磁铁氧体的商品生产
1948	亚铁磁性理论
1948	铁氧体的铁磁共振
1949	旋磁性和张量磁导率理论
1951	铁氧体的法拉第旋转效应
1952	铁氧体微波非互易器件
1952	钡铁氧体(磁铅石型)
1953—4	矩磁铁氧体
、 ~1953—4	矩磁铁氧体在电子计算机中的应用
1953—6	铁氧体的高功率现象和非线性理论
1956	石榴石型稀土铁氧体
1956	超高频铁氧体 (Ferroxplana)
1956—57	非线性铁氧体器件
1961—65	铁磁半导体
1962	透明铁磁体
1967	铁氧体的磁泡现象

元素而构成了多组元的、种类极多的铁磁性合金一样。

目前进行研究和应用的铁氧体, 按照其晶格类型主要可分为七类(表 1.3), 其中有些已不含铁, 而是以铁族或其他过渡金属氧

表 1.3 几种不同结构类型的铁氧体

结 构	晶 系	实 例	主 要 应 用
尖晶石型	立方	NiFe_2O_4	软磁、旋磁、矩磁和压磁材料
石榴石型	立方	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	旋磁、磁泡、磁声和磁光材料
磁铅石型	六角	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	永磁、旋磁和超高频软磁材料
钙钛石型	立方 ¹⁾	LaFeO_3	磁泡材料
钛铁石型	三角	MnNiO_3	目前尚无实用价值
氯化钠型	立方	EuO	强磁半导体和磁光材料
金红石型	四角	CrO_2	磁记录介质

1) 严格说来, 是有畸变的类钙钛石型结构, 已非立方晶系。

化物(或以硫属元素等代换氧)为重要组元的磁性物质。按照其特性和用途主要可分为软磁、永磁、旋磁、矩磁、压磁等五类;另外尚有最近新发展的磁光、强磁半导体、磁泡等铁氧体或其他磁性材料。

在基本(内禀)磁性方面,铁氧体与金属磁性材料之间的差别的一个主要表现是铁氧体的饱和磁化强度($4\pi M_s$)低(表 1.4),因此单位体积中储存的磁能也较低,使它难于在需要高磁能密度的情形下应用(例如电力工业)。这是由于多数铁氧体磁性来源于未抵消的反铁磁性(亚铁磁性)的缘故(参阅第三章 § 1),它的饱和磁化强度是两个(或更多)次晶格的磁矩之差。

表 1.4 铁氧体和金属的一些内禀性质的比较

	晶格常数 $a(\text{\AA})$	密度 $d(\text{克/厘米}^3)$	饱和磁化强度 $4\pi M_0(\text{高斯})$ (0 K)	饱和磁化强度 $4\pi M_s(\text{高斯})$ (室温)	饱和磁矩 $m(\mu_B/\text{分子})$	居里点 $\theta_f(^{\circ}\text{C})$
Fe	2.861	7.874	21,805	21,580	2.218	770
Co	$a = 2.5020$ $c = 4.0611$	8.84	18,150	17,870	1.714	1131
Ni	3.5168	8.90	6394	6084	0.604	358
Fe_3O_4	8.30	5.24	6400	6000	4.2	585
CoFe_2O_4	8.38	5.29	6000	5300	3.3	520
NiFe_2O_4	8.34	5.38	3800	3400	2.3	585
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.36	5.17	2350	1740	4.72	287
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$a = 5.88$ $c = 23.2$	5.28	~ 7350	~ 4680	19.7	450

其次,铁氧体的居里点 θ_f 一般也较低(表 1.4),尤其是工业上广泛应用的加 Zn 的软磁铁氧体和用 Al 或 Cr 代 Fe 的旋磁(微波)铁氧体,居里点更低($\sim 100-150^{\circ}\text{C}$)。这也是实际应用(例如高温、高功率)时应当注意的。居里点的高低表示晶格阵点上离子间的交换作用的强弱,由于铁氧体中的金属磁性离子间距离较大且有氧离子间隔着,故其交换作用是较为复杂的(参阅第三章 § 5),要满足交换作用强(居里点高)的条件也较为困难。用非磁性离子(如 Zn^{2+} 和 Al^{3+})取代磁性离子也会使交换作用减弱,从而使居里

点降低。另外在少数铁氧体中还会出现磁化强度在低于居里点的某一温度下等于零的现象,这样的温度称为抵消点(例如 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的抵消点为 17°C) (参阅第四章 § 2)。这是亚铁磁性所特有的现象,但在铁氧体中并不是普遍出现。在抵消点附近,其他一些性质[例如 g 因数和法拉第(Faraday)旋转效应等]也会出现反常。

在与磁畴的结构和运动特性有关的一些磁性方面,铁氧体也表现了许多与金属磁性材料不同的特点。

首先,在静态磁性方面,由于铁氧体的磁化强度低,在高矫顽力的永磁铁氧体中,就必须仔细区别使磁感应强度 B 为零的矫顽力 BH_c 和使磁化强度 M 为零的矫顽力 MH_c (参阅第十二章 § 1),例如钡铁氧体的 $BH_c = 1450$ 奥,而 $MH_c = 2400$ 奥。这样显著的差别是不会在一般金属永磁材料中出现的。同样由于铁氧体的磁化强度低,较易满足矩形比高的条件(参阅第十一章 § 2),目前看来只有在铁氧体中才能获得自发矩磁性,而金属一般多表现诱发的矩磁性。图 1.1 是铁氧体与金属磁性材料的磁滞迴线的比较。

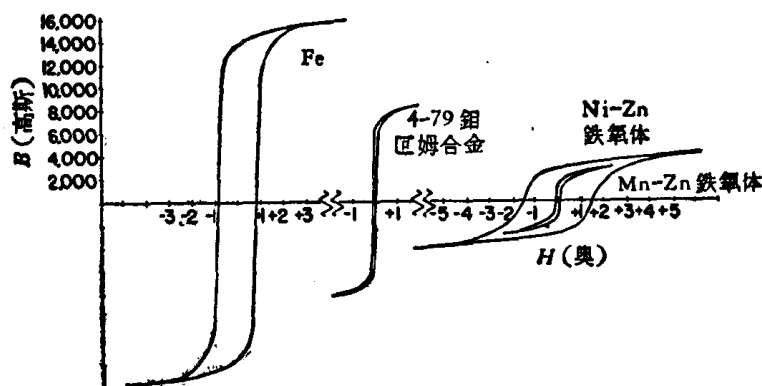


图 1.1 铁氧体与金属磁性材料的磁滞迴线的比较。

其次,在动态磁性方面,由于铁氧体的电阻率远较金属高(约大 10^6 — 10^{15} 倍),在交变磁场中的涡流损耗和趋肤效应都非常小,因此,不必象金属磁性材料那样必须轧成薄片或制成细粉再加以绝缘,这样不但简化了材料的工艺过程,而且也提高了材料的填集因数和均匀性。更为重要的是提高了材料使用的频率上限和改善

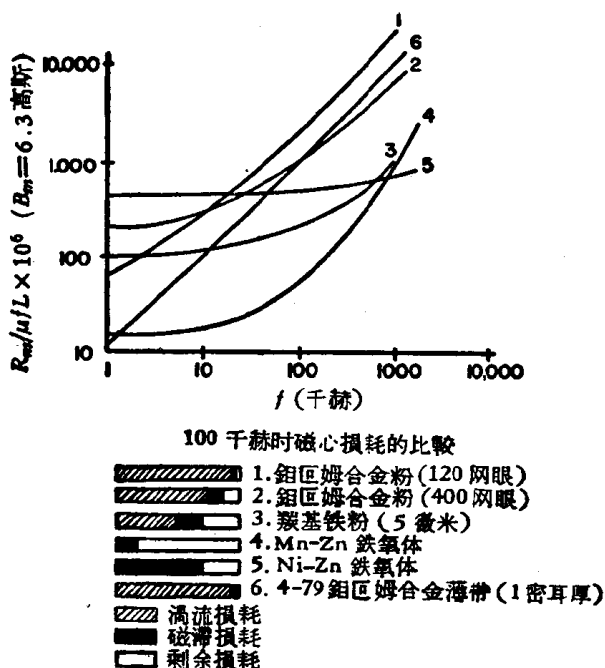


图 1.2 几种铁氧体与金属磁性材料的动态性能的比较。

了频率响应特性。图 1.2 是 Zn 铁氧体和 Mn-Zn 铁氧体同几种金属粉芯或薄带的损耗因数 $\frac{R_m}{\mu f L}$ (参阅第十章 § 3) 随频率的变化曲线, 以及这几种材料在 100 千赫下的涡流、磁滞及剩余等三种损耗所占的比例的比较。图 1.3 是 Ni-Zn(A)、Mn-Zn(B), 加少量 Mg、Mn、Co 或 Cu 的 Ni-Zn 铁氧体(C, E) 和 Ni-铁氧体(G) 的若干静态和动态磁性及电性同 Fe 和钨合金的比较。目前从低频一直到微波这么广阔的频率范围内都有了可用的铁氧体磁性材料, 这在金属是无法实现的。

在微波领域中, 各种磁性器件目前都采用铁氧体。因为在这样高的频率下, 电磁波已经不能穿透一般的金属(其趋肤深度 < 1 微米), 因而不能有效地利用后者; 但却能通过电阻极高的铁氧体, 使其成为这一波段中唯一的具有实际意义的磁性介质。另外, 要研究微波电磁场与磁性物质的相互作用, 金属也受着趋肤效应的

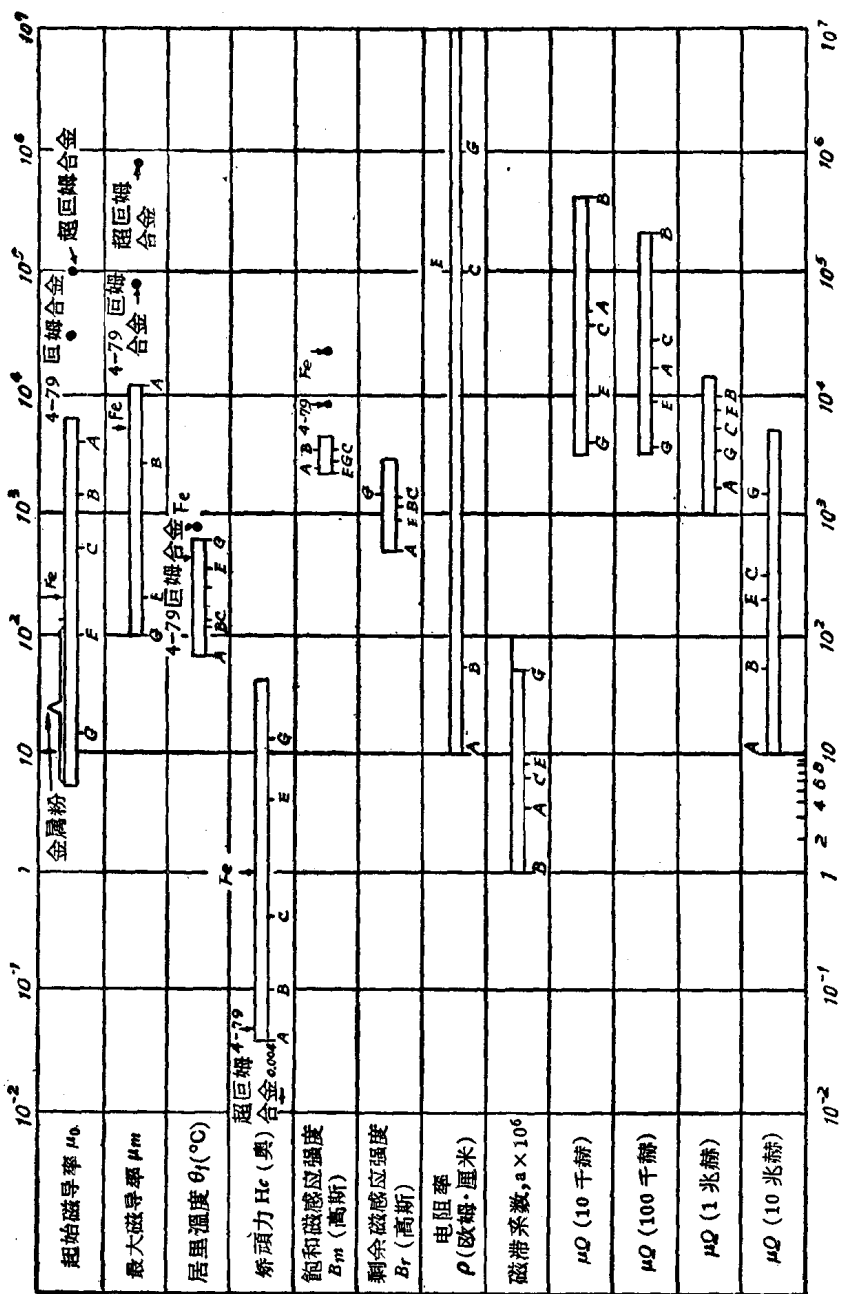


图 1.3 若干铁氧体与金属磁性材料的电磁性能的比较。
 A——Ni-Zn 铁氧体; B——Mn-Zn 铁氧体; C, E——加 Mg, Mn, Co 或 Cu 的 Ni-Zn 铁氧体; G——Ni 铁氧体。