

铁氧体 及其磁性物理

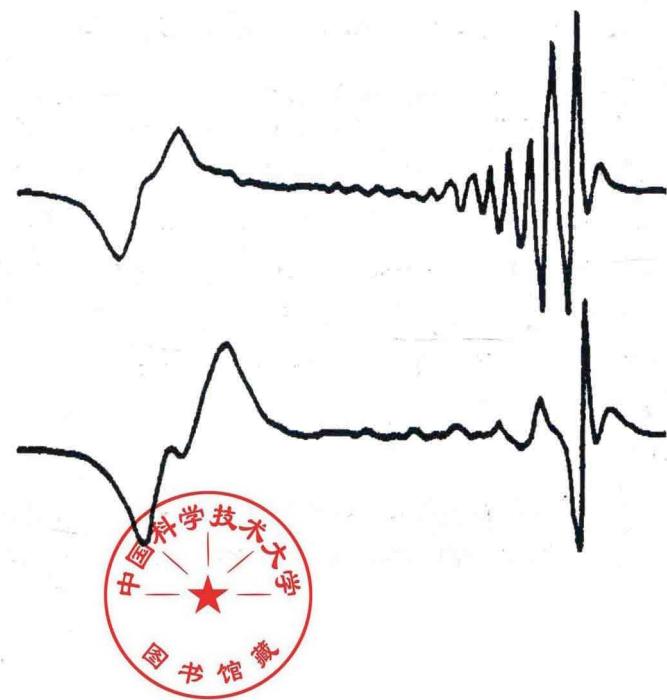
TIEYANGTI JIQI CIXING WULI

韩志全 编著

航空工业出版社

铁氧体及其磁性物理

韩志全



2010年5月

内 容 提 要

本书由磁性物理和铁氧体材料两部分组成。材料部分包括软磁、永磁和微波铁氧体的新进展、工作原理、制备工艺、电磁性能及其应用。基础理论部分包括物质磁性的起源、铁磁体中的各种能量、磁畴和磁畴结构、技术磁化过程、交变场中的复数磁导率和损耗机理，以及在稳恒磁场和交变磁场共同作用下磁导率的张量特性和铁磁共振等旋磁特性。给出了 400 个参考文献，图 500 余幅，便于读者查找。本书可作为高校相关专业的教材或研究生学习的参考书，也可作为科研和工程技术人员学习、参考的工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

铁氧体及其磁性物理 / 韩志全编著. — 北京 : 航空工业出版社, 2010.7
ISBN 978-7-80243-510-0

I. ①铁… II. ①韩… III. ①铁氧体—磁性材料
IV. ①TM277

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 073767 号

铁氧体及其磁性物理

Tieyangti Jiqi Cixing Wuli

航空工业出版社出版发行

(北京市安定门外小关东里 14 号 100029)

发行部电话：010—64815615 010—64978486

北京康利胶印厂

全国各地新华书店经售

2010 年 7 月第 1 版

2010 年 7 月第 1 次印刷

开本：850mm×1168mm 1/16

印张：18

字数：449 千字

印数：1—1000

定价：68.00 元

前　　言

铁氧体在电子、航空、航天、卫星通信以及家用电器、计算机、机电一体化、移动通信中有着非常广泛应用。随着国际上铁氧体产业重心的转移，目前，我国已成为世界上最大的永磁铁氧体和软磁铁氧体材料生产国，2006年永磁铁氧体的产量为41万吨，占世界总量的55%，2005年软磁铁氧体的产量为22.9万吨，占世界总量的56%。微波铁氧体材料和器件，在雷达、电子对抗、通信等电子系统中有着重要应用，倍受重视，多年来在科研和生产两方面都有新的发展。

2006年作者为本所研究生班和职工讲授“铁氧体及铁磁学”课程并撰写了讲义，在教学实践中发现，大家很需要一本既便于查找资料又能深入了解铁氧体材料工作原理的专业书。现有教科书中，理论性强的书里少有材料性能实例，而实用性强的书又缺乏对磁性理论的系统介绍。本书为了弥补两者界限过于分明的问题，采取了理论与实用并重的原则。即，既有铁磁学知识的系统阐述又有对铁氧体材料性能、生产技术的详细介绍。内容由磁性物理和铁氧体磁性材料两大部分所组成。磁性物理部分包括：物质的磁性及磁性起源，铁磁体中的几种能量和磁畴，技术磁化过程、交变磁场中的动态磁化和旋磁性等。材料部分包括：铁氧体概述，永磁、软磁和微波铁氧体。

铁磁学是研究强磁性物质自发磁化，以及物质微观、宏观磁性变化规律的一门学问。在固体物理中铁磁学是理论性强而又复杂的一个领域。本书择其精华作尽可能深入浅出的介绍，略去大部分公式的推导，只保留了比较典型的用以说明如何使用数学工具处理物理问题的推导。重点在于阐明各公式物理意义，力求让读者既能知其然又知其所以然，避免成为枯燥公式、性能和现象的简单罗列。对主要公式作者都重新进行了推导，并对一些书中个别公式的错误进行了校正。

考虑到图表对接受新知识、理解所学内容有加深记忆的重要作用，本书广泛搜集采纳了相关资料中富有形象性信息的图表。所以图文并茂是本书的特点之一，以图示意，相得益彰。

在这被称为“知识爆炸”的时代，新材料、新技术、新理论层出不穷，人们十分需要一本能够跟上时代步伐、及时反映铁氧体材料进展方面的专业书籍。所以本书增添了许多新兴理论和实用技术。如：单畴颗粒临界尺寸的中子去极化测量技术和单畴颗粒临界尺寸的软磁环境修正模型；磁导率的晶界钉扎模型和细晶粒材料中的非磁性晶粒边界(NMGB)模型；畴壁共振频率的晶界钉扎模型；非共振区 ΔH_{eff} 的晶粒表层自旋波共振激发模型，微波能量损耗新渠道；多晶线宽来源的固相反应不完全致宽 ΔH_{inc} 机制；旋矩铁氧体；软磁铁氧体直流叠加特性和功耗分离，高频、高B_s、宽温MnZn功率铁氧体，NiZn功率铁氧体，液晶显示背光源逆变器用NiCuZn功率铁氧体；射频平面六角铁氧体新进展，超高频软磁铁氧体复合材料；叠层片式电感用低温共烧NiCuZn, MnZn铁氧体；高性能永磁铁氧体制备技术等。其中汇集了作者40余年的从业经验和研究成果、文献积累和学习心得。本书既可作为高校相关专业的教材或磁学领域研究生课的教学参考书，又可作为一般科技工作者学习和参考的工具书。

本书承蒙中电集团公司的资助，在中电集团公司九所陈浩所长、科技情报信息中心、《磁性材料及器件》编辑部、人力资源部等的大力支持和帮助下，在王天进作了大量的校正工作并提出很多有益建议和宝贵修改意见后，才得以成书。作者特此表示衷心感谢。

水平有限，敬请指正。

“铁氧体及其磁性物理”

目 录

本书介绍.....	I
前言.....	II
目录	III-IX
第一章 铁氧体概述.....	1
1. 1 铁氧体及其发展史.....	1
1. 2 铁氧体的一般特性及分类.....	1
1. 3 铁氧体材料的制备工艺.....	2
1. 4 铁氧体的应用.....	4
1.4.1 软磁铁氧体的应用.....	4
1.4.2 永磁铁氧体的应用.....	4
1.4.3 微波铁氧体的应用.....	5
1. 5 铁氧体的晶体结构和磁性.....	6
1.5.1 尖晶石型铁氧体.....	6
1.5.2 石榴石型铁氧体.....	8
1.5.3 磁铅石型(六角晶系)铁氧体.....	11
参考文献.....	13
第二章 物质的磁性及磁性起源.....	14
2. 1 物质的磁性.....	14
2.1.1 磁场强度 H、磁感应强度 B.....	14
2.1.2 磁性物质的磁化强度 M.....	15
2.1.3 磁化强度 M、磁场强度 H 和磁感应强度 B 之间的关系及单位制.....	16
2.1.4 磁化率 χ 和磁导率 μ	16
2. 2 物质磁性的分类.....	17
2. 3 物质磁性的起源.....	19
2.3.1 原子的壳层结构.....	19
2.3.2 原子和离子中的电子分布.....	20
2.3.3 未满壳层电子组态的洪德法则.....	20
2.3.4 电子的轨道磁矩 μ_o 和自旋磁矩 μ_s ; 玻尔磁子 μ_B ; 旋磁比 γ	20
2.3.5 自由原子和离子的磁矩.....	21
2.3.6 晶场中轨道磁矩的冻结和铁氧体的分子磁矩.....	23
2. 4 铁磁物质的自发磁化.....	24
参考文献.....	25
第三章 磁性物质的几种能量和磁畴.....	26

3. 1 静磁能 E_H	26
3. 2 退磁能 E_d	26
3.2.1 退磁场 H_d 和退磁因子 N	26
3.2.2 退磁能 E_d 的表达式.....	28
3. 3 磁晶各向异性能 E_k	28
3.3.1 磁晶各向异性能的表达式和磁晶各向异性常数.....	29
3.3.2 磁晶各向异性等效场 H_k	30
3.3.3 磁晶各向异性的起源.....	32
3.3.4 磁晶各向异性常数的测量.....	33
3. 4 磁致伸缩和磁弹性.....	34
3.4.1 磁致伸缩和磁致伸缩系数.....	34
3.4.2 磁弹性性能 E_{ms} 、压磁效应、应力能 E_σ	35
3.4.3 磁致伸缩的来源.....	35
3.4.4 磁致伸缩的应用.....	36
3. 5 交换作用能 E_{ex}	37
3.5.1 交换作用和交换能.....	37
3.5.2 铁磁性 ($A > 0$) 的条件.....	39
3.5.3 超交换作用 (superexchange)	40
3.5.4 铁氧体中的超交换作用及居里温度.....	42
3.5.5 自发磁化的分子场理论和分子场系数.....	43
3. 6 磁畴结构.....	45
3.6.1 磁畴的起源.....	45
3.6.2 畴壁结构及畴壁能.....	45
3.6.3 片形畴和封闭畴结构计算.....	47
3.6.4 不均匀物质中的磁畴.....	49
3.6.5 单畴颗粒.....	50
3. 7 超顺磁性及超顺磁单畴颗粒临界尺寸.....	54
参考文献.....	55
第四章 技术磁化过程.....	56
4. 1 磁化曲线和磁化机制.....	56
4.1.1 磁化曲线和磁滞回线.....	56
4.1.2 磁化机制.....	56
4.1.3 磁化机制的数学描述.....	57
4. 2 可逆畴壁位移磁化过程和起始磁导率.....	58
4.2.1 杂质阻力模型.....	58
4.2.2 应力阻力模型.....	60

4.2.3 晶界钉扎模型.....	61
4. 3 可逆转动磁化机制.....	62
4.3.1 磁晶各向异性作用下的可逆转动磁化.....	62
4.3.2 应力作用下的转动磁化.....	62
4.3.3 磁导率的非磁性晶粒边界模型.....	62
4. 4 不可逆磁化过程和临界场 H_0.....	63
4.4.1 不可逆畴壁位移磁化.....	64
4.4.2 不可逆转动磁化.....	66
4. 5 趋近饱和定律.....	67
4. 6 反磁化过程和矫顽力.....	68
4.6.1 反磁化核和畴壁位移反磁化过程.....	68
4.6.2 磁矩转动反磁化过程.....	69
4.6.3 矫顽力的缺陷钉扎模型和非一致转动模型.....	71
4.6.4 反磁化核的形成和长大.....	73
4. 7 磁化和反磁化过程中四种状态下的磁矩角分布.....	76
4. 8 剩余磁化强度 M_r 和剩磁比 R.....	77
4.8.1 剩余磁化强度.....	77
4.8.2 剩余磁化强度 M_r 的计算.....	77
4.8.3 剩磁比 R	78
4.8.4 提高剩磁比 R 的途径.....	78
参考文献.....	79
第五章 交变磁场中磁性材料的磁化.....	80
5. 1 动态磁滞回线.....	80
5. 2 复数磁导率与储能和损耗.....	80
5.2.1 交变场作用下 B 和 H 的表达式.....	80
5.2.2 复数磁导率.....	81
5.2.3 铁磁体的损耗和储能.....	82
5.2.4 Q 值和损耗角正切 $\operatorname{tg}\delta$	83
5. 3 软磁材料中的磁损耗.....	83
5.3.1 低频弱场下磁损耗的列格(Legg)公式.....	83
5.3.2 损耗的约旦(Jordan)分离.....	84
5.3.3 涡流损耗及趋肤效应.....	84
5.3.4 磁滞损耗.....	86
5.3.5 剩余损耗、磁后效和减落.....	87
5. 4 磁导率的频谱与截止频率 f_c.....	89
5.4.1 磁导率的频谱.....	89

5.4.2 尺寸共振和磁力共振.....	90
5.4.3 瞬壁共振.....	91
5.4.4 自然共振与截止频率 f_c	93
5. 5 交变电场中铁氧体的介电性质.....	96
5.5.1 磁性介质的复数介电常数.....	96
5.5.2 磁性介质复数介电常数的频谱.....	97
5.5.3 铁氧体的介电常数 ϵ 、电阻率 ρ 、介电损耗 $\operatorname{tg}\delta_\epsilon$ 和介电弛豫频率 f_{re}	98
参考文献.....	99
第六章 永磁体和永磁性.....	100
6. 1 永磁性及其有关技术参数.....	100
6.1.1 退磁曲线、剩磁 B_r 和矫顽力 H_c	100
6.1.2 矫顽力 H_c (或 H_{cb}) 和内禀矫顽力 H_{cj} (或 H_{cm})	100
6.1.3 最大磁能积 $(BH)_{max}$	101
6.1.4 临界磁场 (H_k)	101
6.1.5 磁体性能的稳定性.....	101
6.1.6 磁能积、工作点与气隙磁场.....	102
6. 2 永磁材料.....	103
6.2.1 永磁材料的发展、金属和铁氧体永磁材料.....	103
6.2.2 BaM 和 SrM 永磁铁氧体材料.....	105
6.2.3 永磁铁氧体的添加剂、助溶剂和离子代换.....	107
6.2.4 锆、钡的析出问题.....	108
6.2.5 制备高性能永磁铁氧体的途径.....	109
6.2.6 粘结永磁体.....	111
6. 3 永磁体磁路设计.....	113
6.3.1 静态磁路的设计.....	113
6.3.2 磁体工作点的性能随温度和时间的漂移.....	114
参考文献.....	115
第七章 旋磁性.....	116
7. 1 磁化强度的一致进动和铁磁共振.....	116
7.1.1 单电子的自由进动——拉摩进动.....	116
7.1.2 磁化强度的运动方程.....	117
7.1.3 张量磁导率及铁磁共振.....	119
7.1.4 正负圆偏振场 h_\pm 下的标量磁化率 χ_\pm 和标量磁导率 μ_\pm	122
7.1.5 椭球体中磁化强度的自由进动角频率.....	123
7.1.6 内禀张量磁导率 χ_i 与外张量磁导率 χ_e 的关系.....	124
7.1.7 单晶椭球体中磁晶各向异性对自由进动角频率的影响.....	125

7.1.8 未饱和磁化多晶铁氧体的低场损耗.....	126
7.1.9 亚铁磁共振.....	128
7. 2 磁化强度的非一致进动——自旋波.....	129
7.2.1 自旋波的概念.....	129
7.2.2 自旋波运动状态的描述.....	130
7.2.3 自旋之间的交换作用等效场 H_{ex} 和偶极相互作用场 h_d	132
7.2.4 自旋波谱 $\omega_k(k, H, \theta_k)$	134
7.2.5 自旋波的线性激发.....	136
7.2.6 静磁模.....	141
7. 3 微波铁氧体的损耗机制.....	144
7.3.1 铁磁共振线宽 ΔH	144
7.3.2 有效线宽 ΔH_{eff} 和场移 S	144
7.3.3 双磁子散射理论及一致进动的弛豫过程.....	146
7.3.4 双磁子散射理论与自旋波谱的实验验证.....	147
7.3.5 双磁子散射理论与各向异性致宽和气孔致宽及共振区的有效线宽.....	149
7.3.6 非共振区有效线宽 ΔH_{eff} 及晶粒表层自旋波共振损耗模型.....	152
7.3.7 晶粒表层自旋系统到晶格的弛豫过程.....	156
7.3.8 单晶线宽 $\Delta H_{单晶}$ 来源.....	157
7.3.9 多晶线宽 ΔH_{pol} 来源.....	157
7. 4 高功率效应——自旋波的非线性激发.....	161
7.4.1 高功率现象.....	161
7.4.2 自旋波线宽 ΔH_k	161
7.4.3 垂直激励下的高功率临界场 h_c^\perp	162
7.4.4 平行激励下的高功率临界场 h_c^\parallel	165
7.4.5 ΔH_k 的渡越时间模型.....	167
7.4.6 提高高功率临界场 h_c 的途径.....	169
7. 5 部分磁化铁氧体的微波特性.....	171
7.5.1 部分磁化铁氧体的张量磁导率.....	171
7.5.2 部分磁化铁氧体的 μ' 、 k' 和 μ_z'	172
7.5.3 部分磁化铁氧体的微波损耗.....	173
7.5.4 部分磁化铁氧体的高功率临界场.....	175
参考文献.....	175
第八章 微波铁氧体材料.....	178
8. 1 微波铁氧体材料的主要性能参数.....	178
8. 2 常用微波铁氧体材料.....	180
8.2.1 钇铁石榴石铁氧体.....	181

8.2.2 钇铝石榴石铁氧体.....	182
8.2.3 窄线宽石榴石铁氧体.....	183
8.2.4 锰钙钒石榴石铁氧体.....	187
8.2.5 低温度系数钇钆石榴石铁氧体.....	188
8.2.6 高平均功率或中功率用钇钆石榴石铁氧体.....	190
8.2.7 高峰值功率钇钆石榴石铁氧体.....	190
8.2.8 估算石榴石铁氧体理论密度 d_x 和居里温度 θ_f 的经验公式.....	191
8.2.9 尖晶石型 Ni 系微波铁氧体材料.....	192
8.2.10 尖晶石型 Li 系微波铁氧体材料.....	195
8.2.11 六角晶系微波铁氧体材料.....	198
8.3 微波铁氧体旋矩材料.....	199
8.3.1 石榴石旋矩材料.....	199
8.3.2 Li 铁氧体旋矩材料.....	202
8.3.3 MgMn 铁氧体旋矩材料.....	203
8.4 微波铁氧体单晶和薄膜材料.....	204
8.4.1 微波铁氧体单晶材料.....	204
8.4.2 石榴石型铁氧体单晶.....	204
8.4.3 Li 铁氧体和 NiZn 铁氧体单晶.....	206
8.4.4 液相外延铁氧体单晶薄膜材料.....	206
8.4.5 微波铁氧体单晶和薄膜的制备工艺.....	208
8.5 低温共烧微波铁氧体材料.....	209
8.6 微波铁氧体材料的应用.....	211
参考文献.....	212
第九章 软磁铁氧体.....	214
9.1 软磁铁氧体材料的特性.....	214
9.1.1 起始磁导率 μ_i	215
9.1.2 Q 值和损耗.....	215
9.1.3 直流叠加特性.....	218
9.1.4 减落系数.....	219
9.2 MnZn 铁氧体.....	220
9.2.1 高磁导率 MnZn 铁氧体.....	221
9.2.2 MnZn 功率铁氧体.....	225
9.2.3 MnZn 铁氧体性能参数之间的关系.....	231
9.2.4 MnZn 铁氧体固相反应过程及烧结气氛对显微结构和性能的影响.....	231
9.2.5 MnZn 铁氧体的晶粒边界.....	234
9.3 NiZn 铁氧体.....	236

9.3.1 NiZn 铁氧体的性能.....	236
9.3.2 NiZn 铁氧体的显微结构与性能的关系.....	237
9.3.3 NiZn铁氧体的离子取代和掺杂.....	237
9.3.4 几种常用 NiZn 铁氧体.....	238
9.3.5 铁氧体的功耗与磁化过程的关系.....	243
9. 4 MgMnZn 铁氧体.....	244
9. 5 射频平面六角铁氧体.....	244
9.5.1 Co ₂ Z 及 Zn 取代的 Z 型、W 型和 Y 型平面六角铁氧体的性能.....	244
9.5.2 离子代换对Co ₂ Z性能的影响.....	245
9.5.3 制备工艺对Co ₂ Z型铁氧体性能的影响.....	248
9. 6 超高频用铁氧体复合材料.....	249
9.6.1 复合 PPs 树脂-NiZn 铁氧体磁导率频谱及磁导率温度特性.....	249
9.6.2 Co ₂ Y-NiCuZn铁氧体复合材料.....	251
9.6.3 NiCuZn-Co ₂ Z 铁氧体复合材料.....	251
9.6.4 铁电体-铁氧体复合材料.....	252
9. 7 叠层片式电感用低温共烧软磁铁氧体材料.....	254
9.7.1 叠层片式电感.....	254
9.7.2 叠层片式电感的制作工艺.....	255
9.7.3 叠层片式电感对铁氧体粉料的要求.....	255
9.7.4 铁氧体的低温烧结技术.....	256
9.7.5 低温共烧 NiCuZn 铁氧体.....	256
9.7.6 低温共烧 MgCuZn 铁氧体.....	261
9.7.7 低温共烧 MnZn 铁氧体.....	261
9.7.8 低温烧结六角晶系铁氧体.....	263
9.7.9 低温烧结复合铁氧体材料.....	265
参考文献.....	265
思考题.....	269
附录 1 常用磁学量在两种单位制中的换算表.....	275
附录 2 常用物理常数表.....	276

第一章 铁氧体概述

磁性材料主要由金属磁性材料和铁氧体磁性材料所组成。其中的铁氧体磁性材料主要用于电子工业及现代信息产业，在国民经济发展中起着十分重要的作用。本书将主要介绍铁氧体及其磁性物理。

本章将对铁氧体作一简要概述，以便大家对铁氧体有个初步了解，包括铁氧体的一般特性、发展史、制备工艺和应用，以及铁氧体的晶体结构和磁性等。所涉及到的一些专业术语如磁化强度、磁感应强度、磁化率、磁导率、矫顽力、共振线宽等，将在以后的章节中详细介绍。

1. 1 铁氧体及其发展史

铁氧体是由铁和其它一种或多种金属元素的氧化物所组成的复合氧化物。铁氧体的英文为 ferrite，早期曾被称为铁淦氧或磁性瓷。铁氧体属亚铁磁性材料，主要有尖晶石型、石榴石型和磁铅石型(六角晶系)等晶体结构。从应用角度又分为软磁、永磁和微波铁氧体材料等几大类。

人类最早接触到的铁氧体是磁铁矿，即 Fe_3O_4 。据《韩非子》记载^[1.1]我国早在公元前3世纪，就发现了磁石(磁铁矿)的磁性，并用天然磁石磨制成四大发明之一的指南针—司南。到了二十世纪三十年代，随着电子技术的发展和对调频天线的需要，使人们重新考虑了磁石和其它磁性氧化物作为非导体磁性介质的利用问题。

1933年日本的武井等人研制成了含钴的永磁铁氧体^[1.2]。1935年荷兰菲利浦实验室的Snoek^[1.3]研究成功含锌的软磁铁氧体材料，确立了制备工艺，在1946年开始了软磁铁氧体材料的工业化生产。雷达、导航和微波通信的出现促进了微波铁氧体材料和器件的发展。1949年Polder提出了铁氧体在微波频率下的磁导率张量特性—旋磁性理论。1952年便有非互易旋磁器件问世(Hogan)^[1.3]。1956年法国的Bertaut^[1.4]以及1957年美国的Geller等人^[1.5]分别独立地发现了磁性石榴石(YIG)，并迎来了六十年代微波铁氧体材料和器件的研制高潮。

经过半个多世纪的发展，铁氧体磁性材料的应用范围从高频推进到微波领域，从静态的永磁性材料拓展到磁记录介质、旋磁介质等。它已经用于人类生活的各个方面，从家用电器、通信、电力、医学，到航空航天、遥感遥控、电子对抗等民用和国防科技领域。

1. 2 铁氧体的特性和分类

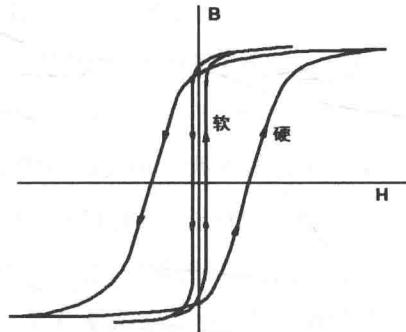
铁氧体的主要特点是电阻率高，一般为 $10^2\sim 10^{12}$ 欧姆·厘米。就其电性而论，属于半导体或绝缘体。而一般金属的电阻率只有 $10^{-6}\sim 10^{-4}$ 欧姆·厘米。在交变磁场中，铁氧体因为具有比金属高约 $10^6\sim 10^{18}$ 倍的电阻率，涡流损耗和趋肤效应都非常小，不必像金属磁性材料(如矽钢片)那样必须轧成薄片或制成非晶薄带才能应用。更主要的是提高了磁性材料的工作频率上限，改善了频率响应特性。在微波频率下，电磁波已经不能穿透一般的金属，因其趋肤深度<1μm，但却能通过电阻率极高的铁氧体，使得微波铁氧体材料成为这一频段中唯一能实用的磁性介质。

就其内禀磁性而言，铁氧体的饱和磁化强度 M_s 比较低。这是由于铁氧体的磁有序排列是亚铁磁性的。即，铁氧体的磁性来源于两个或多个次晶格磁矩之差。常用的MnZn、NiZn和LiZn等铁氧体在室温下 M_s 的最高值 $\leq 414\text{kA/m}$ ($4\pi M_s \leq 5200$ 高斯)。 Fe_3O_4 是室温下具有最高饱和磁强度的铁氧体，它的 $M_s=478\text{kA/m}$ ($4\pi M_s=6000$ 高斯)。而金属磁性材料的饱和磁化强度要高得多，如Fe的 M_s (室温)值为 1718kA/m ($4\pi M_s=21580$ 高斯)，是一般铁氧体的3~4倍。

补偿点是亚铁磁性材料所独具的特性。某些铁氧体的饱和磁化强度温度曲线在低于居里温度的某一温度下具有 $M_s=0$ 的补偿点，例如 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的补偿点为 17°C ，见图 1.16。通过改变成分调节补偿点，可获得室温附近 M_s 温度系数极低的温度稳定性材料(图 1.17)。

在低频下，铁氧体可以具有很高的介电常数， ϵ 可达 10^3 (NiZn铁氧体) $\sim 10^5$ (MnZn铁氧体)，被称为双复介质。目前大量使用的抗电磁干扰元件就是利用了铁氧体作为双复介质的高频损耗特性。

软磁铁氧体(Soft ferrite)是一类很容易被磁化又很易去磁的铁氧体。永磁铁氧体又称硬磁铁氧体(Hard ferrite)，是一类饱和磁化场很高(难于磁化)，除去外磁场后仍有很高剩磁、对外能产生恒定磁场的铁氧体。它们的区别，主要在于磁滞回线的形状和矫顽力 H_c ，如图 1.1 所示：软磁的磁滞回线细长，而永磁的宽大。软磁铁氧体的 H_c 一般 $< 80\text{ A/m}$ (1 Oe)，永磁铁氧体的 H_c 可达 320kA/m (4000Oe)，一般 $> 140\text{ kA/m}$ 。软磁和永磁铁氧体的 H_c 可以相差 5000 倍。微波铁氧体是利用磁导率的张量特性作为旋磁介质工作于微波频段的铁氧体，其 H_c 在 $80\text{~}160\text{A/m}$ 的量级，单从这一点上来看它属于软磁性材料。早年作为记忆磁芯用的矩磁铁氧体也是软磁性材料。作为磁记录介质用的具有高矩形比的钡铁氧体， H_c 高达 65 kA/m ，属半永磁性材料。在本章 1.5 节将分别对尖晶石型^[1.6~1.9]、石榴石型^[1.6,1.10~1.12]和六角晶系^[1.7,1.9,1.13]铁氧体的晶体结构和磁性给出综合介绍。



1. 3 铁氧体材料的制备工艺

多晶铁氧体材料一般采用氧化物法即普通陶瓷工艺来制备。其工艺流程为：配方设计和计算→配料→一次球磨→预烧→二次球磨→成型→烧结→磨加工→检测。其中配方设计和烧结较为重要。一般无需气氛烧结，但MnZn铁氧体和一些高性能微波铁氧体则需要采用气氛烧结。铁氧体磁性材料的主要性能参数，如起始磁导率 μ_i 、矫顽力 H_c 及铁磁共振线宽 ΔH 等，与气孔、另相、晶粒尺寸、晶界沉积物等显微结构密切相关，均属于结构灵敏量。材料的显微结构又取决于工艺。所以当配方确定了之后，工艺水平就决定了材料性能的优劣。工艺设计(工艺参数的选择)和工装设备的配置都很重要。砂磨机、喷雾干燥、造粒机、双向压机、平衡气氛窑炉及气氛烧结炉等先进设备的使用对生产高性能的铁氧体产品有重要作用。图 1.2 给出了砂磨机(a)和喷雾干燥机(b)结构示意图。图 1.3 示出气氛烧结窑炉(a)、液压式压机(b) 和回转式自动压机(c)。

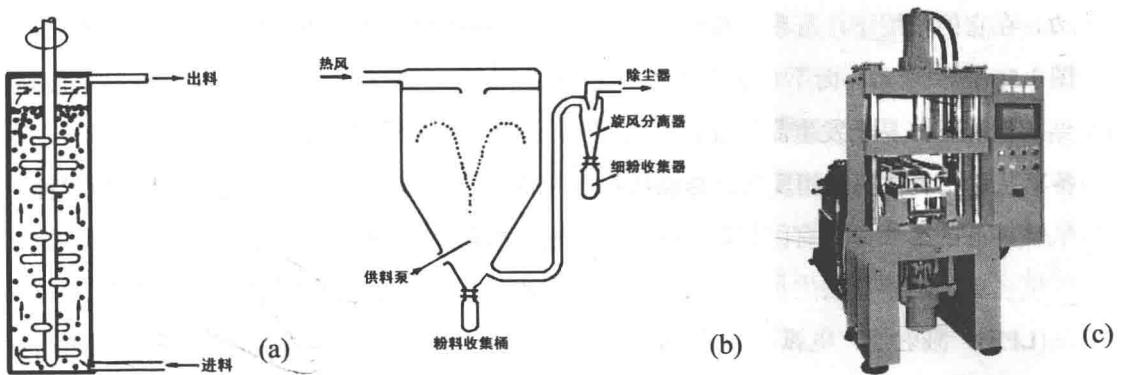


图 1.2(a)砂磨机结构示意图、(b)喷雾干燥机结构示意图^[1.13] 和(c)液压式压机^[1.14]。

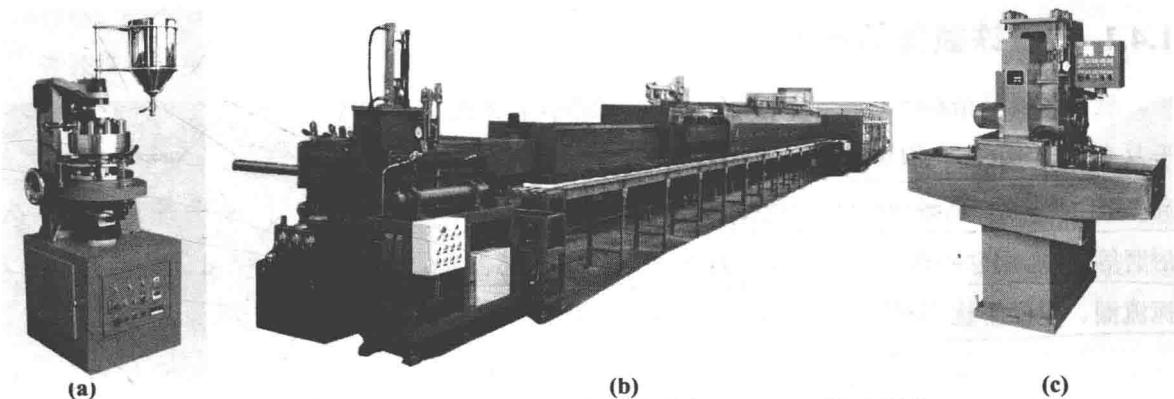


图 1.3(a)回转式自动压机、(b)气氛烧结窑炉和(c)平面磨床^[1.14]。

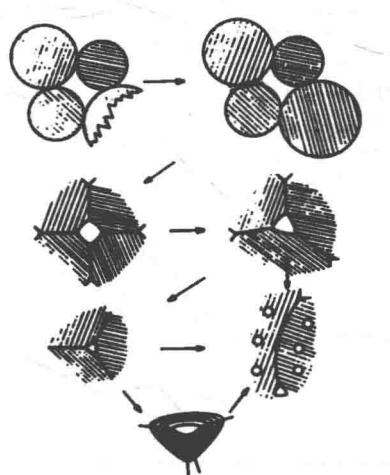


图 1.4 烧结中发生的致密化过程^[1.15]。

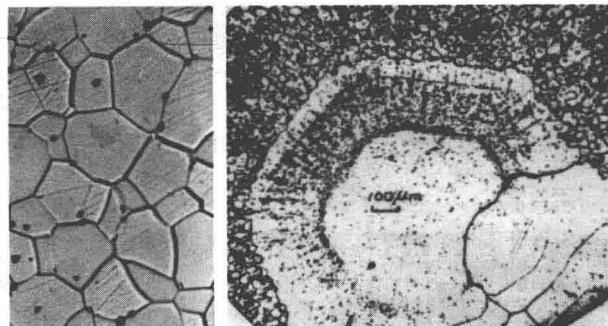


图 1.5 (a)晶粒连续生长的YGdIGs金相照片^[1.17], (b)晶粒异常生长的YCaGeInIG金相照片。异常晶粒中的感生条纹由炉温突变而形成, 用以测量晶粒生长速度^[1.18]。

烧结是铁氧体完成固相反应和实现致密化的关键工序。烧结致密化的原动力是粉末颗粒的表面张力。高温下, 粉料所具有的高能量(表面能和加工应变)会通过物质的输运和空位的流动而向着低能态发展。图 1.4 给出了烧结中发生的致密化和晶粒生长过程^[1.15]: 初期阶段先是从颗粒接触到颗粒颈部长大; 中期阶段形成开口气孔; 到烧结末期, 相对密度 $\geq 95\%$ 在晶界交汇处形成封闭式的气孔。与此同时发生了固相反应, 即由预烧料(铁氧体与氧化物的混合物)逐步形成均匀的单相铁氧体。在烧结期间, 烧结致密化和晶粒生长与固相反应过程是相辅相成的。晶粒生长的动力是晶界

表面张力，在它的作用下，晶界总面积趋于最小^[1.16]。一般要求烧结铁氧体具有较大的均匀晶粒结构，如图 1.5(a)^[1.17]所示；而不希望发生像图 1.5(b)^[1.18]那样的晶粒异常生长。在存在有杂质并伴有液相烧结的情况下，易于发生晶粒异常生长^[1.16,1.19]。

制备工艺对铁氧体的固相反应、显微结构及其性能的影响，将在第七、八、九章中详细讨论。

铁氧体单晶的生长方法有区域熔融法、提拉法、熔盐法(助熔剂法)等。一般多采用熔盐法，各种微波铁氧体单晶的熔盐法生长工艺见第八章。薄膜材料的制备方法有化学气相沉积法(CVD)、液相外延法(LPE)、溅射法、电弧-等离子喷镀法等。YIG 单晶薄膜的液相外延工艺也详见第八章。

1. 4 铁氧体的应用

1.4.1 软磁铁氧体的应用

软磁材料是指利用其磁导率特性的材料。软磁铁氧体由于具有磁导率 μ_i 高、饱和磁感应强度(又称饱和磁通密度) B_s 高、电阻率 ρ 高、高频功耗低等优良电磁性能，以及耐腐蚀、耐磨等特点，用软磁铁氧体磁芯制成的各种变压器、电感器、扼流圈、电磁干扰抑制器和滤波器(图 1.6)等电子元件，在通信、广播、电视、自动控制、计算机、绿色照明、电子设备、IT 及航空航天等技术中有广泛应用。软磁铁氧体中，用于开关电源的功率铁氧体约占总量的 50%，高磁导率软磁铁氧体约占 25%，宽带射频与电子镇流器用软磁铁氧体占 15%，抗电磁干扰的 EMI 抑制元件约占 10%^[1.21]。随着表面安装技术和微电子电路的发展和完善，小型化叠层片式电感类磁性元件的开发和应用备受重视。目前已有 0201 型(0.6×0.3, mm)商品化叠层片式电感器投放市场。如前言中所述，我国已是世界上软磁铁氧体产量最大的国家^[1.22]。

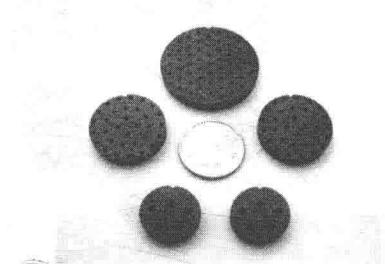
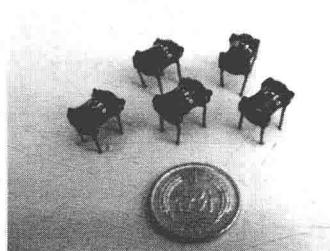
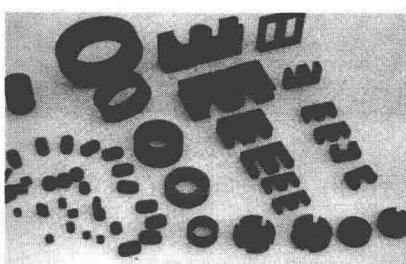
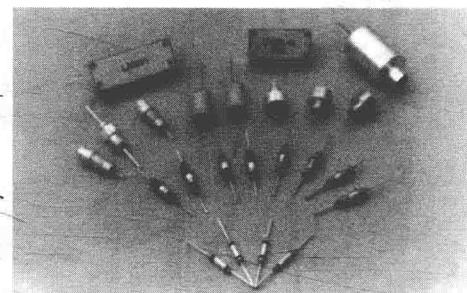


图 1.6 软磁铁氧体宽频带/超高频/低损耗磁芯、电感、变压器、开关电源滤波器、功率 δ 分配合成器等^[1.20]。

1.4.2 永磁铁氧体的应用

永磁铁氧体由于具有原材料丰富、工艺简单成熟、价格低廉、单位磁能积的价格低及耐腐蚀、适合于恶劣工作环境等优点，在汽车启动电机、直流电机、小气隙磁性接头、扬声器、分离器、吸持装置等诸多领域中有着广泛的应用。2005 年永磁铁氧体的产量占全球永磁体总产量的 70%以上^[1.24]。永磁铁氧体的最大应用是~~电机~~，电机用瓦形磁体占总产量的 55%，其中 70% 用于汽车电机。

^[1.25]。现在每辆汽车平均使用的永磁电机在 30 个以上，永磁铁氧体是其首选磁体。例如，装在汽车发动机上的启动电机就有耐高、低温且耐尘埃、盐雾等要求，只有铁氧体材料能完全适用，因此现在 95%以上的启动电机中都采用瓦形永磁铁氧体。汽车的雨刮器电机、燃油泵电机、摇窗电机、冷暖风机电机等也需用高档永磁铁氧体。如前言中所述，我国已是世界上最大的永磁铁氧体生产国^[1.23]。经过几年结构性调整，我国烧结永磁铁氧体行业主导产品已由低利润的喇叭磁体向高附加值的电机磁体转变，以满足汽车行业高速发展市场需求。

1.4.3 微波铁氧体的应用

微波铁氧体可以简单地定义为：在频率 100MHz 和 100GHz 之间作为旋磁介质使用的高电阻率磁性材料。在数百兆赫，微波和软磁铁氧体器件都可以工作，但它们的工作原理是截然不同的。

微波铁氧体多晶器件主要有隔离器、环行器、移相器、开关和功率分配/合成器等(图 1.7)。

环行器和隔离器是最为常用的微波铁氧体器件，也是用量最大的一类微波铁氧体器件，它们属于固定磁场、非互易器件，被广泛应用于雷达、通信、导航、电子对抗、卫星通信、广播电视、微波加热等各个领域的电子设备中，产品品种覆盖从P、L、S、C、Z、Ku、Ka到3mm波段。在通信工程中，环行器、隔离器的需求量正急剧增加^[1.26,1.27]。随着移动通信技术的大力发展，我国已成为手机使用量最大的国家。3G通讯时代的到来，使得对低损耗隔离器的需求量激增。

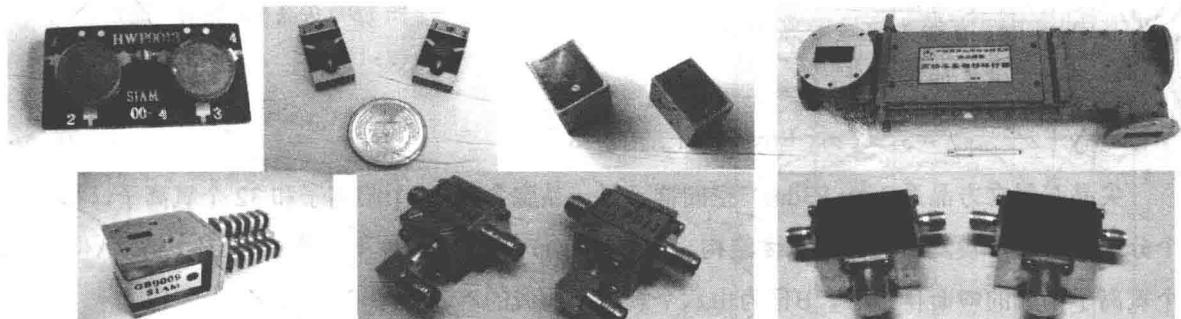


图 1.7 波导/同轴/微带环行器、隔离器、移相器、调制器、电调衰减器、微波集成电路（MIC）组件等微波铁氧体多晶器件^[1.20]。

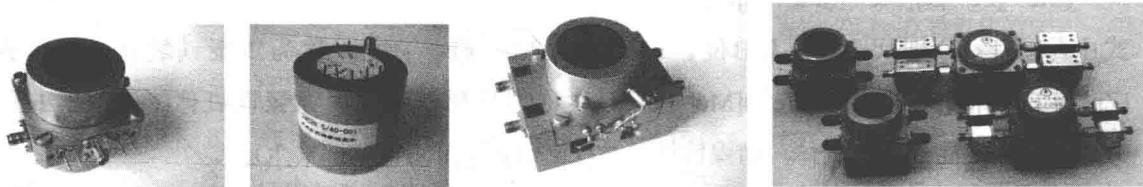


图 1.8 YIG 调谐振荡器（低相位噪声、高扫速）、YIG 调谐滤波器（带通、带阻、高扫速、多倍频程）、YIG 调谐滤波器激励器（模拟/数字）组件、YIG 调谐振荡器滤波器统调组件等微波铁氧体单晶器件^[1.20]。

铁氧体移相器、开关、变极化器等器件是变磁场器件，通过改变外加磁场的大小或方向，来调节铁氧体的磁化状态(不饱和磁化)，从而控制电磁波的相位、传输方向或极化模式。工作在 X、C、S 等波段的铁氧体移相器有非互易、双模互易、圆极化旋转场、椭圆极化等不同品种。移相器的工程化应用较早，海湾战争中美军爱国者导弹系统所显示的快速目标搜索、跟踪、检测和拦截功能中，铁氧体移相器功不可没。爱国者相控阵雷达每个阵面就用了 5000 多个铁氧体非互易移相

器。近来，微波铁氧体器件的叠层片式化研究发展较快。美国 Northrop Grumman 公司开发出了小型化叠层片式铁氧体移相器。电子九所也已研制成低温共烧 Li 系铁氧体超细粉料。

微波铁氧体单晶器件利用单晶材料铁磁共振线宽 ΔH 小的优势(如 $Y_3Fe_5O_{12}$ 的 ΔH 在 15~40 A/m, 0.2~0.5 Oe)，以石榴石铁氧体单晶小球等作为谐振子，通过改变外加磁场调节其共振频率，制成 YIG 调谐滤波器和振荡器等微波铁氧体单晶器件(图 1.8)。它们在微波系统中也有广泛的应用。

1.5 铁氧体的晶体结构和磁性

1.5.1 尖晶石型铁氧体

尖晶石型铁氧体是最早得到广泛应用的铁氧体材料。 $MnZn$ 、 $NiZn$ 、 Li 系和 $MgMnAl$ 系铁氧体是常用尖晶石型铁氧体材料。其中 $MnZn$ 铁氧体主要是用作低频软磁铁氧体； $NiZn$ 铁氧体为高频软磁铁氧体，也用作微波铁氧体； $LiZn$ 系铁氧体主要用作微波铁氧体。 $MgMnAl$ 系铁氧体早期用作记忆磁芯，目前已用得很少了。

尖晶石的分子式可写为

$$X^m Y^n Z^p \dots O_4 \quad (1.1)$$

其中 m 、 n 、 p 等为这些阳离子的价数。

分子式应满足如下条件：

$$x+y+z+\dots=3, \quad mx+ny+pz+\dots=8 \quad (1.2)$$

尖晶石属立方晶系 O_h^7 (F3dm) 空间群。每一晶胞含有 24 个阳离子和 32 个氧离子，相当于 8 个分子，构成了较复杂的面心立方结构。阳离子分布在 A、B 两种不同晶位上(图 1.9)。A 位为由四个氧离子构成的四面体中心。B 位为由六个氧离子构成的八面体中心。

设尖晶石铁氧体的分子式为 $MeFe_2O_4$ ，金属离子分布为：

$$(Me^{2+})_x [Fe^{3+}]_{1-x} [Me^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_{1+x}]O_4 \quad (1.3)$$

式中()和[]分别代表 A 位和 B 位。 $x=1$ 时为 $(Me^{2+})[Fe^{3+}]O_4$ ，称为正型铁氧体，如锌铁氧体 $(Zn^{2+})[Fe^{3+}]O_4$ 。 $x=0$ 时为 $[Fe^{3+}][Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$ ，称为反型铁氧体，如镍铁氧体 $(Fe^{3+})[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$ 。 $0 < x < 1$ 时称为混合型铁氧体，如镍锌铁氧体 $(Zn^{2+})_x [Fe^{3+}]_{1-x} [Ni^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_{1+x}]O_4$ 。

Fe_3O_4 、 Mn 铁氧体和 $LiZn$ 铁氧体的离子分布为：

$$(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4 \quad (1.4)$$

$$(Mn^{2+}_{0.8}Fe^{3+}_{0.2})[Mn^{2+}_{0.2}Fe^{3+}_{1.8}]O_4 \quad (1.5)$$

$$(Zn^{2+})_x [Fe^{3+}]_{1-x} [Li^{1+}_{0.5-0.5x} Fe^{3+}_{1.5+0.5x}]O_4 \quad (1.6)$$

尖晶石铁氧体中 A、B 位磁性离子间存在着强的 A-B 超交换作用，在 0K 下 M_A 与 M_B 成反平行排列。所以尖晶石铁氧体的分子磁矩(见第二章)来源于 A、B 位上磁性离子磁矩之差。在 Mn 系、 Ni 系和 Li 系铁氧体中，均为 B 位(八面体位)次晶格磁矩 M_B 占优势。复合尖晶石铁氧体的磁化强度，取

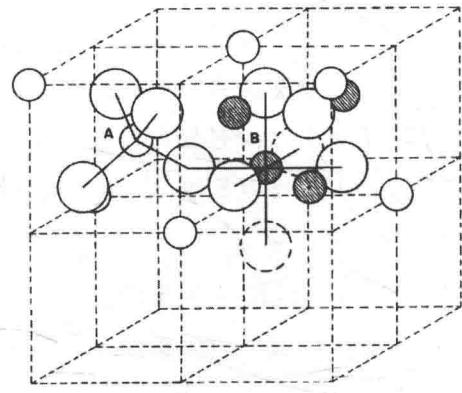


图 1.9 尖晶石晶胞的一部分^[1.6]。