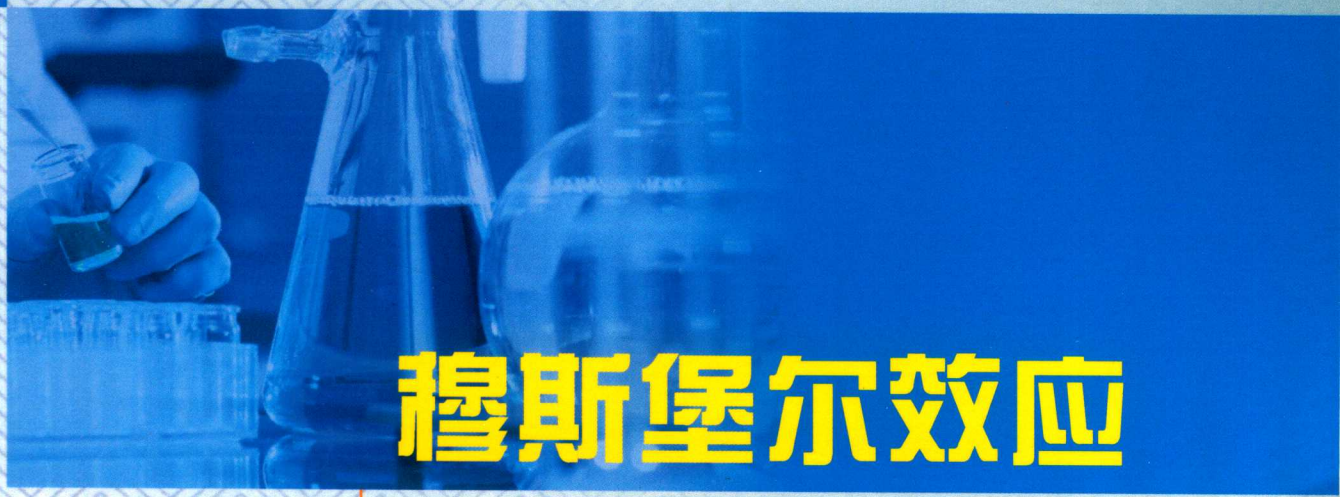
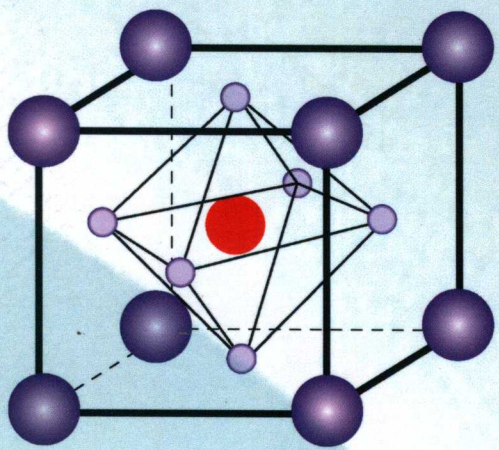


穆斯堡尔效应

在尖晶石氧化物研究中的应用

何 云 林 卿 林锦培 著



科学出版社

穆斯堡尔效应
在尖晶石氧化物研究中的应用

何 云 林 卿 林锦培 著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书重点介绍穆斯堡尔效应在尖晶石型氧化物研究中的应用，并详细分析尖晶石型氧化物材料的结构和磁性能，内容全面新颖。本书也汇集了尖晶石型氧化物材料的穆斯堡尔效应研究成果与相关技术，既介绍穆斯堡尔效应的基本原理，又突出磁性功能材料的先进性和应用的前沿性，是物理学、化学、材料科学、波谱学等学科基础理论研究与应用技术的集成反映。

本书可供从事磁性功能材料合成与制备研究的科研人员参考，也可作为材料科学、穆斯堡尔谱学、化学、凝聚态物理等研究方向研究生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

穆斯堡尔效应在尖晶石氧化物研究中的应用/何云，林卿，林锦培著. —北京：科学出版社，2018.8

ISBN 978-7-03-056591-4

Ⅰ.①穆… Ⅱ.①何… ②林… ③林 Ⅲ.①穆斯堡尔效应-应用-尖晶石-氧化物 Ⅳ.①P578.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 034915 号

责任编辑：万瑞达 / 责任校对：陶丽荣
责任印制：吕春珉 / 封面设计：东方人华平面设计部

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
北京虎彩文化传播有限公司 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2018 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/16
2018 年 8 月第一次印刷 印张：12 1/4
字数：290 000
定价：78.00 元
（如有印装质量问题，我社负责调换〈虎彩〉）
销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62130874

版权所有，侵权必究
举报电话：010-64034315；010-64030229；13501151303

作 者 简 介



何云，现为中国穆斯堡尔谱学专业委员会委员、广西师范大学物理科学与技术学院教授、博士生导师、研究生院院长。现主要从事分子功能材料与纳米氧化物材料的性能研究，主持两项国家自然科学基金项目（项目编号：11364004、11164002）和两项省部级科研项目（项目编号：0991092、0447029）。近些年在 *Materials & Design*、*International Journal of Hydrogen Energy*、*Journal of Alloys and Compounds*、*Hyperfine Interactions*、*Science of Advanced Materials*、*Current Applied Physics*、*Journal of Nanomaterials*、*Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*、*Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 等学术刊物上发表论文 35 篇。



林卿，现为海南医学院物理学副教授、广西师范大学硕士生导师（物理学专业）。现主要从事磁性功能材料的设计与性能研究，主持完成一项厅级项目（八氰基分子磁体的合成与磁性研究）和一项广西核物理与核技术重点实验室开放课题基金项目（MCM-41 磁性介孔复合材料的制备及其吸附性能研究），参与两项国家自然科学基金项目（项目编号：11364004、11164002，均为第二完成人）和一项省级项目（项目编号：0991092，第二完成人）。近些年在 *Materials & Design*、*International Journal of Hydrogen Energy*、*Science of Advanced Materials*、*Hyperfine Interactions*、*Journal of Nanomaterials*、*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*、*Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*、*Journal of Spectroscopy* 等学术刊物上发表论文 20 篇。



林锦培，现为广西师范大学助理研究员。现主要从事纳米氧化物材料的设计与性能研究，参与一项国家自然科学基金项目（项目编号：11364004）。近些年在 *International Journal of Hydrogen Energy*、*Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*、*Journal of Spectroscopy*、*Science of Advanced Materials*、*Journal of Nanomaterials* 等学术刊物上发表论文 7 篇。

序　一

金属氧化物纳米材料是一个前沿领域，并在最近几年取得了惊人的进展。作为纳米科技分支，金属氧化物纳米材料也向基础科学研究提出了挑战，并为新技术的诞生创造了新的研究机遇。其中尖晶石型氧化物材料是最早被系统研究的一类氧化物材料，也是目前种类最多、应用最广泛的氧化物材料。尖晶石型氧化物材料的微结构（物相）及电磁性能随颗粒尺寸发生显著变化，尤其是纳米金属氧化物材料表现出很多新奇的电磁效应，广泛应用于磁流体、磁性药物分散、高密度磁记录、磁存储、晶体磁光效应、气敏传感器及磁探测等中。虽然纳米技术的发展促进了介观微结构金属氧化物材料的研究，但是如何简单有效地制备纳米颗粒材料，并对材料的尺寸和形状进行自组装，调控微观结构，从而实现性能调控是未来金属氧化物纳米材料发展的一个重要方向。

近年来，穆斯堡尔谱技术在研究金属氧化物材料掺杂效应中显示出独特的技术优势，成为一种极为有效的探测工具，其特点是具有极高的能量分辨率。同时穆斯堡尔谱的超精细结构对穆斯堡尔元素化学的、结构的、磁性的变化非常敏感。不同氧化态和电子组态下铁化合物的同质异能位移有一定的范围。由于不同的铁化合物都有特定的穆斯堡尔谱，因此从穆斯堡尔谱拟合数据中可以看出铁在物质中的价态、占位及相变等情况。同时穆斯堡尔谱观测样品时不受样品结晶性的影响，即便是非晶体系也可以表征，而且不需要真空，即可在光照、特定气氛、压力和温度下进行观测。如今，应用穆斯堡尔效应研究物质微观结构已经发展成为一门独立的学科——穆斯堡尔谱学，它是迄今为止能量分辨率最高的物理研究手段，被广泛应用于物理学、物理冶金学、磁学、矿物学、化学、生物学和工业应用等领域，并且在一些交叉学科和领域内也取得了令人瞩目的成就。

著者何云教授的导师为南京大学夏元复教授（俄罗斯科学院外籍院士），夏元复先生是国际著名的穆斯堡尔谱学专家，长期担任中国核物理学会副理事长、中国穆斯堡尔谱学专业委员会主任。在国际穆斯堡尔谱学交流方面，夏元复先生任国际穆斯堡尔谱学委员会委员二十余年，并兼任德国萨尔州立大学客座教授、日本京都大学核反应堆实验所客座教授、日本理化学研究所客座教授。在夏元复先生指导下，著者何云教授组建了广西师范大学物理科学与技术学院凝聚态物理和原子分子物理实验室，并采用核固体方法在复合金属氧化物纳米材料领域展开研究工作，为开创我国西部地区穆斯堡尔谱学研究的新局面做出了一些贡献。

该书主要关注金属氧化物材料的磁性能与穆斯堡尔效应研究，利用磁性测量、结构测试和穆斯堡尔谱学等方法研究了尖晶石型氧化物材料的磁性质、微观结构和磁耦合相互作用机理等。在此也希望该书能对国内穆斯堡尔谱学研究尽一份绵薄之力，同时也期望读者在阅读相关内容时从中体会到穆斯堡尔谱学研究的科学性、趣味性。

王军虎　研究员

国际穆斯堡尔数据中心秘书长（2010）

Mössbauer Effect Reference and Data Journal（ISSN 0163-9587）责任编辑（2010）

International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect（ISIAME 2012）执行主席

International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect（ICAME 2019）执行主席

2017 年夏

序　二

金属氧化物纳米材料是近年来蓬勃发展的跨学科前沿研究领域之一，其中复合金属氧化物纳米材料由于独特的物理化学性质而被广泛应用于高温材料、半导体光电材料、磁性材料、生物和医学材料、传感器及催化剂和催化剂载体等诸多领域。在复合金属氧化物研究中，尖晶石型氧化物由于其组成和结构多变导致的多功能性而备受关注。国内外越来越多的研究机构也投入到新型金属氧化物纳米材料的研究开发工作中，如美国橡树岭国家实验室、瑞士联邦材料测试与开发研究所、法国国家科研中心化学研究所、日本国立材料研究所、中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室、东京工业大学电化学系、巴塞罗那材料科学研究所、清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室等。而随着对氧化物功能-结构-制备三元关系认识的开展与深入，人们发现 AB_2O_4 型（尤其是尖晶石型）金属氧化物具有结构和组成可定向设计和制备可控等优点，并且尖晶石型氧化物往往具有磁、电、光和热等性能，可以用作各种不同的电子元件。有关研究引起了各国研究者的高度重视，美国、英国、日本、德国、法国等均将此研究列入各自的高技术发展规划。

目前，核分析技术是一门现代分析技术，它既是核技术应用中的一个重要领域，也是核物理理论、核射线测量等知识在材料元素、缺陷和结构分析中的具体应用。其通常分为三大类，即超精细相互作用分析技术、活化分析技术、离子束分析技术。在超精细相互作用分析方法中，穆斯堡尔效应（Mössbauer effect）是原子核无反冲的 γ 射线的发射及共振吸收效应，其最突出的特点是具有极高的能量分辨率（10^{-13}），它被发现后立即得到科学界的普遍承认，并且相关研究人员在一些交叉学科和领域内取得了令人瞩目的成就。同时，穆斯堡尔谱可以分析晶格缺陷和杂质对材料微观磁性的影响，特别是分析尖晶石型氧化物的离子分布和迁移情况。由于穆斯堡尔谱学研究的是固体中原子尺寸的微观状态统计总和，而不是宏观平均，因此其最突出的特点是探测能量差极小，具有极高的能量分辨率，其超高的能量分辨率对离子价态和电荷转移的诊断是迄今为止较为有效的方法之一，这是其他化学分析手段无法替代的。

著者何云教授的导师为南京大学夏元复教授（俄罗斯科学院外籍院士），夏元复先生是国际著名的穆斯堡尔谱学专家，长期担任中国核物理学会副理事长、全国穆斯堡尔谱学专业委员会主任，并兼任国际穆斯堡尔谱学委员会委员二十余年。在夏元复先生指导下，著者何云教授组建了广西师范大学变温穆斯堡尔谱测试平台。2010 年国际穆斯堡尔谱学委员会在 *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* 对著者何云教授做了报道（33：179-180），同时著者何云教授也担任了 2012 年穆斯堡尔效应工业应用国际会议（ISIAME 2012: International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect，每四年举办一次）委员会委员、2019 年国际穆斯堡尔效应应用会议（ICAME 2019：International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect，每两年举办一次）委员会委员，并为开创我国变温穆斯堡尔谱学研究的新局面做出了一些贡献。

该书主要关注尖晶石型氧化物材料的磁性与穆斯堡尔效应研究，对读者了解和认识磁性材料的研究动态和应用领域也有所帮助。由于尖晶石型氧化物材料涉及凝聚态物理、物理化学、材料化学等多门学科，因此期望读者在阅读相关内容时有独立的思考与判断，从中体会到尖晶石型氧化物材料研究的科学性、趣味性。

杨永栩　教授

第七届、第八届中国物理学会高能物理分会常务理事

广西高校现代核分析技术及其应用重点实验室主任

广西师范大学理论物理研究所所长

2017年夏

前　言

铁氧体通常是指铁的氧化物，或是指其余一种或多种适当的金属元素和铁的氧化物组成的复合型金属氧化物。铁氧体的种类繁多，根据目前的应用情况，大致可分为软磁、硬磁、旋磁、矩磁和压磁五大类。其中含有铁元素的铁氧体主要包括尖晶石型铁氧体、石榴石型铁氧体、磁铅石型铁氧体和钙钛矿型铁氧体四种基本类型。尖晶石型铁氧体得名于与其结构相同的天然矿石镁铝尖晶石（化学分子式为 $MgAl_2O_4$），是目前应用广泛的非金属磁性材料。当前尖晶石型氧化物材料的设计与合成已经成为物理学界和化学界的热门前沿课题之一，并涉及化学、物理、材料、生命科学等诸多学科。

本书结合纳米复合金属氧化物材料结构的精确设计和未来的发展需求，实现过渡金属/稀土离子掺杂改性研究，并依据纳米尺寸颗粒制备的特点，建立和完善软化学低温合成法（溶胶-凝胶自蔓延纳米尺寸可控制备技术）。在此基础上利用金属离子掺杂改性，通过寻找纳米尺度下软磁金属氧化物的磁耦合相互作用与掺杂化学计量关联度，改善尖晶石型金属氧化物自身的电磁性能，并通过微观结构、磁性、穆斯堡尔效应等性能表征，找出不同掺杂材料的磁性、相变、超精细相互作用等物理参量的调控规律。

本书共分八章，其中第一章为绪论，第二章介绍铁氧体的制备及表征，第三章介绍穆斯堡尔谱实验及数据分析，第四章介绍掺杂非磁性离子的钴铁氧体和镁铁氧体的磁性和穆斯堡尔效应研究，第五章介绍掺杂稀土离子的铜钴铁氧体的磁性和穆斯堡尔效应研究，第六章介绍掺杂稀土离子的铜锌铁氧体的磁性和穆斯堡尔效应研究，第七章介绍掺杂过渡金属的镍铜锌铁氧体的磁性和穆斯堡尔效应研究，第八章介绍掺杂稀土离子的 $Ni_{0.55}Cu_{0.25}Zn_{0.2}Fe_{2-x}RE_xO_4$ 氧化物材料的磁性和穆斯堡尔效应研究。

全书由何云负责统稿，具体分工如下：何云负责前言、第一章、后记的撰写工作，林锦培负责第二章、第六至八章的撰写工作，林卿负责第三至五章的撰写工作，本书的校稿工作由何云、林卿负责。在撰写本书的过程中，特别感谢恩师夏元复先生（南京大学教授、俄罗斯科学院外籍院士）的指点与帮助。同时感谢著名穆斯堡尔谱学家王军虎研究员和广西师范大学杨永栩教授在本书成稿过程中提出的宝贵指导意见和在百忙之中为本书撰写了序言。

本书主要关注尖晶石型氧化物材料的磁性与穆斯堡尔效应研究，在本书出版之际，衷心感谢国家自然科学基金项目（项目编号：11164002、11364004）与广西高校重点实验室专项建设项目（项目编号：F-2911-14-001503、F-2911-15-001807、F-2911-17-000902）对本书研究工作的资助。在尖晶石型氧化物材料的性能分析方面，广西师范大学梁福沛教授、南京航空航天大学戴耀东教授、中国科学院上海应用物理研究所林俊研究员也提出了宝贵的指导意见，在此对众多专家学者表示深深的谢意。在此也感谢课题组雷成龙、张辉、袁光柏、苏凯敏等研究生在本书数据收集方面所做的大量工作，同时杨虎、郭泽平、王云龙在本书的成稿过程中做了大量细致的整理工作。同时感谢科学出版社编辑在本书出版过程中给予的帮助。

尖晶石型氧化物材料的研究是一门新兴学科，同时本书也涉及众多的专业领域（如物理学、化学、材料科学等），因此文字表述方面难免存在疏漏与不妥之处，殷切希望广大读者批评指正。

著　者

2017 年夏

目　录

第一章　绪论 ……1

第一节　铁氧体概述 ……1
第二节　铁氧体分类 ……1
第三节　尖晶石型铁氧体的磁性研究 ……5
参考文献 ……9

第二章　铁氧体的制备及表征 ……11

第一节　铁氧体常用的制备方法 ……11
第二节　溶胶-凝胶自蔓延法 ……13
第三节　样品的表征方法 ……16
参考文献 ……18

第三章　穆斯堡尔谱实验及数据分析 ……19

第一节　穆斯堡尔效应原理 ……19
第二节　穆斯堡尔参数微观结构信息 ……21
第三节　穆斯堡尔谱原始数据拟合与分析 ……22
参考文献 ……64

第四章　掺杂非磁性离子的钴铁氧体和镁铁氧体的磁性与穆斯堡尔效应研究 ……66

第一节　掺杂非磁性稀土离子 Gd^{3+} 的钴铁氧体的磁性与穆斯堡尔谱研究 ……66
第二节　掺杂非磁性离子 Mg^{2+} 的钴铁氧体的磁性与穆斯堡尔谱研究 ……74
第三节　掺杂非磁性离子 Zn^{2+} 的镁铁氧体的磁性与穆斯堡尔谱研究 ……82
参考文献 ……89

第五章　掺杂稀土离子的铜钴铁氧体的磁性与穆斯堡尔效应研究 ……92

第一节　掺杂稀土离子 La^{3+} 的 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_{2-x}La_xO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔谱研究 ……92
第二节　掺杂稀土离子 Sm^{3+} 的 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔谱研究 ……99
第三节　掺杂稀土离子 Gd^{3+} 的 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔谱研究 ……106
参考文献 ……114

第六章　掺杂稀土离子的铜锌铁氧体的磁性与穆斯堡尔效应研究……116

第一节　掺杂稀土离子 La^{3+} 的 $Cu_{1-x}Zn_xFe_{2-y}La_yO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔谱研究……116

第二节　掺杂稀土离子 Sm^{3+} 的 $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔谱研究……121

第三节　掺杂稀土离子 La^{3+} 的 $Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.4}Fe_{2-x}La_xO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔谱研究……130

参考文献……137

第七章　掺杂过渡金属的镍铜锌铁氧体的磁性与穆斯堡尔效应研究……139

第一节　$Ni_{0.8-x}Cu_{0.2}Zn_xFe_2O_4$ 铁氧体纳米晶的结构与穆斯堡尔谱研究……139

第二节　掺杂 Co^{2+} 的镍铜锌铁氧体纳米晶的结构与穆斯堡尔谱研究……146

第三节　掺杂 Bi^{3+} 的镍铜锌铁氧体纳米晶的结构性能研究……158

参考文献……162

第八章　掺杂稀土离子的 $Ni_{0.55}Cu_{0.25}Zn_{0.2}Fe_{2-x}RE_xO_4$ 氧化物材料的磁性与穆斯堡尔效应研究……164

第一节　掺杂稀土离子 Sm^{3+} 的镍铜锌铁氧体纳米晶的结构与穆斯堡尔谱研究……164

第二节　不同煅烧温度 $Ni_{0.55}Cu_{0.25}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ 铁氧体纳米晶的结构与穆斯堡尔谱研究……170

第三节　掺杂不同稀土离子的镍铜锌铁氧体纳米晶的结构与穆斯堡尔谱研究……176

参考文献……181

后记……182

第一章 绪 论

第一节 铁氧体概述

铁氧体一般是指铁族元素和其他一种或多种适当金属元素组成的复合氧化物。较早时，铁氧体曾被称为铁淦氧磁物，简称铁淦氧，由于其生产过程及其外观与陶瓷颇类似，因而在工业上也称为磁性瓷；就导电性而论，其属于半导体，但在应用上其作为磁性介质而被利用。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为 $10^2 \sim 10^8\ \Omega \cdot cm$，而一般金属或合金的电阻率则为 $10^{-6} \sim 10^{-4}\ \Omega \cdot cm$[1]。主要成分为 Fe_3O_4 的磁铁矿是人类最早接触到的铁氧体，这种磁石是在地磁场中被磁化而成的天然存在的永磁铁。我国是最先使用磁石制作出指南针（司南）的国家。20 世纪初期，电工技术基本上只满足于合金磁性材料，一直到 30 年代高频无线电技术迫切地要求既具有铁磁性而电阻率又很高的材料，人们才重新考虑磁石或其他磁性氧化物的利用问题。1930～1940 年，法国、日本、德国、荷兰等都对铁氧体开展了一定数量的研究工作，其中日本的加藤与武井两人研制了含钴铁氧体的永磁材料，而荷兰飞利浦实验室的物理学家斯诺克研究出各种具有优良性能的含锌铁氧体。进入 40 年代后，发达国家实现了软磁铁氧体材料生产的工业化，而大多数国家（包括中国）软磁铁氧体材料的工业化生产，则始于 50 年代[2]。从 80 年代开始，电视机、收录机等家用电子产品的普及刺激了我国铁氧体材料工业的发展，促使我国软磁铁氧体材料的产量有了较大的提高。

随着科学技术的发展，铁氧体不仅在通信广播、自动控制、计算技术和仪器仪表等电子工业部门应用日益广泛，成为其不可缺少的组成部分，而且在宇宙航行、卫星通信、信息显示和污染处理等方面，也开辟了广阔的应用空间[3]。随着对铁氧体研究的不断深入，其应用已经不再限于软磁和永磁材料，而是逐步开发出软磁、硬磁、旋磁、矩磁和压磁五大类铁氧体磁性材料；同时通过对这些材料磁声、磁电、磁光、磁热性能的研究，开发出了各种记录磁头、电声器件、微波器件、超声和水声器件及磁性存储磁芯等[4]。铁氧体材料与器件的发展往往和铁磁学、固体物理学、穆斯堡尔谱学和无线电子学等学科的发展有密切联系[5]，它们相互促进，相互发展，不断开辟出新的应用领域。

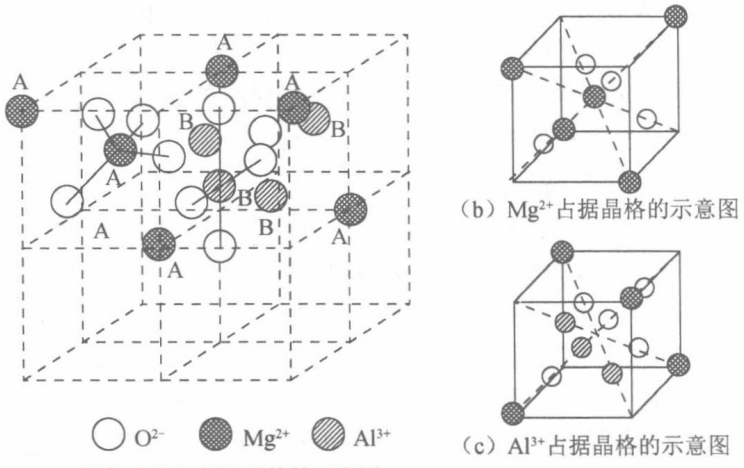
第二节 铁氧体分类

目前进行研究与应用的铁氧体，按照铁氧体的晶格类型主要可以分为 7 类[1]，分别为尖晶石型、石榴石型、磁铅石型、钙钛矿型、钛铁矿型、氯化钠型、金红石型。含有铁元素的铁氧体主要有尖晶石型铁氧体、石榴石型铁氧体、磁铅石型铁氧体和钙钛矿型铁氧体 4 种基本类型。

一、尖晶石型铁氧体

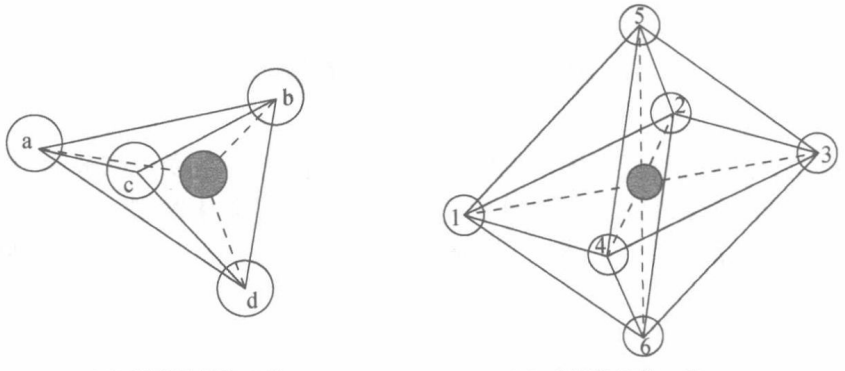
尖晶石型铁氧体[1,6,7]的晶体结构与天然矿石——镁铝尖晶石（$MgAl_2O_4$）结构相同，属

于立方晶系，空间群为O_h^7（$Fd\bar{3}m$）。尖晶石铁氧体的化学分子式的通式为MFe_2O_4，其中二价的M代表金属离子，通常是过渡族元素，常见的包括Co^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}等。分子式中的Fe^{3+}也可以被三价金属离子取代，通常是Al^{3+}、Cr^{3+}或Ga^{3+}。尖晶石的晶格是一个较复杂的面心立方结构（图1-1），一个单晶胞含有8个分子，一个单胞的分子式为$M_8Fe_{16}O_{32}$，所以，一个铁氧体单胞内共有56个离子，其中8个M^{2+}、16个Fe^{3+}、32个O^{2-}。3种离子中，O^{2-}的尺寸最大，晶格结构组成必然以O^{2-}做密堆积，金属离子填充在O^{2-}密堆积的间隙内。在32个O^{2-}密堆积构成的面心立方晶体中包含两种间隙（图1-2），即四面体间隙和八面体间隙。四面体间隙由4个O^{2-}的中心连线构成的4个三角形平面包围而成。这样的四面体间隙共有64个，且四面体间隙较小，只能填充尺寸较小的金属离子。八面体间隙由6个O^{2-}中心连线构成的8个三角形平面包围而成。这样的八面体间隙共有32个，且八面体间隙较大，可填充尺寸较大的金属离子。四面体间隙一般称为A位，用A表示；而八面体间隙一般称为B位，用B表示。若用圆括号表示金属离子占有的四面体晶格A位，而方括号代表金属离子占有的八面体晶格B位，则尖晶石的分子结构式可以写成$(M_\delta^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+})[M_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]O_4$。当$\delta$=1时，表示所有A位晶格被二价的$M^{2+}$占据，而B位晶位则被三价的$Fe^{3+}$占据，称为正尖晶石型铁氧体；当$\delta$=0时，表示所有A位晶格被部分三价的$Fe^{3+}$占据，而二价的$M^{2+}$和三价的$Fe^{3+}$等量占据B晶位，称为反尖晶石型铁氧体；当$0<\delta<1$时，A位晶格和B位晶格上两种金属离子均可占据，称为混合型尖晶石铁氧体。



（a）镁铝尖晶石晶胞结构的示意图　（b）Mg^{2+}占据晶格的示意图　（c）Al^{3+}占据晶格的示意图

图1-1　尖晶石晶胞空间结构的一部分



（a）四面体晶格A位　（b）八面体晶格B位

图1-2　四面体晶格A位和八面体晶格B位的示意图

四面体晶格 A 位和八面体晶格 B 位都是 O^{2-}之间的间隙位置。在理想无畸变的晶格结构中，这两种间隙的最大半径为[7]

$$r_A = \left(u - \frac{1}{4}\right)a\sqrt{3} - r_0$$
$$r_B = \left(\frac{5}{8} - u\right)a - r_0 \tag{1-1}$$

式中，r_0为 O^{2-}的半径（1.32Å）；u 为氧参数（3/8）；a 为晶格常数。

尖晶石型铁氧体是目前广泛研究和应用的铁氧体，如国内外广泛应用的功能材料中的锰锌铁氧体、镍锌铁氧体均为尖晶石型铁氧体，本书研究的钴铁氧体及其掺杂的铁氧体均为尖晶石型铁氧体。而由一种金属离子替代而成的铁氧体称为单组分铁氧体（如 $CoFe_2O_4$），由两种或两种以上的金属离子替代可以合成出双组分铁氧体和多组分铁氧体（如 $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$）[3]。

二、石榴石型铁氧体

石榴石型铁氧体[1,6-8]又称为磁性石榴石，与天然晶体石榴石$(Fe,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$ 有同一类型的晶体结构。晶体结构属于立方晶系，空间群为 $O_h^{10}(Ia^3d)$。石榴石型铁氧体的化学分子式的通式为 $R_3Fe_5O_{12}$，其中三价的 R 代表稀土离子或钇离子，常见的有 Y^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、Gd^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}、Yb^{3+}或 Lu^{3+}等。如果其他金属离子置换部分 Fe^{3+}，就组成石榴石型铁氧体。石榴石型铁氧体晶格属于体心立方结构，每个单胞含有 8 个分子，金属离子填充在 O^{2-}密堆积之间的间隙里，间隙位置可以分为 3 种：①由 4 个 O^{2-}所包围的四面体位置（d 位）有 24 个，为 Fe^{3+}所占据；②由 6 个 O^{2-}所包围的八面体位置（a 位）有 16 个，为 Fe^{3+}所占据；③由 8 个 O^{2-}所包围的十二面体位置（c 位）有 24 个，为较大的 Y^{3+}或 RE^{3+}所占据。于是石榴石型铁氧体的占位结构表示为$\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$，式中{ }、[ ]和( )分别表示 c、a 和 d 位。石榴石型铁氧体的结构如图 1-3 所示。

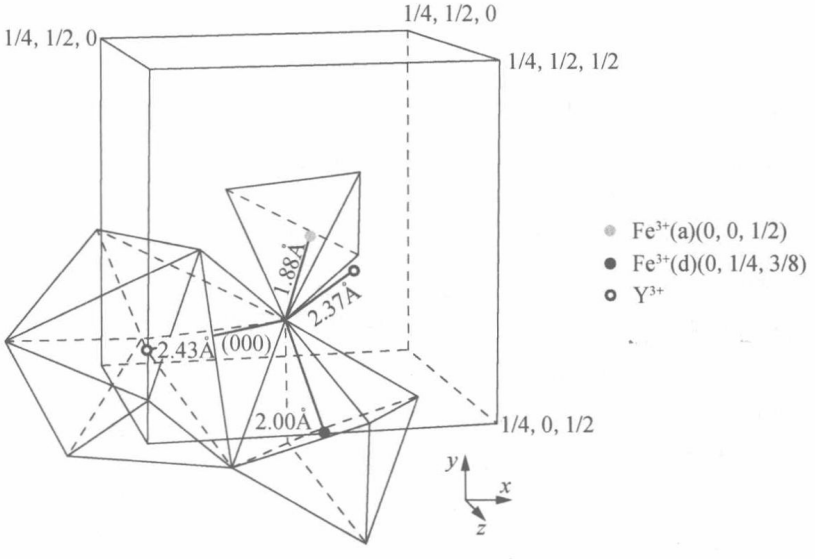


图 1-3 石榴石型铁氧体的结构

当前研究最多的石榴石型铁氧体有钇铁石榴石（$Y_3Fe_5O_{12}$，缩写为 YIG），以其为基础

发展起来的材料一般称为 YIG 材料。因为钇铁石榴石具有铁磁共振线宽窄、介电损耗低及磁晶各向异性小等优良特性，所以它在器件应用方面占有统治地位[9]。

三、磁铅石型铁氧体

早在 1938 年，北欧晶体学家就从天然的磁铅石 $Pb(Fe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5})O_{19}$ 中得到启示，制备了 $PbFe_{12}O_{19}$、$BaFe_{12}O_{19}$ 和 $SrFe_{12}O_{19}$[1]。因此我们把晶体结构和天然磁铅石结构相似的铁氧体称为磁铅石型铁氧体[1,6-8]，磁铅石型铁氧体属于六角晶系，空间群为 D_{6h}^{1}（C6/*mmm*）。磁铅石型铁氧体的化学分子式为 $MB_{12}O_{19}$，其中二价的 M 为阳离子，常见的有 Ba^{2+}、Sr^{2+}或 Pb^{2+}；三价的 B 也为阳离子，常见的有 Al^{3+}、Ga^{3+}、Cr^{3+}或 Fe^{3+}。磁铅石型铁氧体的晶体结构比较复杂，其中 Fe^{3+}分布就有 5 种对称性不同的位置，一般称为 2a、2b、12k、$4f_1$ 和 $4f_2$。1952 年飞利浦实验室制成以 $BaFe_{12}O_{19}$ 为主成分的永磁性材料后，继续进行含钡铁氧体的研究工作，发现了 6 种类似结构的磁铅石型铁氧体，通常分为 M、W、X、Y、Z 和 U 型。而常见的 $BaFe_{12}O_{19}$、$PbFe_{12}O_{19}$ 和 $SrFe_{12}O_{19}$ 为 M 型钡铁氧体，因为 Ba^{2+}、Pb^{2+}、Sr^{2+} 的半径分别为 1.43Å、1.27Å、1.32Å，接近 O^{2-}的半径（1.32Å），所以它们不能进入 O^{2-}组成的间隙中，而是占据 O^{2-}的位置，参与 O^{2-}的堆积；而 Fe^{3+}填充到由 O^{2-}组成的四面体、六面体和八面体间隙中。磁铅石型铁氧体的结构如图 1-4 所示。

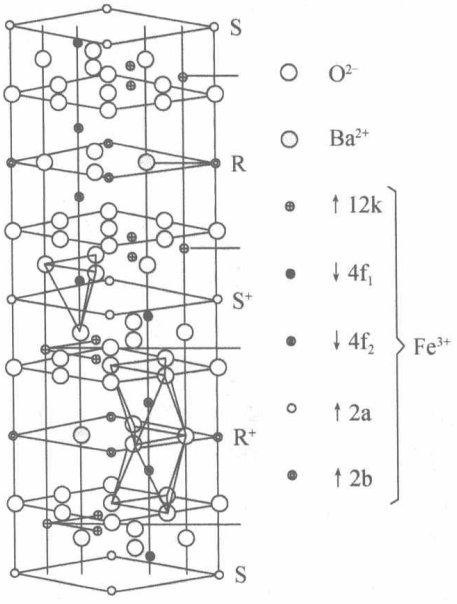


图 1-4　磁铅石型铁氧体的结构

六角晶系的磁铅石型铁氧体具有单轴磁晶各向异性，也具有较高的矫顽力、磁能积、居里温度及良好的化学稳定性等，在永磁、微波、磁光、高密度磁记录介质等方面得到了广泛的应用[10]。

四、钙钛矿型铁氧体

钙钛矿型铁氧体是一种与钙钛矿（$CaTiO_3$）有类似晶体结构的铁氧体[1,3]，其分子式为 $AFeO_3$；钙钛矿型铁氧体属于正交晶系结构，其中 O^{2-}占面心位置、Fe^{3+}占体心位置、A^{3+}占立方的顶点位置，这一结构要求 A^{3+}具有较宽的半径。其在磁性上为成角的反铁磁性（弱铁磁性），满足磁泡材料低饱和磁化强度的要求，因此最早的磁泡材料就是钙钛矿型铁氧体。钙钛矿型铁氧体常和石榴石型铁氧体共生，当初石榴石型铁氧体的发现就是研究钙钛矿型铁氧体的意外收获。其中 $BiFeO_3$ 是一种典型的单相铁磁电材料，也是少数在室温下同时具有铁电性和铁磁性及磁电耦合效应的材料。该材料为一种立方钙钛矿 ABO_3 型结构，理想 $BiFeO_3$ 的晶胞结构如图 1-5 所示。

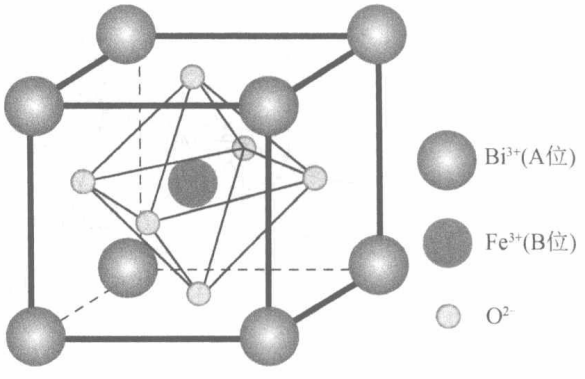


图 1-5　理想 $BiFeO_3$ 的晶胞结构

钙钛矿型铋铁氧体 $BiFeO_3$ 是一种极为特殊的磁电材料，同时具有长程磁有序和长程电极化有序，是当前多铁材料研究的热点之一，它在新型存储器件、自旋电子器件方面都有广泛的应用前景。

第三节 尖晶石型铁氧体的磁性研究

在晶体场的作用下，3d 过渡金属磁性离子的原子磁矩仅等于电子自旋磁矩，而电子的轨道磁矩没有贡献，此现象称为轨道角动量冻结[6]。因此在磁性材料中 3d 电子的磁矩一般仅取决于自旋磁矩，所以铁氧体的磁性来源于所含离子的磁性。对于元素周期表中的第四周期过渡族离子，其最外层为 3d 电子壳层，能够容纳 5 个自旋向上的电子和 5 个自旋向下的电子，前 5 个电子进入壳层自旋向上排列，第 6 个电子进入壳层自旋向下排列，其自旋磁矩在表 1-1 中列出[8]。通过比较测得的铁氧体磁矩与离子磁矩可以发现，铁氧体的磁矩并非简单等于离子磁矩之和。奈尔做出假设，铁氧体中处于不同晶体学位置的金属离子之间的交换作用为负。例如，尖晶石结构中，A 位金属离子和 B 位金属离子分别沿相反的方向自发磁化，但是 A 位金属离子和 B 位金属离子之间的磁化强度却不相等，因此两个相反方向的磁矩不能完全抵消，产生了剩余自发磁化，奈尔称这种磁性为亚铁磁性[7]。从微观磁结构上看，亚铁磁性类似于反铁磁性；从宏观磁结构上看，亚铁磁性类似于铁磁性，这就是亚铁磁性的基本特点，而铁氧体就是典型的亚铁磁性物质。

表 1-1 元素周期表中第四周期过渡族离子的自旋磁矩

离子										3d 电子数目	自旋磁矩
Cr^{4+}										2	$2\mu_B$
Cr^{3+}	Mn^{4+}									3	$3\mu_B$
Cr^{2+}	Mn^{3+}	Fe^{4+}								4	$4\mu_B$
	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Co^{4+}							5	$5\mu_B$
		Fe^{2+}	Co^{3+}	Ni^{4+}						6	$4\mu_B$
			Co^{2+}	Ni^{3+}						7	$3\mu_B$
				Ni^{2+}						8	$2\mu_B$
					Cu^{2+}					9	$1\mu_B$
					Cu^{+}	Zn^{2+}				10	$0\mu_B$

反铁磁性和亚铁磁性的晶体都是离子晶体，其中磁性阳离子被非磁性的阴离子隔开。金属离子之间的距离较大，故反铁磁性和亚铁磁性晶体内的自发磁化不能用直接交换作用模型来解释。克拉默斯认为，这种物质内的磁性离子之间的交换作用是通过隔在中间的非磁性离子为媒介来实现的，这种交换作用称为超交换作用[6,7]。根据克拉默斯的超交换作用模型，铁氧体中的金属离子分布在四面体晶格 A 位和八面体晶格 B 位时，它们的近邻都是 O^{2-}，因此可以有 3 种超交换作用类型，即 A-A、B-B 和 A-B[6]。3 种超交换作用的强弱主要取决于氧离子间的距离、金属离子通过氧离子所组成的键角和金属离子 3d 电子数目及其轨道组态。而 3 种超交换作用中，A-B 超交换作用最强。所有 A 位晶格与 B 位晶格上的离子磁矩都反平行排列，而每一个晶格内的离子磁矩都平行排列，又因为 A 位晶格与 B 位晶