



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105669180 B

(45) 授权公告日 2021.03.19

(21) 申请号 201510952430.8

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2015.10.23

H01F 1/34 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C04B 35/32 (2006.01)

申请公布号 CN 105669180 A

H01Q 1/38 (2006.01)

(43) 申请公布日 2016.06.15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1767087 A, 2006.05.03

62/068,147 2014.10.24 US

EP 0303151 A1, 1989.02.15

62/068,139 2014.10.24 US

US 2012177951 A1, 2012.07.12

62/068,146 2014.10.24 US

WO 2010107098 A1, 2010.09.23

62/068,151 2014.10.24 US

CN 102076629 A, 2011.05.25

(73) 专利权人 天工方案公司

Kyunghan Ahn et al.. Substantial

地址 美国马萨诸塞州

enhancement in intrinsic coercivity on M-type strontium.《APPLIED PHYSICS LETTERS》  
.2013, 第242417-1-4页.

(72) 发明人 M·D·希尔

审查员 颜宏艳

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

权利要求书1页 说明书22页 附图20页

11105

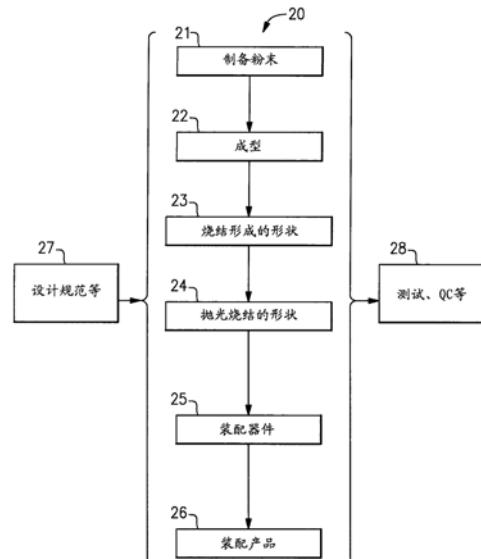
代理人 邱军

(54) 发明名称

提高谐振频率的掺碱Y相六角晶型铁氧体

(57) 摘要

公开的是增强的谐振频率的六角晶型铁氧体材料的实施例(诸如Y相六角晶型铁氧体材料)及其制造方法。在一些实施例中,钠或者钾可以添加到六角晶型铁氧体材料的晶体结构中,以达到在用于射频应用的500MHz到1GHz的范围内的改进的谐振频率。



1. 一种提高六角晶型铁氧体材料的谐振频率的方法,包括:  
提供具有组成 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的Y相六角晶型铁氧体材料;以及  
在Sr位上向所述六角晶型铁氧体中掺杂Na、K或者其它单价碱性金属,以及在钴位上用钪或者镧进行电荷补偿。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中向所述六角晶型铁氧体材料中掺杂硅、铝、锰、或者这三者的任意组合。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中向所述六角晶型铁氧体中掺杂硅,硅作为晶粒生长抑制剂。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中向所述六角晶型铁氧体中掺杂锰,阻止所述组成中的铁 $\text{Fe}^{3+}$ 还原。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中钪用于电荷补偿。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中镧用于电荷补偿。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述六角晶型铁氧体在1GHz频率具有小于6的损耗因子。
8. 一种具有增强的谐振频率的六角晶型铁氧体材料,包括:  
具有组成 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的Y相六角晶型铁氧体材料,在Sr位上向所述材料中掺杂Na、K或者其它单价碱性金属,以及在钴位上包括钪或者镧。
9. 根据权利要求8所述的六角晶型铁氧体材料,其中向所述六角晶型铁氧体材料中掺杂硅、铝、锰、或者这三者的任意组合。
10. 根据权利要求8所述的六角晶型铁氧体材料,其中向所述六角晶型铁氧体中掺杂硅,以及硅作为晶粒生长抑制剂。
11. 根据权利要求8所述的六角晶型铁氧体材料,其中向所述六角晶型铁氧体中掺杂锰,阻止所述组成中的铁 $\text{Fe}^{3+}$ 还原。
12. 根据权利要求8所述的六角晶型铁氧体材料,其中钪用于电荷补偿。
13. 根据权利要求8所述的六角晶型铁氧体材料,其中镧用于电荷补偿。
14. 根据权利要求8所述的六角晶型铁氧体材料,其中所述六角晶型铁氧体在1GHz频率具有小于6的损耗因子。
15. 一种射频装置,包括:  
具有组成 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的Y相六角晶型铁氧体材料,在Sr位上向所述材料中掺杂Na、K或者其它单价碱性金属,以及在钴位上包括钪或者镧。
16. 根据权利要求15所述的射频装置,其中向所述六角晶型铁氧体材料中掺杂硅、铝、锰、或者这三者的任意组合。
17. 根据权利要求15所述的射频装置,其中钪用于电荷补偿。
18. 根据权利要求15所述的射频装置,其中镧用于电荷补偿。
19. 根据权利要求15所述的射频装置,其中所述六角晶型铁氧体在1GHz频率具有小于6的损耗因子。
20. 根据权利要求15所述的射频装置,其中所述装置是天线。

## 提高谐振频率的掺碱Y相六角晶型铁氧体

### 技术领域

[0001] 本公开的实施例涉及准备用于电子应用(并且更特别的,用于射频(RF)电子产品)中的化合物和材料的方法。

### 背景技术

[0002] 对于磁性电介质天线应用,具有尽可能高的磁导系数(更好地小型化因子和自由空间中的阻抗匹配)和尽可能大的谐振频率(最大工作频率)可以是有利的。然而,本领域已知的具有高磁导系数的材料通常具有低的电磁谐振频率,诸如高于1GHz的谐振频率而磁导系数仅为2。

[0003] 一些之前的解决方案具有增加的磁导系数,但是最大可用频率限制为大约500MHz。已经详细提出了对谐振频率的一些适度改进,但是没有显著扩展六角晶型铁氧体材料的可用频率范围。

[0004] 而且,小型化天线系统使其能够运行于500MHz或者之上的频率可以是有利的。达到这个小型化的一种方法是,在小型化因子在给定频率与产品的磁导系数和介电常数的平方根成正比的情形下,使用磁性电介质天线。在这种情况下,利用与RF辐射的磁交互来小型化天线以及电介质元件。其它的考虑是材料必须是绝缘的,以及磁导系数和介电常数尽可能的相互接近来最小化阻抗失配和反射损耗是有利的。改进材料的一个障碍是没有绝缘磁性材料具有高于700MHz的磁导系数以及略微低的损耗。或者在给定频率改进磁导系数或者提高磁性Q值将把磁性电介质天线的使用频率提高到商用和军事重要的微波区域之内。

### 发明内容

[0005] 这里公开的是用于提高六角晶型铁氧体材料的谐振频率的方法的实施例,其包括提供具有组成 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的Y相六角晶型铁氧体材料和在Sr位上向六角晶型铁氧体中掺杂Na、K或者其它单价碱性金属,以及在钴位上用钪或者镧进行电荷补偿。

[0006] 在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体材料中掺杂硅、铝、锰、或者这三者的任意组合。在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体中掺杂硅,以及硅作为晶粒生长抑制剂。在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体中掺杂锰,以及锰阻止化合物中的铁 $\text{Fe}^{3+}$ 还原。

[0007] 在一些实施例中,钪可以用于电荷补偿。在一些实施例中,镧可以用于电荷补偿。

[0008] 在一些实施例中,六角晶型铁氧体可以在1GHz频率具有小于约6的损耗因子。

[0009] 这里公开的是具有增强的谐振频率的六角晶型铁氧体材料的实施例,其包括具有组成 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的Y相六角晶型铁氧体材料,和在Sr位上向材料中掺杂Na、K或者其它单价碱性金属,以及在钴位上包括钪或者镧。

[0010] 在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体材料中掺杂硅、铝、锰、或者这三者的任意组合。在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体中掺杂硅,以及硅作为晶粒生长抑制剂。在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体中掺杂锰,以及锰阻止化合物中的铁 $\text{Fe}^{3+}$ 还原。

[0011] 在一些实施例中,钪可以用于电荷补偿。在一些实施例中,镧可以用于电荷补偿。

[0012] 在一些实施例中,六角晶型铁氧体可以在1GHz频率具有小于约6的损耗因子。

[0013] 这里公开的是射频装置的实施例,其包括具有组成 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的Y相六角晶型铁氧体材料,和在Sr位上向材料中掺杂Na、K或者其它单价碱性金属,以及在钴位上包括钪或者镧。

[0014] 在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体材料中掺杂硅、铝、锰、或者这三者的任意组合。在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体中掺杂硅,以及硅作为晶粒生长抑制剂。在一些实施例中,可以向六角晶型铁氧体中掺杂锰,以及锰阻止化合物中的铁 $\text{Fe}^{3+}$ 还原。

[0015] 在一些实施例中,钪可以用于电荷补偿。在一些实施例中,镧可以用于电荷补偿。

[0016] 在一些实施例中,六角晶型铁氧体可以在1GHz频率具有小于约6的损耗因子。

[0017] 这里公开的是用钾掺杂y相六角晶型铁氧体材料的方法的实施例,其包括提供y相锶六角晶型铁氧体材料,以及用包括钾的三价离子组成或者包括钾的四价离子组成来替换至少一部分锶以形成高谐振频率六角晶型铁氧体,当三价离子用于替换时组成是 $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,M是任意三价离子,以及当四价离子用于替换时化合物是 $\text{Sr}_{2-2x}\text{K}_{2x}\text{Co}_{2-x}\text{N}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,N是任意四价离子。

[0018] 在一些实施例中,x在三价替换中可以从0到1.5,在四价替换中可以从0到0.75。在一些实施例中,y相锶六角晶型铁氧体材料可以包括 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。

[0019] 在一些实施例中,M可以从包括Sc、Mn、In、Cr、Ga、Co、Ni、Fe、Yb、或者任意镧系元素离子的组中选择。在一些实施例中,N可以从包括Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb的组中选择。

[0020] 在一些实施例中,用钾来替换至少一部分锶可以包括向y相锶六角晶型铁氧体材料中加入碳酸钾。

[0021] 在一些实施例中,高谐振频率六角晶型铁氧体可以在1GHz频率具有小于1的损耗因子。

[0022] 在一些实施例中,高谐振频率六角晶型铁氧体可以具有 $\text{Sr}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 或者 $\text{Sr}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 组成。在一些实施例中,高谐振频率六角晶型铁氧体可以具有 $\text{Sr}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 或者 $\text{Sr}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 组成。

[0023] 这里公开的是用于射频操作的天线的实施例,其包括具有用包括钾的三价离子组成或者包括钾的四价离子组成将至少一部分锶替换出去的y相锶六角晶型铁氧体材料,以形成高谐振频率六角晶型铁氧体,当三价离子用于替换时组成是 $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,M是任意三价离子,以及当四价离子用于替换时组成是 $\text{Sr}_{2-2x}\text{K}_{2x}\text{Co}_{2-x}\text{N}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,N是任意四价离子。

[0024] 在一些实施例中,x在三价替换中可以从0到1.5,在四价替换中可以从0到0.75。在一些实施例中,y相锶六角晶型铁氧体材料可以包括 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。

[0025] 在一些实施例中,M可以从包括Sc、Mn、In、Cr、Ga、Co、Ni、Fe、Yb、或者任意镧系元素离子的组中选择。在一些实施例中,N可以从包括Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb的组中选择。

[0026] 在一些实施例中,钾可以包括碳酸钾。

[0027] 在一些实施例中,高谐振频率六角晶型铁氧体可以在1GHz频率具有小于1的损耗因子。

[0028] 在一些实施例中，高谐振频率六角晶型铁氧体可以具有  $\text{Sr}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  或者  $\text{Sr}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  组成。在一些实施例中，高谐振频率六角晶型铁氧体可以具有  $\text{Sr}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  或者  $\text{Sr}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  组成。

[0029] 这里公开了用钾掺杂y相六角晶型铁氧体材料的实施例，其包括具有用包括钾的三价离子组成或者包括钾的四价离子组成将至少一部分锶替换出去的y相锶六角晶型铁氧体材料，以形成高谐振频率六角晶型铁氧体，当三价离子用于替换时组成是  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , M是任意三价离子，以及当四价离子用于替换时组成是  $\text{Sr}_{2-2x}\text{K}_{2x}\text{Co}_{2-x}\text{N}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , N是任意四价离子。

[0030] 在一些实施例中，x在三价替换中可以从0到1.5，在四价替换中可以从0到0.75。在一些实施例中，y相锶六角晶型铁氧体材料可以包括  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。

[0031] 在一些实施例中，M可以从包括Sc、Mn、In、Cr、Ga、Co、Ni、Fe、Yb、或者任意镧系元素离子的组中选择。在一些实施例中，N可以从包括Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb的组中选择。

[0032] 在一些实施例中，钾可以包括碳酸钾。

[0033] 在一些实施例中，高谐振频率六角晶型铁氧体可以在1GHz频率具有小于1的损耗因子。

[0034] 在一些实施例中，高谐振频率六角晶型铁氧体可以具有  $\text{Sr}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  或者  $\text{Sr}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  组成。在一些实施例中，高谐振频率六角晶型铁氧体可以具有  $\text{Sr}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  或者  $\text{Sr}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  组成。

[0035] 这里公开的是磁性电介质六角晶型铁氧体的实施例，其包括具有用钠替换锶以及包括三价离子或者四价离子的y相锶六角晶型铁氧体材料，以形成磁性电介质六角晶型铁氧体，当使用三价离子时磁性电介质六角晶型铁氧体组成是  $\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , 其中M是三价离子，以及当使用四价离子时磁性电介质六角晶型铁氧体组成是  $\text{Sr}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Co}_{2-x}\text{N}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , 其中N是四价离子。

[0036] 在一些实施例中，M可以从包括Al、Ga、Sc、Cr、Mn、In、Yb、Er、Y或者其它镧系元素的组中选择。在一些实施例中，N可以从包括Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb的组中选择。在一些实施例中，x在三价替换中可以从0到约1.5，在四价替换中可以从0到约0.75。

[0037] 在一些实施例中，磁性电介质六角晶型铁氧体可以具有组成  $\text{Sr}_{1.75}\text{Na}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{M}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。在一些实施例中，磁性电介质六角晶型铁氧体可以具有组成  $\text{Sr}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。

[0038] 在一些实施例中，磁性电介质六角晶型铁氧体的损耗因子在频率直到1GHz可以保持在小于4。在一些实施例中，磁性电介质六角晶型铁氧体直到约1GHz可以具有大约5和大约6之间的磁导系数。

[0039] 这里还公开了用于提高六角晶型铁氧体的磁性能的方法的实施例，其包括用钠替换y相锶六角晶型铁氧体材料中的锶以及用三价或者四价离子来进行电荷平衡，以形成磁性电介质六角晶型铁氧体，当使用三价离子时磁性电介质六角晶型铁氧体组成是  $\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , 其中M是三价离子，以及当使用四价离子时磁性电介质六角晶型铁氧体组成是  $\text{Sr}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Co}_{2-x}\text{N}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , 其中N是四价离子。

[0040] 在一些实施例中，M可以从包括Al、Ga、Sc、Cr、Mn、In、Yb、Er、Y或者其它镧系元素的

组中选择。在一些实施例中,N可以从包括Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb的组中选择。在一些实施例中,x在三价替换中可以从0到约1.5,在四价替换中可以从0到约0.75。

[0041] 在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体可以具有Sr<sub>1.75</sub>Na<sub>0.25</sub>Co<sub>1.75</sub>M<sub>0.25</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>组成。在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体可以具有Sr<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>组成。

[0042] 在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体的损耗因子在直到1GHz可以保持在小于4。在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体在直到1GHz频率可以具有大约5和大约6之间的磁导系数。

[0043] 这里还公开了磁性电介质天线的实施例,其包括具有用钠替换锶以及包括三价或者四价离子的y相锶六角晶型铁氧体材料,以形成磁性电介质六角晶型铁氧体,当使用三价离子时磁性电介质六角晶型铁氧体组成是Sr<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>,其中M是三价离子,以及当使用四价离子时磁性电介质六角晶型铁氧体组成是Sr<sub>2-2x</sub>Na<sub>2x</sub>Co<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>,其中N是四价离子。

[0044] 在一些实施例中,M可以从包括Al、Ga、Sc、Cr、Mn、In、Yb、Er、Y或者其它镧系元素的组中选择。在一些实施例中,N可以从包括Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb的组中选择。在一些实施例中,x在三价替换中可以从0到约1.5,在四价替换中可以从0到约0.75。

[0045] 在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体可以具有组成Sr<sub>1.75</sub>Na<sub>0.25</sub>Co<sub>1.75</sub>M<sub>0.25</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>。在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体可以具有组成Sr<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>。

[0046] 在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体的损耗因子在直到1GHz频率可以保持在小于4。在一些实施例中,磁性电介质六角晶型铁氧体在1GHz频率可以具有大约5和大约6之间的磁导系数。

[0047] 这里公开的是合成其它氧化物以提高六角晶型铁氧体的磁性能的方法的实施例,其包括提供y相六角晶型铁氧体材料和按照化学计量合成氧化物Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>、SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>或CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,以形成增强的六角晶型铁氧体材料。

[0048] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以是单相的。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以是两个不同相的。

[0049] 在一些实施例中,Y相六角晶型铁氧体材料可以包括Sr<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>22</sub>。在一些实施例中,氧化物可以包括CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。在一些实施例中,氧化物可以包括SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>。在一些实施例中,氧化物的2%的重量可以合成到y相六角晶型铁氧体材料中。

[0050] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料在800MHz可以具有大于约20的Q值。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料在1GHz可以具有大于约15的Q值。

[0051] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料从800MHz到1GHz可以具有6到8之间的磁导系数。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以具有大约10-11的介电常数。

[0052] 这里还公开了具有包括y相六角晶型铁氧体材料的提高的磁性能的增强的六角晶型铁氧体的实施例,y相六角晶型铁氧体材料具有按照化学计量合成的氧化物Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>、SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>或CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

[0053] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以是单相的。在一些实施例中,增

强的六角晶型铁氧体材料可以是两个不同相的。

[0054] 在一些实施例中,Y相六角晶型铁氧体材料可以包括Sr<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>22</sub>。在一些实施例中,氧化物可以包括CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。在一些实施例中,氧化物可以包括SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>。在一些实施例中,氧化物的2%的重量可以引入到y相六角晶型铁氧体材料中。

[0055] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料在800MHz可以具有大于约20的Q值。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料在1GHz可以具有大于约15的Q值。

[0056] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料从800MHz到1GHz可以具有6到8之间的磁导系数。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以具有大约10-11的介电常数。

[0057] 这里还公开了包括y相六角晶型铁氧体材料的用于高频应用的射频天线的实施例,y相六角晶型铁氧体材料具有按照化学计量合成的氧化物Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>、SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>或CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>以形成增强的六角晶型铁氧体材料。

[0058] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以是单相的。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以是两个不同相的。

[0059] 在一些实施例中,Y相六角晶型铁氧体材料可以包括Sr<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>22</sub>。在一些实施例中,氧化物可以包括CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。在一些实施例中,氧化物可以包括SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>。在一些实施例中,氧化物的2%的重量可以合成到y相六角晶型铁氧体材料中。

[0060] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料在800MHz可以具有大于约20的Q值。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料在1GHz可以具有大于约15的Q值。

[0061] 在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料从800MHz到1GHz可以具有6到8之间的磁导系数。在一些实施例中,增强的六角晶型铁氧体材料可以具有大约10-11的介电常数。

## 附图说明

[0062] 图1示出了Y相六角晶型铁氧体实施例的磁导系数与频率。

[0063] 图2示出了Y相六角晶型铁氧体实施例的晶体结构。

[0064] 图3示出了没有碳酸钾的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0065] 图4示出了具有碳酸钾的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0066] 图5示出了具有钪和引入了0.25%重量的钾的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0067] 图6示出了具有镧和引入了0.25%重量的钾的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0068] 图7示出了具有钪和引入了0.5%重量的钾的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0069] 图8示出了具有镧和引入了0.5%重量的钾的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0070] 图9示出了具有钪和引入了0.25%重量的钠的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于

频率的磁导系数和损耗因子。

[0071] 图10示出了具有钪和引入了0.5%重量的钠的Y相六角晶型铁氧体实施例的基于频率的磁导系数和损耗因子。

[0072] 图11显示了可以实现用来制造引入了Y相六角晶型铁氧体实施例的陶瓷材料的过程的实施例。

[0073] 图12显示了可以实现用来从引入了Y相六角晶型铁氧体实施例的粉末材料形成成型产品的过程的实施例。

[0074] 图13显示了图12的过程的不同阶段的示例。

[0075] 图14显示了可以实现用来烧结诸如在图12和13的示例中形成的成型产品的过程的实施例。

[0076] 图15显示了图14的过程的不同阶段的示例。

[0077] 图16示出了Y相六角晶型铁氧体实施例的磁导系数和损耗因子。

[0078] 图17示出了Y相六角晶型铁氧体实施例的磁导系数和损耗因子。

[0079] 图18示出了具有引入的氧化物的Y相六角晶型铁氧体实施例的磁导系数和磁性Q。

[0080] 图19示出了形成六角晶型铁氧体材料的方法的实施例的流程图。

[0081] 图20示出了形成六角晶型铁氧体材料的方法的实施例的流程图。

[0082] 图21是可以引入公开的六角晶型铁氧体材料的实施例的功率放大器模块。

[0083] 图22是可以引入公开的六角晶型铁氧体材料的实施例的无线设备。

## 具体实施方式

[0084] 这里公开的是可以有利于作为磁性电介质材料使用的材料的实施例。这些磁性电介质材料由于某些有利的材料性能可以特别用于射频(RF)装置中,诸如天线、变压器、电容器、循环器和吸收器。例如,这里公开的磁性电介质材料可以用于高频级别同时保持良好的质量,因此提高了天线和结合该材料的其它装置的上频限制。另外,由公开的磁性电介质材料所提供的一些性能可以有利于小型化因子、降低场浓度、和更好的阻抗匹配,所有这些都有利于射频装置。而且,如图1所示,公开的材料的实施例的磁导系数可以在整个测试的频率范围之内保持相对恒定,因此使得材料有利于天线,尤其是使用多个不同频率范围的天线。

[0085] 磁性电介质材料中最近的发展部分地是由小型化高频天线的期望来驱动的,因此减少了天线的整体足印,同时保持期望的带宽、阻抗、和低的介电损耗。这里公开的是材料和制造磁性电介质材料的方法,该磁性电介质材料具有改进的谐振频率和低的介电损耗,因此提供有利于至少用于射频电子产品的材料。天线性能的两个品质因数包括小型化因子和带宽。首先,小型化因子由以下公式确定:

$$d_{\text{eff}} = d_o (\epsilon_r \mu_r)^{-1/2}$$

[0087] 其中  $d_{\text{eff}}/d_o$  是小型化因子,  $\epsilon_r$  是天线材料的介电常数,以及  $\mu_r$  是天线材料的磁导系数。 $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  都依赖于磁性氧化物天线中的频率。第二有效带宽(或者效率)是由以下公式确定的:

$$\eta = \eta_o (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2}$$

[0089] 其中  $\eta/\eta_o$  描述了材料的效率(或者带宽)。如果  $\mu_r$  最大,该效率是最大的。另外,如果

$\mu_r = \epsilon_r$ , 就对自由空间具有完美的阻抗匹配。

[0090] 六角晶型铁氧体

[0091] 可以具有用于磁性电介质应用的有利磁性能的一类材料是六角晶型铁氧体。六角晶型铁氧体、或者铁氧体, 具有可以直接连接到它们的晶体结构的磁性能。例如, 六角晶型铁氧体都具有磁晶体各向异性, 其中对感应磁场的响应穿过整个晶体结构具有择优定向。另外, 因为六角晶型铁氧体系统在微波(100MHz-20GHz)频率的高磁导系数和吸收, 可以特别地期望六角晶型铁氧体系统, 这对于天线频率是有用的。

[0092] 六角晶型铁氧体晶体系统可以包括晶体结构, 其通常与在磁铁铅矿和包含锶(Sr)或钡(Ba)、诸如铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)或锰(Mn)的二价阳离子和三价Fe的尖晶石结构之间共生。六角晶型铁氧体可以根据磁铁铅矿晶格以不同的晶体结构形成。这些结构包括M相( $SrFe_{12}O_{19}$ )、W相( $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ )、Y相( $Sr_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ )和Z相( $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{42}$ ), 以及结构的组合。图2示出了Y相六角晶型铁氧体的晶体结构。

[0093] 虽然典型的六角晶型铁氧体包含钡, 但是钡原子可以由类似尺寸的原子替换出去, 诸如锶。因此, 用锶原子替换钡原子不会对材料的性能有负面影响, 因为结构应该通常保持相同形状。实际上, 如下面所示的, 使用锶而不是钡可以允许其它处理方法来改进六角晶型铁氧体的磁性电介质性能。

[0094] 可以特别有利地作为磁性电介质材料用于例如高频天线或者其它RF装置的六角晶型铁氧体的一个示例是Y相锶钴铁氧体( $Sr_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ), 通常简化为 $Co_2Y$ 。这里公开的是这类Y相六角晶型铁氧体的实施例, 以及制造它们的方法, 具有用于RF应用的改进的磁性能, 诸如改进的谐振频率、低的磁损耗、以及高Q因子值。

[0095] 本公开的实施例, 教导了用于改进高频应用中使用的六角晶型铁氧体材料的性能特征的方法和处理技术。某些实施例提供了用于制造在更高频率具有降低的磁致限制、改进的谐振频率和扩展的磁导系数的Y相六角晶型铁氧体系统 $Sr_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ( $Co_2Y$ )的改进的方法和处理技术。

[0096] 磁性电介质性能

[0097] 材料的某些性能可以有利于磁性电介质应用(诸如射频天线)中的使用。这些性能包括, 但不局限于, 磁导系数、介电常数、磁性各向异性、磁损耗、和磁性Q值。

[0098] 磁导系数是测量支持材料自己内部磁场的形成的能力。换句话说, 磁导系数是材料响应于施加的磁场所获得的磁化程度。因此, 更高的磁导系数, 或者 $\mu_r$ 或 $\mu'$ , 允许材料支持更高的磁场。因此, 具有高磁导系数对用于射频应用可以是有利的。

[0099] 相对磁导系数和相对介电常数是指示磁性材料在高频天线应用中的性能的特性。相对磁导系数是测量线性响应于相对于自由空间所施加的磁场的材料的磁化程度( $\mu_r = \mu/\mu_0$ )。相对介电常数( $\epsilon_r$ )是相对测量相对于自由空间的极化程度的材料的电子极化程度( $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ )。通常, 磁导系数( $\mu'$ )可以划分为两个分量: 响应于高频的自旋旋转 $X_{sp}$ , 和在微波频率被抑制的畴壁运动 $X_{dw}$ 。磁导系数通常可以表示为 $\mu' = 1 + X_{dw} + X_{sp}$ 。

[0100] 不同于尖晶石, $Co_2Y$ 系统典型地具有非立方体的单位晶格, 平面磁化, 以及对磁导系数各向异性的自旋旋转分量。自旋旋转各向异性也是准备将 $Co_2Y$ 用于高频应用的一个考虑。大的各向异性场( $H_0$ )类似于施加提高了谐振频率的外部磁场, 而小的各向异性场( $H_0$ )改进了磁导系数。 $H_0$ 通常在六角晶型铁氧体中很强大, 诸如 $Co_2Y$ 。这样, 基础平面之外的区域形

成被抑制,材料成为自磁化的。磁导系数和旋转系数之间的关系可以表示为公式 $(\mu_0 - 1) / 4\pi = (1/3)(M_S/H_\theta^A + M_S/H_\phi^A)$ 。对于各向同性旋转系数(如在尖晶石中),关系可以表示如下: $(\mu_0 - 1) / 4\pi = (2/3)(M_S/H^A)$ 。对于 $H_\theta^A$ 不等于 $H_\phi^A$ 的情况: $f_{res}(\mu_0 - 1) = 4/3 \psi M_S [1/2(H_\theta^A / H_\phi^A) + 1/2(H_\phi^A / H_\theta^A)]$ 。相信在旋转因子中的差值越大,自磁化场就越强,这将使得谐振频率进入微波区域。磁导系数快速地落入谐振频率之上。

[0101] 磁性电介质天线材料的另一个性能是磁损耗因子。磁损耗切线描述了材料在某一频率与施加的磁场频率同相时(在这种情况下来自于电磁辐射)的磁响应的能力。这表示为 $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$ 。磁性Q是磁损耗切线的倒数。 $Q = 1/\tan\delta_m$ 。例如,如果损耗因子在某一频率很高,那么材料将不能够运行于那个频率。因此,磁性电介质材料具有低的磁损耗切线一直到诸如高于500MHz、高于800MHz或者高于1GHz的高频可以是很有利的,因为材料将能够用于这些高频处的应用中。大于20的磁性Q因子对于一些应用是有利的。这尤其对于天线选择特定高频信号而不干扰所选择范围附近的其它信号是有用的。

#### [0102] 用钾(K)替换

[0103] 在一些实施例中,对六角晶型铁氧体材料的改进可以通过将钾(K)代入Y相六角晶型铁氧体材料的晶体结构中。这个引入可以与贯穿本公开所述的改进磁性特性的其它方法一起使用或者不起使用。

[0104] 为了提高材料(诸如Y相六角晶型铁氧体)的谐振频率,少量的碱性金属可以掺杂到组成中。例如,锂、钠、钾、和铷都可以掺杂到六角晶型铁氧体中。如此一来,锶原子可以被替换出去以为碱性金属留出空间。添加这个碱性金属,可以阻止铁还原为 $Fe^{2+}$ 态。因为具有1+氧化态的碱性金属替换了具有2+氧化态的Sr,降低了 $Fe^{3+}$ 转化为 $Fe^{2+}$ 的可能性,因为在这种情况下,平均金属氧化态变得很低。因此,在烧结期间抑制了铁还原。通过避免铁还原,谐振频率的阈值可以比之前已经获得的值更高。 $Fe^{2+}$ 降低了谐振频率,并有助于磁性和电介质损耗切线。因此,增加的谐振频率,以及降低的磁损耗切线,可以之后导致对应的磁性Q因子的增加,允许所公开的材料的实施例具有作为磁性电介质材料的有利的用途。

[0105] 在一些实施例中,钾(K)可以作为额外材料增加到 $Sr_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ 中,例如,以碳酸钾的形式。然而,其它的钾源也可以使用,特定的钾成分是不受限的。而且,在一些实施例中,钾可以替换晶体结构中的锶晶格点。碳酸钾可以以最合适的氧化物混合量加入结构中,并可以变成引入到结构中,例如在材料的热处理期间。

[0106] 铷和钾对于它们的原子具有不同的电荷,铷是2+,且钾(或钠)是1+,因此可以使用一些电荷平衡来避免Y相六角晶型铁氧体的晶体结构的明显的或者有害的变形。在一些实施例中,三价或者四价元素可以替换钴(具有2+电荷,类似于铷),这可以补偿由 $K^+$ 替换 $Sr^{2+}$ 出现的电荷失衡,因此导致大体均衡的化学结构。由于提供电荷平衡的能力,可以使用两种系列的混合物,一种是三价离子替换钴,一种是四价离子替换钴。

[0107] 对于三价离子替换,下面示例的组成可以用于某些实施例中:

[0108]  $Sr_{2-x}K_xCo_{2-x}M_xFe_{12}O_{22}$

[0109] 其中M是任意三价离子。例如,M可以是Sc、Mn、In、Cr、Ga、Co、Ni、Fe、Yb、Er、Y或者任意镧系元素离子,特定元素是不受限的。而且,x值可以在从大约0到大约1.5的范围内。在一

些实施例中,  $0.2 < x < 0.7$ 。

[0110] 对于四价离子替换, 下面示例的组成可以用于某些实施例中:

[0111]  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_{2x}\text{Co}_{2-x}\text{N}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

[0112] 其中N是任意四价离子。例如, N可以是Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb, 特定元素是不受限的。而且, 在一些实施例中, x值可以在从大约0到0.75的范围内。在一些实施例中,  $0.2 < x < 0.5$ 。

[0113] 图3-4显示了使用上述增加碳酸钾的替换技术的阻抗光谱。典型的, 阻抗光谱是使用电介质光谱学执行的, 也被称为阻抗光谱学或者电化学阻抗光谱学。该阻抗光谱可以有利地显示出作为不同频率函数的介质的不同的电介质性能。

[0114] 在图3-4中, 阻抗光谱显示了跨频率范围的磁导系数( $\mu'$ )以及损耗因子( $\mu''$ )。用于射频应用的磁性电介质材料在跨频率范围时的性能具有最小改变是有利的, 特别是最小 $\mu''$ , 以及因此在那些特定频率具有最小的损耗切线。当损耗切线开始增加或者出现峰值, 材料可能变得不适合用于使用频率的那个特定范围的天线应用。

[0115] 与最小化损耗切线峰值一起, 将损耗切线峰值(或者快速增加)调节至尽可能高的频率可以是有利的。如所述的, 当损耗切线出现峰值时, 材料在那些特定频率可能变得无用。因此在更高频率处具有损耗切线峰值可以通常意味着材料可以用于更高频率(直至峰值)而具有最小的损耗。

[0116] 特别的, 图3示出了没有引入碳酸钾的磁导系数。因此, 组成是纯烧结的 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 而没有使用碳酸钾。

[0117] 如图3所示, 材料的 $\mu''$ (损耗因子)可以在低频变化很大。而且, 随着频率增加,  $\mu''$ 稳定地增加(在大量减少低频的变化之后)直至其开始通常地指数级增长。

[0118] 另一方面, 图4示出了其中加入了碳酸钾的 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的磁导系数和损耗因子。

[0119] 如图4所示, Y相六角晶型铁氧体材料的实施例的损耗因子比图3所示的更低。而且, 图4所示的损耗因子实际上随着频率增加到某个点, 诸如1和10MHz之间而降低。在大约100MHz到大约800MHz范围内, 在增加之前, 损耗因子相对稳定地保持在大约0.7。然而, 即使在1GHz的高频, 材料仍然具有仅仅大约1的损耗因子。回看之前没有碳酸钾的图3, 很清楚地显示出添加的碳酸钾极大地降低了Y相六角晶型铁氧体材料的损耗因子, 使得对于高频射频应用很有利。

[0120] 而且, 图1显示了没有引入碳酸钾的公开的材料实施例的磁导系数与频率图表。如图1所示, 材料的磁导系数在整个测试的频率范围保持相对恒定。通常, 材料的磁导系数保持在恰好低于2.5, 虽然随着测试频率增加会有一些微小提高。磁导系数在大约160MHz增加到超过2.5。

[0121] 图5显示了上述讨论的三价替换的六角晶型铁氧体材料的磁导系数和损耗因子, 其中M是Sc, 以及其中 $x=0.25$ 。

[0122] 如图5所示, Y相六角晶型铁氧体材料的实施例的 $\mu''$ (损耗因子)非常低, 几乎达到0。即使频率增加到超过1GHz, 材料仍然保持低于0.5的损耗因子。在保持较低损耗因子的同时, 图5所示材料也保持大约4的磁导系数。

[0123] 而且, 在保持较低损耗因子的同时, 图5所示材料也保持超过3的磁导系数, 这比Y相六角晶型铁氧体材料的典型值更大, 因此可以向材料提供有利的性能。

[0124] 因此,因为较低的损耗因子和较高的磁导系数,上述的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例对作为磁性电介质材料使用可以是有利的,诸如在射频天线或者其它高频应用中。

[0125] 图6示出了上述讨论的三价替换的六角晶型铁氧体材料的磁导系数和损耗因子,其中M是In,以及其中x=0.25。

[0126] 如图6所示,Y相六角晶型铁氧体材料的实施例的损耗因子非常低,几乎达到0。即使频率增加到超过1GHz,材料仍然保持低于0.5的损耗因子。直至超过1GHz,材料的损耗因子才开始出现峰值,如所示的可以在1GHz之后明显提高。

[0127] 而且,在保持较低损耗因子的同时,图6所示材料也保持超过3(保持在大约3.5)的磁导系数,这比Y相六角晶型铁氧体材料的典型值更大,因此可以向材料提供有利的性能。

[0128] 因此,因为较低的损耗因子和较高的磁导系数,关于图6所示的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例对作为磁性电介质材料使用可以是有利的,诸如用于射频天线或者其它高频应用。

[0129] 图7示出了具有三价替换的六角晶型铁氧体材料的磁导系数和损耗因子,其中M是Sc,以及其中x=0.5。

[0130] 如图7所示,Y相六角晶型铁氧体材料实施例的损耗因子非常低,几乎达到0。即使频率增加到超过1GHz,材料仍然保持低于1的损耗因子。直至超过1GHz,材料的损耗因子才开始出现峰值,如所示的可以在1GHz之后明显提高。

[0131] 而且,在保持较低损耗因子的同时,图7所示材料仍然保持大约3到大约4的磁导系数,这比Y相六角晶型铁氧体材料的典型值更大。

[0132] 因此,因为较低的损耗因子和较高的磁导系数,关于图7所示的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例对作为磁性电介质材料使用可以是有利的,诸如在射频天线或者其它高频应用中。

[0133] 图8示出了具有三价替换的六角晶型铁氧体材料的磁导系数和损耗因子,其中M是In,以及其中x=0.5。

[0134] 如图8所示,Y相六角晶型铁氧体材料实施例的损耗因子再次非常低,虽然比上述其他图的稍高。当损耗因子开始增加,损耗因子从大约100MHz到大约800MHz大大地减少到接近0。然而,即使增加,Y相六角晶型铁氧体材料在1GHz保持大约2的损耗因子。

[0135] 而且,在保持较低损耗因子的同时,图8所示的材料还包含大于4,大约在4-5的磁导系数,这比标准Y相六角晶型铁氧体材料的两倍还大。而且,在磁导系数增加到大约6的情况下,注意到在大约1GHz的磁导系数有大峰值。因此,在1GHz,材料的实施例具有较大磁导系数同时仍然保持相对低的损耗因子。

[0136] 因此,因为较低的损耗因子和较高的磁导系数,关于图8所示的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例对作为磁性电介质材料使用可以是有利的,诸如在射频天线或者其它高频应用中。

[0137] 用钠(Na)替换

[0138] 虽然上述公开显示了一种改进Y相六角晶型铁氧体材料的磁性能的方法,但是可以通过将钠替换到Y相六角晶型铁氧体材料的晶体结构中来对六角晶型铁氧体材料进行不同的改进。该引入可以与整个申请讨论的改进磁性能的其它方法一起使用或者不起作用。

[0139] 为了增加材料(诸如Y相六角晶型铁氧体)的谐振频率,少量的碱性金属可以掺杂到组成中。例如,锂、钠、钾、和铷都可以添加到六角晶型铁氧体中。如此一来,锶原子可以被替换出去以为碱性金属留出空间。添加碱性金属,可以阻止铁还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 态。因为具有1+氧化态的碱性金属替换了具有2+氧化态的Sr,就降低了 $\text{Fe}^{3+}$ 转化为 $\text{Fe}^{2+}$ 的可能性,因为在这种情况下,平均金属氧化态变得很低。因此,在烧结期间抑制了铁还原。通过避免铁的还原,谐振频率的阈值可以比之前获得的值更高。 $\text{Fe}^{2+}$ 降低了谐振频率,有助于磁和电介质损耗切线两者。因此,增加的谐振频率,以及降低的磁损耗切线,然后可以导致对应的磁性Q因子的增加,允许公开的材料的实施例具有作为磁性电介质材料的有利的用途。

[0140] 在一些实施例中,钠(Na)可以作为原子来替换到Y相六角晶型铁氧体材料的晶体结构。通过将钠引入到晶体结构中,可以达到很高的磁导系数值,同时保持高Q值,因此改进了作为磁性电介质材料使用的材料的实施例。

[0141] 在一些实施例中, $\text{Na}^+$ 可以用来替换出Y相六角晶型铁氧体中的一些 $\text{Sr}^{2+}$ 原子。该替换可以通过多种方法执行,以及可以包括具有钠的多种组成,替换的方法是不受限的。例如,在一些实施例中,锶替换为钠可以在晶格中没有电荷补偿的别处来执行,或者通过在Sr-Co-Y晶格中的耦合替换具有电荷补偿来执行。

[0142] 然而,锶和钠对于它们的原子具有不同的电荷,锶是2,且钠是1,因此可以使用一些电荷平衡来避免任意晶体结构的明显的变形。在一些实施例中,三价或者四价元素可以替换钴(具有2+电荷,类似于锶),这可以补偿由 $\text{Na}^+$ 替换 $\text{Sr}^{2+}$ 出现的电荷失衡,因此导致大体均衡的化学结构。由于提供电荷平衡的能力,可以使用两种系列的化合物,一种是三价离子替换钴,一种是四价离子替换钴。

[0143] 对于三价离子替换,可以使用下面示例的组成:



[0145] 其中M是三价阳离子,诸如Al、Ga、Sc、Cr、Mn、In、Yb、Er、Y或者其它镧系元素,虽然三价离子是不受限的。而且,x值可以在从大约0到大约1.5的范围内。在一些实施例中,0.2  $< x < 0.7$ 。

[0146] 对于四价铁替换,可以使用下面示例的方程式:



[0148] 其中,N可以是Si、Ge、Ti、Zr、Sn、Ce、Pr、Hf或Tb,然而四价离子是不受限的。而且,x值可以在从大约0到大约1.5的范围内。在一些实施例中,0.2  $< x < 0.7$ 。在一些实施例中,当x=0.4时,还可以在较低的损耗获得很高的磁导系数值。

[0149] 图9-10显示了使用上述公开的替换技术的阻抗光谱。典型地,阻抗光谱是使用电介质光谱学来执行的,也被称为阻抗光谱学或者电化学阻抗光谱学。该阻抗光谱可以有利地显示出作为不同频率的函数的介质的不同电介质性能。

[0150] 在图9-10中,阻抗光谱显示了跨越频率范围的磁导系数( $\mu'$ )以及损耗因子( $\mu''$ )。射频应用在跨越频率范围时具有最小移动可以是有利的,这显示了在那些特定频率具有最小的损耗。当损耗因子开始出现峰值时,在用于那些频率时材料可能体现出更多损耗。在某个点,由于高损耗,对于天线应用材料在那个特定频率范围将变得无法使用。

[0151] 与最小化损耗因子峰值一起,将损耗因子峰值调节至尽可能高的频率可以是有利的。如所述的,当损耗因子出现峰值时,材料在那些特定频率可能变得无用。因此将损耗因

子峰值处于更高频率可以通常意味着材料可以用于更高频率而具有最小的损耗。

[0152] 图9示出了使用Sc的六角晶型铁氧体材料的磁导系数和损耗因子,其中x=0.25。因此,通用方程式是 $\text{Sr}_{1.75}\text{Na}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。

[0153] 如图9所示,Y相六角晶型铁氧体材料实施例的损耗因子不超过4直至1GHz。实际上,六角晶型铁氧体材料的损耗因子保持相对恒定为大约3直至接近800MHz。

[0154] 在保持较低损耗因子的同时,图9所示材料仍然保持大约5的磁导系数。这比在典型的Y相六角晶型铁氧体材料中发现的磁导系数的两倍还大。

[0155] 因此,因为较低的损耗因子和较高的磁导系数,关于图9所示的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例对作为磁性电介质材料使用可以是有利的,诸如在射频天线中。

[0156] 图10示出了使用Sc的六角晶型铁氧体材料的磁导系数和损耗因子,其中x=0.5。因此,通用方程式是 $\text{Sr}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 。

[0157] 如图10所示,Y相六角晶型铁氧体材料的实施例的损耗因子不超过4直至1GHz。实际上,六角晶型铁氧体材料的损耗因子保持相对恒定为只小于3直至接近800MHz。即使在1GHz频率,材料仅仅具有大约3的损耗因子。因此,该公开的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例尤其适合于高谐振频率天线应用。

[0158] 此外,在保持较低损耗因子的同时,图10所示的材料也保持大约5到大约6的磁导系数。这超过在典型的Y相六角晶型铁氧体材料中发现的磁导系数的两倍到大约三倍。

[0159] 因此,因为较低的损耗因子和较高的磁导系数,关于图10所示的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例对作为磁性电介质材料使用可以是有利的,诸如在射频天线中。

#### [0160] 制备工艺

[0161] 图11-15示出了制造铁氧体装置,诸如射频天线的工艺,该铁氧体装置使用上述公开的六角晶型铁氧体材料的实施例中的一个或者多个以及具有这里所述的一个或者多个特征。图11显示了可以实现用于制造具有一种或多种前述性能的陶瓷材料的工艺20。在方框21中,可以制备粉末。在方框22中,可以由制备粉末形成成型物。在方框23中,可以烧结成型物。在方框24中,可以抛光烧结物以产生具有一个或者多个期望性能的抛光的陶瓷物。

[0162] 在抛光的陶瓷物是装置的一部分的情形的实现方式中,在方框25中装置可以装配。在装置或者抛光的陶瓷物是产品的一部分的情形的实现方式中,在方框26中产品可以装配。

[0163] 图11进一步显示了示例的工艺20的一些或者所有步骤可以基于设计、规范等等。类似地,一些或者所有步骤可以包括或者经受测试、质量控制等等。

[0164] 制备粉末可以包括一个或者多个这里所述的性能,和/或便于形成具有这里所述的一个或者多个性能的陶瓷物。

[0165] 在一些实现方式中,这里所述的制备粉末可以通过不同的成型技术形成不同形状。作为示例,图12显示了可以如这里所述的实现为从制备的粉末材料压制形成成型物的工艺50。在方框52中,可以向成型模填充期望数量的粉末。在图13中,配置60显示了成型模为61,其限定了尺寸为容纳粉末63的体积62,并允许施加这种力量。在方框53中,模中的粉末可以被压缩以形成成型物。配置64显示了,随着活塞65被压(箭头66)入由模61限定的体积62,粉末处于中间压缩形式67。在方框54中,可以从模中消除压力。在方框55中,可以从模(61)中取出活塞(65)以打开容器(62)。配置68显示了模(61)的打开的容器(62),由此允许

从模中取出成型物69。在方框56中，成型物(69)可以从模(61)中取出。在方框57中，成型物可以保存用于进一步处理。本领域技术人员所熟知的其它成型方法包括但不限于，等静压成型、流延成型、轧膜成型和挤压成型。

[0166] 在一些实现方式中，如这里所述制造出来的成型物可以烧结以得到陶瓷装置的期望的物理性能。图14显示了可以实现以烧结这种成型物的工艺70。在方框71中，提供成型物。在方框72中，将成型物引入烧结窑中。在图15中，显示了多个成型物69装载到烧结盘80上。示例盘80显示为限定了尺寸为在表面82上容纳成型物69的凹槽83，以使得盘的上边缘高于成型物69的上部。这种配置允许装载的盘在烧结工艺期间可以堆叠起来。示例盘80进一步显示为在侧壁限定了切口83，以允许改善在凹槽83中的热气流的循环，即使当盘堆叠在一起。图15进一步显示了多个装载的盘80的堆叠84。可以提供顶盖85，以使得顶部盘中装载的物体通常与下面盘中的物体经受相同的烧结情况。

[0167] 在方框73中，对成型物施加热以得到烧结物，诸如天线。这种热应用可以通过使用窑来达到。在方框74中，烧结物可以从窑中取出。在图15中，具有多个装载的盘的堆叠84描述为引入窑87中(阶段86a)。这种堆叠可以根据期望的时间和温度曲线穿过窑移动(阶段86b、86c)。在阶段86d中，叠层84描述为从窑中取出以冷却。

[0168] 在方框75中，可以冷却烧结物。这种冷却可以是基于期望的时间和温度设置。在方框206中，冷却的物体可以经历一个或者多个抛光操作。在方框207中，可以执行一个或者多个测试。

[0169] 这里所述的粉末的不同形式和成型物的不同形式的热处理是煅烧、烧制、退火、和/或烧结。应当理解这些术语在一些合适的场景中、以上下文特定的方式，可以相互交换使用，或者它们的组合。

[0170] 替换钪、硅和/或锰

[0171] 对于磁性电介质天线应用，具有尽可能高的磁导系数可以是有利的。具有高的磁导系数可以导致对磁性电介质应用的很多好处，诸如改进的小型化因子，因此导致组件更小的整体足印，以及对自由空间的阻抗匹配。而且，具有高的谐振频率可以是有利的，其可以最大化引入了该材料的电子装置的操作频率，因此允许电子装置用于更高的频率领域。

[0172] 然而，在现有技术中典型地用于天线应用的高磁导系数磁性氧化物倾向于具有低的谐振频率。具有高谐振频率的少量材料通常具有低的磁导系数，使得它们不适合用于高频磁性电介质应用中。例如， $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Sr-Co-Y相)具有高于1GHz的谐振频率，但是磁导系数仅为2。因此，现有技术中的材料不能有效地用于处理高频应用。

[0173] 之前的解决方案着眼于提高Z相六角晶型铁氧体材料(例如， $\text{Co}_2\text{Z}-\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ )的谐振频率。特别的，已经执行了用碱性金属替换 $\text{Co}_2\text{Z}$ 中的钡离子，例如美国专利8,524,190和8,609,062中所公开的，其全部内容通过引用结合于此。虽然为钡加入碱性金属提高了材料的谐振频率，但是材料的可用频率可以仍然低于期望。所以虽然上述公开中已经详细说明了对谐振频率的适度改进，但是它们可能没有明显扩展 $\text{Co}_2\text{Z}$ 材料的可用频率范围。

[0174] 因此，这里公开的实施例是Y相锶六角晶型铁氧体材料( $\text{Co}_2\text{Y}$ )，如上所讨论的，可以具有高磁导系数同时具有高谐振频率，因此使得材料有利于用于高频天线应用中。

[0175] 在一些实施例中，磁导系数可以是使用Sr-Co-Y相六角晶型铁氧体材料的耦合替换的典型值的双倍或者三倍。而且，Y相六角晶型铁氧体材料的谐振频率，相对于Z相材料，

可以提高到大约500MHz到大约1GHz的范围,允许材料用于高频应用。

[0176] 在一些实施例中,如上所述,可以用于高电介质天线组件的示例的Y相六角晶型铁氧体可以具有方程式:

[0177]  $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 或 $\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

[0178] 其中M是钪或者铟( $\text{Sc}^{3+}$ 或 $\text{In}^{3+}$ )。当钪或者铟替换钴时,这可以导致增加的磁导系数。最可能的,这是由于依照Shannon-Prewitt有效离子半径,钴、钪和铟都具有相对相似的离子大小而发生的。例如,钴具有0.885埃的离子尺寸,而钪和铟分别具有0.885和0.94的离子尺寸。实际上,钪和铟具有几乎相同的尺寸。因此,当这些元素替换到 $\text{Co}_2\text{Y}$ 材料中的晶体结构中时,晶体结构有可能发生最小的变形,由于替换的原子通常都适合初始原子的相同位置。

[0179] 根据上述方程式,在一些实施例中,硅和/或铝可以进一步结合到 $\text{Sr}-\text{Co}-\text{Y}$ 或者 $\text{Sc}$ 和 $\text{Na}$ 共同替换的六角晶型铁氧体材料中,由此通常提高了六角晶型铁氧体材料的谐振频率和磁导系数,提供了有利于射频组件的性能。例如,在一些实施例中, $\text{Al}^{3+}$ 可以替换 $\text{Fe}^{3+}$ ,由此调节 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 晶格以包括替换的原子。

[0180] 因此,在一些实施例中,组成可以是 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{22}$ 或 $\text{Sr}_{2-x}(\text{K},\text{Na})_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{22}$ ,其中M是钪或者铟( $\text{Sc}^{3+}$ 或 $\text{In}^{3+}$ )。

[0181] 而且,硅可以增加到 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 、 $\text{Sr}_{2-x}(\text{K},\text{Na})_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 或 $\text{Sr}_{2-x}(\text{K},\text{Na})_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{22}$ 中,其中M是钪或者铟( $\text{Sc}^{3+}$ 或 $\text{In}^{3+}$ ),以调节六角晶型铁氧体材料的磁性能。Si加入可以作为晶粒生长抑制剂,因此在晶粒边界隔离,这可以减少烧结的材料中的磁受限效应。

[0182] 而且,如上所述, $\text{Mn}^{3+}$ 可以加入到六角晶型铁氧体材料中以阻止 $\text{Fe}^{3+}$ 还原,因此改善了介电损耗。

[0183] 在一些实施例中,硅可以位于晶体结构的晶粒边界,而锰和铝可以引入到晶型结构中,这些配置是不受限的。

[0184] 在一些实施例中,组成可以是 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{22}$ 、 $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{22}$ 或 $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12-y-z}\text{Mn}_z\text{Al}_z\text{O}_{22}$ ,其中M是钪或者铟( $\text{Sc}^{3+}$ 或 $\text{In}^{3+}$ )。

[0185] 图16-17显示了使用上述替换技术的阻抗光谱。典型地,阻抗光谱是使用电介质光谱学执行的,也被称为阻抗光谱学或者电化学阻抗光谱学。该阻抗光谱可以显示出作为不同频率的函数的介质的不同电介质性能。特别地,图16-17示出了包括Sc、Al、Si和Mn的Y相六角晶型铁氧体的两个不同的组成。

[0186] 在图16-17中,阻抗光谱显示了跨频率范围的磁导系数( $\mu'$ )以及损耗因子( $\mu''$ )。用于射频应用的磁性电介质材料在跨频率范围时的性能具有最小改变可以是有利的,特别是在那些特定频率的最小 $\mu''$ ,以及因此最小的损耗切线。当损耗切线开始增加或者出现峰值,材料将变得不适合用于天线应用。

[0187] 与最小化损耗切线峰值一起,将损耗切线峰值调节至尽可能高的频率可以是有利的。如所述的,当损耗切线出现峰值时,材料在那些频率变得无用。因此在更高频率具有损耗切线峰值意味着材料可以用于更高频率而具有最小的损耗。

[0188] 图16显示了在 $x=0.3$ 且包括Sc的情形下的上述组成的实施例,因此形成 $\text{Sr}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{22}$ 。如所示的,组成的损耗切线可以相对最小直至更高的谐振频率频

段。例如,材料的磁导系数和损耗因子大约是5直至500MHz之上。虽然在这个点 $\mu'$  (损耗因子) 和损耗切线开始稳定提高,但是较低的 $\mu'$  和损耗切线仍然保持至1GHz。这是在这么高的频率的高磁导系数和低损耗因子,显示出公开的材料的实施例对高频应用是有利的。

[0189] 图17显示了在x=0.4且包括Sc的情形下的上述组成的实施例,因此形成Sr<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>22</sub>。如所示的,组成的损耗切线可以相对最小直至更高的谐振频率频段。例如,材料的磁导系数大约是5直至500MHz之上,而损耗因子大约是6。虽然在这个点 $\mu'$  (损耗因子) 和损耗切线开始稳定提高,但是较低的 $\mu'$  和损耗切线仍然保持至1GHz。这是在这么高的频率的高磁导系数和低损耗因子,显示出公开的材料的实施例对高频应用是有利的。

#### [0190] 化学计量氧化物的引入

[0191] 虽然上述本公开显示了某些用于改进Y相六角晶型铁氧体材料的磁性能的方法和替换,也可以通过将第二相氧化物引入到六角晶型铁氧体材料中对六角晶型铁氧体材料做出改进。这些第二相氧化物可以或者溶解到主要六角晶型相位结构中,使其是非化学计量的,或者可以作为第二相引入到陶瓷中。这个引入可以用这里公开的改进磁性能的其它方法或者不用其它方法来完成。

[0192] 因此在一些实施例中,符合Z相Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>化学计量的氧化物可以引入到Y相六角晶型铁氧体材料的实施例中,以改进材料的某些磁性能。另外,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (具有尖晶石结构) 或者SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (具有磁铁铅矿结构) 可以加入到Y相六角晶型铁氧体材料中,并可以或者溶解到Y相中使其是非化学计量的或者作为独立的第二相存在于陶瓷体中。然而,其它氧化物也可以使用,引入到材料中的特定氧化物是不受限的。

[0193] 在一些实施例中,氧化物可以引入到特定的Y相六角晶型铁氧体组成中。例如,这些化合物可以引入到Sr<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>结构中以形成具有改进性能的六角晶型铁氧体材料。然而,Y相六角晶型铁氧体的其它组成也可以使用,引入进氧化物的Y相六角晶型铁氧体的类型是不受限的。包括的附加的氧化物可以是有利的,因为它们可以改进至少一些上述的磁性电介质性能。而且,通过改进磁性能,可以用于合成磁性电介质天线材料的多种组都可以使用。

[0194] 在一些实施例中,将Sr<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>22</sub>与2(或者大约2)%重量的Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>结合可以导致作为磁性电介质天线材料使用的极好的性能。例如,图18显示了与应用于六角晶型铁氧体材料的频率相比的 $\mu'$  (磁导系数) 和磁性Q数据。

[0195] 如图18所示,公开的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例的Q因子在低频时具有极高值。然而,甚至在高频保持高Q值对于材料是有利的,诸如在500MHz和1GHz之间或之上。有利的,公开的材料的实施例能够在这些高频仍然保持相对高的Q因子。虽然Q值随着频率增加而降低,但下降不激烈,这在之前使用的其它材料中也会发生。因此,公开的六角晶型铁氧体材料实施例在高频仍然保持/达到高Q值。

[0196] 例如,六角晶型铁氧体材料的实施例在800MHz具有大于大约20的Q值。而且,六角晶型铁氧体材料的实施例在1GHz具有大于大约15的Q值。因此,公开的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例可以比可能与当前大量材料一起用于更高频应用。

[0197] 而且,如图18所示,六角晶型铁氧体材料可以在整个频率范围保持高磁导系数,甚至同时如上所述具有高Q值。如所示的,六角晶型铁氧体材料保持相对平均的磁导系数 $\mu'$ ,

在800MHz到1GHz大约为6、7或8。该磁导系数等级显著地高于基本的Y相六角晶型铁氧体结构的典型磁导系数值2。实际上,公开的Y相六角晶型铁氧体值的实施例在高频可以达到2到3倍于标准Y相六角晶型铁氧体材料的磁导系数等级。因此,公开的六角晶型铁氧体材料的实施例可以达到高Q值同时还保持高磁导系数,因此使得它们有利于用于在500MHz到1GHz之间的频率的磁性电介质天线。

[0198] 而且,六角晶型铁氧体材料的实施例可以具有大约10-11的介电常数(例如,电容率)。相对高的磁导系数给这些材料带来比Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>更好的与自由空间的阻抗匹配。回想当 $\mu_r = \epsilon_r$ 时,与自由空间有完美的阻抗匹配。

[0199] 衡量天线性能的两个指数包括小型化因子和带宽。首先,小型化因子由以下公式确定:

$$[0200] d_{\text{eff}} = d_0 (\epsilon_r \mu_r)^{-1/2}$$

[0201] 其中 $d_{\text{eff}}/d_0$ 是小型化因子, $\epsilon_r$ 是天线材料的介电常数,以及 $\mu_r$ 是天线材料的磁导系数。 $\epsilon_r$ 和 $\mu_r$ 都依赖于磁性氧化物天线中的频率。第二有效带宽(或者效率)是由以下公式确定的:

$$[0202] \eta = \eta_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2}$$

[0203] 其中 $\eta/\eta_0$ 描述材料的效率(或者带宽)。如果 $\mu_r$ 最大这个效率是最大的。

[0204] 同时具有高的介电常数和高磁导系数对于小型化是有利的。具有高值可以导致改进的小型化因子。而且,对于效率方程式,具有的磁导系数大于或者等于介电常数可以是有利的。然而,具有的磁导系数和介电常数都尽可能的高是有利的。因此,因为描述的Y相六角晶型铁氧体材料的实施例具有高的磁导系数和高的介电常数,以及具有介电常数相对接近磁导系数,它们对于期望对自由空间的良好阻抗匹配的情形的天线应用可以是有用的。

[0205] 表I示出了替换的Sr-Co-Y相六角晶型铁氧体的实施例的磁导系数谱,诸如使用上述详细说明的方法。

[0206] 表I:磁导系数谱

示例 (所有增加的重量百分比)	500 MHz $\mu'$	500 MHz $\mu''$	500 MHz Q	750 MHz $\mu'$	750 MHz $\mu''$	750 MHz Q	1 GHz $\mu'$	1 GHz $\mu''$	1 GHz Q
Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	2.34	.108	21.7	2.35	.145	16.2	2.37	.190	12.5
Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> +0.1%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.47	.050	49.4	2.53	.072	35.1	2.60	.091	28.6
Sr <sub>1.75</sub> K <sub>0.25</sub> Co <sub>1.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> 2	3.82	.167	22.9	3.93	.242	16.2	4.10	.359	11.4
Sr <sub>1.5</sub> K <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Sc <sub>0.5</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	3.28	.148	22.2	3.42	.233	14.7	3.63	.411	8.83
Sr <sub>1.75</sub> K <sub>0.25</sub> Co <sub>1.75</sub> In <sub>0.25</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> 2	3.08	.138	22.3	3.19	.188	17.0	3.37	.298	11.3
Sr <sub>1.5</sub> K <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> In <sub>0.5</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	4.64	.204	22.7	5.21	.540	9.65	5.92	1.61	3.68
Sr <sub>1.75</sub> Na <sub>0.25</sub> Co <sub>1.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Fe <sub>12</sub> O 22	5.12	.181	28.3	5.31	.285	18.6	5.66	.421	13.4
Sr <sub>1.6</sub> Na <sub>0.4</sub> Co <sub>1.6</sub> Sc <sub>0.4</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	6.12	.227	27.0	6.42	.356	18.0	6.92	.531	13.0
Sr <sub>1.5</sub> Na <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Sc <sub>0.5</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	5.23	.179	29.2	5.44	.266	20.5	5.91	.401	14.7

Sr <sub>1.75</sub> Na <sub>0.25</sub> Co <sub>1.75</sub> In <sub>0.25</sub> Fe <sub>12</sub> O 22	1.67	.034	49.1	1.68	.046	36.5	1.70	.056	30.4
Sr <sub>1.5</sub> Na <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> In <sub>0.5</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	1.83	.025	73.2	1.83	.056	32.7	1.85	.064	28.9
Sr <sub>1.7</sub> Na <sub>0.3</sub> Co <sub>1.7</sub> Sc <sub>0.3</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> + 0.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.2%MnO <sub>2</sub> 和 0.2%SiO <sub>2</sub>	4.81	.198	24.3	5.05	.401	12.6	5.35	.711	7.52
Sr <sub>1.6</sub> Na <sub>0.4</sub> Co <sub>1.6</sub> Sc <sub>0.4</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> + 0.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.2%MnO <sub>2</sub> 和 0.2%SiO <sub>2</sub>	5.11	.183	27.9	5.48	.482	11.4	5.74	1.04	5.52
Sr <sub>1.6</sub> Na <sub>0.4</sub> Co <sub>1.6</sub> Sc <sub>0.4</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> + 2% Sr <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub>	6.17	.185	33.4	6.47	.275	23.5	6.95	.442	15.7 2

[0209] 制备工艺

[0210] 本公开的某些方面提供了用于增加高频时Y相六角晶型铁氧体的磁导系数的处理技术。在一种实现方式中,处理技术包括Y相六角晶型铁氧体的磁化组织的方法以得到具有改进磁性能的特定结构的陶瓷。在一种实施例中,用于形成磁化组织的方法包括使用反应烧结方法,其包括将M相(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>单轴磁化)与静态磁场中的非磁性添加剂对准以及与BaO源和CoO反应以形成Y相(Sr<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>)的步骤。在另一种实施例中,用于形成Sr-Co<sub>2</sub>Y的磁化组织的方法包括使用旋转磁场方法,其中包括将Sr-Co<sub>2</sub>Y相(平面磁化)与旋转磁场中发生的磁化组织对准的步骤。发明人已经发现对准的程度,由此导致的磁导系数增益,在旋转磁场中要优越得多。

[0211] 在一些实施例中,用于形成Y相材料的处理技术包括使得Y相Fe不足以阻止Fe还原,因为发明人相信介电常数和磁损耗随着Fe在高温还原( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ )而增加。处理技术包括在氧气中热处理或者退火以阻止Fe还原以及导致 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的步骤。

[0212] 在一些其它实施例中,用于形成Sr-Co<sub>2</sub>Y的处理技术包括形成微粒六角晶型铁氧化物微粒。该工艺包括使用高能研磨以减少微粒尺寸。

[0213] 图19示出了根据优选实施例的形成Sr-Co<sub>2</sub>Y材料的方法100。如图19所示,适量的前驱体材料-可以提供锶、钴、铁、一种或者多种碱性金属、钪、镧、铝、硅、锰的反应物和可以形成磁性材料的氧气-在步骤102混合在一起。在一些方面,氧气的至少一部分可以以锶(Sr)、钴(Co)、铁(Fe)、一种或者多种碱性金属的含氧化合物的形式来提供。例如,这些元素可以以碳酸盐或者氧化物的形式提供,或者以本领域已知的其它含氧化合物前驱体形式提供。在一个或者多个方面,一个或者多个前驱体材料可以以非氧化物、或者以纯元素的形式提供。在其它方面,氧气可以来自于独立的化合物,诸如,例如H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或者来自于氧气气体或者空气。例如,在一种实施例中,SrCO<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>前驱体可以以适当的比例混合以用于形成Y相材料。这些前驱体化合物可以在水中或者酒精中混合或者调和在一起,使用例如Cowley混合器、球磨机、或者振动球磨机。这些前驱体也可以以干燥形式调和。

[0214] 调和后的混合物然后可以在步骤104中干燥,如果需要的话。混合物可以以多种方式,包括例如,盘式干燥或者喷雾干燥中的任意方式干燥。干燥的混合物然后可以在步骤106中以一定温度和一定时间加热以促进煅烧。例如,在加热步骤106中使用的加热系统的温度可以以每小时约20°C和每小时约200°C之间的速率升高,以达到大约1000°C-1300°C或者大约1100°C到1250°C的均热温度,这可以保持大约2小时或者大约12小时。加热系统可以是例如烤箱或者窑炉。混合可能经历水分的丢失、和/或一个或者多个组分的还原或者氧化、和/或碳酸盐和/或可能存在的有机化合物的分解。混合物的至少一部分可以形成六角晶型铁氧化物固溶体。

[0215] 温度上升速率均热温度和加热混合物的时间可以根据特定应用的需求来选择。例如,如果材料中期望加热后的小的晶体晶粒,可以选择更快温度上升、和/或更低均热温度、和/或更短加热时间,与期望较大晶体晶粒的应用相反。另外,使用不同数量和/或形式的前驱体材料可以导致对参数,诸如温度上升速率和均热温度和/或时间不同的需求,以对加热后的混合物提供期望的特征。

[0216] 在加热后,混合物,其可能具有六角晶型铁氧化物固溶体的形成的成团微粒,可以冷却到室温,或者到便于进一步处理的任意其它温度。加热系统的冷却速率可以是例如每小时80°C。在步骤108中,可以研磨成团微粒。研磨可以在水中、酒精中、球磨机中、振动球磨机、或者其它研磨装置中进行。在一些实施例中,研磨一直继续直至得到的粉末材料的微粒直径中间值是从大约1到大约4微米,虽然其它微粒尺寸,例如从大约1到大约10微米的直径在一些应用中也是可接受的。在优选实施例中,高能研磨用于研磨微粒至0.2到0.9微米直径的精细微粒尺寸。该微粒尺寸可以使用例如沉降图或者激光散射技术来测量。可以选择目标中间微粒尺寸以提供足够的微粒表面积,以便于后续步骤的烧结。具有较小中间直径的微粒可以比更大的微粒是更易反应的和更易于烧结的。在一些方法中,一个或者多个碱性金属或者碱性金属前驱体或者其它掺杂剂材料可以在此时加入而不是,或者还在步骤102加入。

[0217] 粉末材料可以在步骤110干燥,如果需要的话。干燥的粉末可以使用例如单轴压力或者均衡压力在步骤112中压缩成期望的形状。用于压缩材料的压力可以是,例如直至80,000N/m,典型地在大约20,000N/m到60,000N/m<sup>2</sup>的范围内。更高的按压压力可以导致比更低的按压压力的更紧密的材料,随后进一步加热。

[0218] 在步骤114中,压缩的粉末材料可以烧结以形成掺杂的六角晶型铁氧体的固体。掺杂的六角晶型铁氧体的固体可以在具有由掺杂的六角晶型铁氧体形成的期望的组分形状的模具中烧结。烧结掺杂的六角晶型铁氧体可以在适合的或者期望的温度进行,以及足够的时间周期以提供一个或者多个期望的特征,诸如但不局限于,晶体晶粒尺寸、掺杂程度、可压缩性、拉伸强度、多孔性,以及在一些情况下的磁导系数。优选地,烧结条件促进一个或者多个期望的材料特征而不影响,或者至少可接受的改变为其它不期望的性能。例如,烧结条件可以促进形成烧结的几乎没有或者很少的铁还原的掺杂的六角晶型铁氧体。在一个实施例中,用于烧结步骤114中的温度优选地在1100°C到1250°C之间。根据一些实施例,用于烧结步骤114中的加热系统的温度可以以每小时约20°C和每小时约200°C之间的速率升高,以达到大约1000°C-1450°C或者大约1100°C到1150°C或者大约1100°C-1250°C的均热温度,该均热温度可以保持大约2小时到大约12小时。加热系统可以是例如烤箱或者窑。更慢温度上升、和/或更高均热温度、和/或更长烧结时间可以得到比使用更快温度上升、和/或更低均热温度、和/或更短加热时间所得到的更紧密的烧结材料。通过调节,例如烧结工艺来增加最终烧结的材料的密度以提供具有期望的磁导系数、磁饱和度、和/或磁阻系数的材料。根据本公开的方法的一些实施例,烧结的六角晶型铁氧体的密度范围可以在大约4.5g/cm<sup>3</sup>和大约5.36g/cm<sup>3</sup>之间。掺杂的六角晶型铁氧体的期望的磁导系数也可以通过调整材料的热处理以产生具有期望尺寸的微粒来达到。六角晶型铁氧体还可以碾压以及进一步在步骤116中烧结以形成最终的六角晶型铁氧体产品。

[0219] 上述方法的实施例产生的材料的晶粒尺寸的直径根据处理条件可以从约5微米和1毫米之间变化,根据本公开方法的一些方面甚至更大的晶粒尺寸也是可能的。在一些方面,材料的每个晶体可以包括单个磁畴。掺杂的Sr-Co<sub>2</sub>Y和化学替换的(例如,Na和Sc)Sr-Co<sub>2</sub>Y可以是被称为超高频软磁铁氧体的平面六角晶型铁氧体家族的成员,具有Y类铁氧体晶体结构。

[0220] 图20示出了根据适合于减少材料的磁敏限制和改进材料的谐振频率的另一个实施例的形成有组织的Sr-Co<sub>2</sub>Y的方法200。方法200开始于步骤202,在步骤202中形成细小晶粒六角晶型铁氧体粉末。在一种实现方式中,细小晶粒六角晶型铁氧体粉末是锶钴铁氧体Y相粉末。该粉末可以使用本领域已知的化学工艺,诸如共沉淀法来合成。Sr-Co<sub>2</sub>Y还可以通过溶胶凝胶法、煅烧、和使用Netzsch zeta研磨器等的机械研磨来合成。在一种实施例中,Sr-Co<sub>2</sub>Y粉末可以具有小于约1微米的微粒尺寸,以及大于约6m<sup>2</sup>/g的表面积。在另一种实施例中,Sr-Co<sub>2</sub>Y粉末可以具有小于约1微米的平均微粒尺寸,以及大于约6m<sup>2</sup>/g的平均表面积。

[0221] 如图20进一步所示,方法200进一步包括步骤204,在步骤204中由已知工艺诸如冷等静压压缩、单轴向压缩、挤压等,压缩六角晶型铁氧体粉末。仍如图20所示,六角晶型粉末随后在步骤206燃烧,温度在大约1100°C到1250°C之间,这低于相同材料的标准的、传统的烧结温度。得到的材料优选地是细小晶粒六角晶型铁氧体材料。

[0222] 功率放大模块和无线装置

[0223] 图21和22各自示出了功率放大器模块10和无线装置11,无线装置11可以包括使用本公开的任意方法、材料和装置实现的一个或者多个射频装置。例如,功率放大器模块10和无线装置11可以包括根据本公开实现的一个或者多个天线、变压器、感应器、循环器、减震器、或者其它RF装置或者其它装置,包括结合的装置但不限于:用于射频操作的提高谐振频率的掺碱y相六角晶型铁氧体、提高谐振频率的掺钾六角晶型铁氧体、由钠替换形成的磁性电介质y相锶六角晶型铁氧体材料、和引入了氧化物的铁氧体材料。

[0224] 图21是用于放大射频(RF)信号的功率放大器模块(PAM)10的示意图。示出的功率放大器模块10放大RF信号(RF\_IN)以产生放大的RF信号(RF\_OUT)。

[0225] 图22是示例的无线或者移动装置11的示意图。图22所示的示意性无线装置11可以代表多频带和/或多模式装置,例如多频带/多模式装置移动电话。举例来说,全球移动系统(GSM)通信标准是在全球很多地区的数字蜂窝通信模式。GSM模式移动电话可以运行于四个频带中的一个或者多个:850MHz(大约在824-849MHz用于发送,869-894MHz用于接收)、900MHz(大约在880-915MHz用于发送,925-960MHz用于接收)、1800MHz(大约在1710-1785MHz用于发送,1805-1880MHz用于接收)、和1900MHz(大约在1850-1910MHz用于发送,1930-1990MHz用于接收)。GSM频带的变化和/或区域/国家实现方式也可以用于世界的不同地区。

[0226] 码分多址接入(CDMA)是可以实现于移动电话装置的另一个标准。在某些实现方式中,CDMA装置可以操作于800MHz、900MHz、1800MHz和1900MHz频带中的一个或者多个,而某些W-CDMA和长期演进(LTE)装置可以运行于例如,22个或者更多个射频频谱频带。

[0227] 本公开的一个或者多个特征可以在前述示例模式和/或频带,以及其它通信标准中实现。例如,802.11、2G、3G、4G、LTE、和高级LTE是这种标准的非限制性示例。为了提高数据速率,无线装置11可以使用复杂调制信号,诸如64QAM信号来操作。

[0228] 在某些实施例中,无线装置11可以包括开关12、收发器13、天线14、功率放大器17a、17b、控制组件18、计算机可读介质19、处理器20、电池21和电源管理系统30,其中任意组件都可以包括公开的材料的实施例。

[0229] 收发器13可以产生用于通过天线14传输的RF信号。而且,收发器13可以从天线14接收到来的RF信号。

[0230] 应当理解与传输和接收RF信号相关联的不同功能可以由在图22中集中表示为收发器13的一个或者多个组件完成。例如,单个组件可以配置为提供传输和接收功能。在另一个示例中,传输和接收功能可以由不同组件提供。

[0231] 类似地,应当理解与传输和接收RF信号相关联的不同天线功能可以由在图22中集中表示为天线14的一个或者多个组件完成。例如,单个天线可以配置为提供传输和接收功能。在另一个示例中,传输和接收功能可以由单独的天线提供。在另一个示例中,与无线装置11相关联的不同频带可以使用不同天线来操作。

[0232] 在图22中,来自收发器13的一个或者多个输出信号描述为通过一个或者多个传输路径15提供给天线14。在所示的示例中,不同传输路径15可以表示与不同频带和/或不同功率输出向关联的输出路径。例如,所示的两个示例功率放大器17a、17b可以表示与不同功率输出配置(例如,低功率输出和高功率输出)相关联的放大,和/或与不同频带相关联的放大。虽然图22示出了使用两个传输路径15和两个功率放大器17a、17b的配置,无线装置11可

以适合于包括更多或者更少的传输路径15和/或更多或者更少的功率放大器。

[0233] 在图22中,一个或者多个从天线14检测到的信号描述为通过一个或者多个接收路径16提供给收发器13。在所示的示例中,不同接收路径16可以表示与不同频带相关联的路径。例如,所示的四个示例接收路径16可以表示一些无线设备具有的四频带功能。虽然图22示出了使用四个接收路径16的配置,无线装置11可以适合于包括更多或者更少接收路径16。

[0234] 为了便于在接收和传输路径之间切换,开关12可以配置为电连接天线14到选择的传输或接收路径。因此,开关12可以提供与无线装置11的操作相关联的多个开关功能。在某些实施例中,开关12可以包括配置为提供与例如在不同频带之间切换、在不同功率模式之间切换、在传输和接收模式之间切换、或者它们的组合的相关联的功能的多个开关。开关12还可以配置为提供附加功能,包括信号的滤波和/或双工。

[0235] 图22显示了在某些实施例中,可以提供控制组件18用于控制与开关12、功率放大器17a、17b、电源管理系统30、和/或其它操作组件的操作相关联的各种控制功能。

[0236] 在某些实施例中,处理器20可以配置为便于实现这里所述的各种处理。处理器20可以实现各种计算机程序指令。处理器20可以是通用计算机、专用计算机、或者其它编程数据处理装置。

[0237] 在某些实施例中,这些计算机程序指令也可以存储在计算机可读存储器19中,计算机可读存储器19可以指导处理器20以特定方式操作,以使得指令存储在计算机可读存储器19中的指令。

[0238] 所示的无线装置11还可以包括电源管理系统30,其可以用于向功率放大器17a、17b中的一个或者多个提供功率放大供应电压。例如,电源管理系统30可以配置为改变提供给功率放大器17a、17b的供应电压以提高效率,诸如功率附加效率(PAE)。电源管理系统30可以用于提供平均功率跟踪(APT)和/或包络跟踪(ET)。而且,如下面将详细说明的,电源管理系统30可以包括一个或者多个低压差(LDO)稳压器,用于生成功率放大器17a、17b的一个或者多个级的功率放大器供应电压。在示出的实现方式中,使用由收发器13生成的电源控制信号来控制电源管理系统30。在某些配置中,由收发器13通过接口向电源管理系统30提供电源控制信号,诸如串行接口(SPI)或者移动工业处理器接口(MIPI)。

[0239] 在某些配置中,无线装置11可以使用载波聚合来操作。载波聚合可以用于频分双工(FDD)和时分双工(TDD),以及可以用于聚合多个载波或者信道,例如多至五个载波。载波聚合包括连续聚合,在连续聚合中在相同操作频带内的连续载波聚合。载波聚合也可以是不连续的,可以包括在公共频带内频率分离的或者不同频带内的载波。

[0240] 根据前述说明,应当理解公开了发明的六角晶型铁氧体和制造方法。虽然一定程度上特别说明了若干组件、技术和方面,很显然这里上述的特定设计、构造和方法上可以作出很多改变,而不脱离本公开的精神和范围。

[0241] 在独立实现方式的上下文中,在本公开中说明的某些特征也可以在单个实现方式中组合实现。相反,在单个实现方式的上下文中说明的不同特征也可以在多个独立的实现方式中或者在任意合适的子组合中实现。而且,虽然特征可以如上所述以某些组合实施,但是所要求的组合中的一个或者多个特征可以在某些情况下从组合中去除,并且组合可以要求为任意子组合或者任意子组合的变化。

[0242] 而且,虽然方法可以以特定顺序在图中描述或者说明书中说明,这种方法不必以所示的特定次序或者顺序次序执行,所有方法不必执行,以达到期望的结果。未描述的或者说明的其它方法可以引入到示例的方法和过程中。例如,一个或者多个附加方法可以在所述方法的之前、之后、同时或者任意之间执行。而且,方法可以在其它实现方式中重新排列或者重新排序。还有,上述实现方式中的不同系统组件的分离不应当被理解为在所有实现方式中都需要这种分离,应当理解所述的组件和系统通常可以集中在单个产品中或者打包到多个产品中。另外,其它实现方式也在本公开的范围之内。

[0243] 条件词语,诸如“能够”、“能”、“可以”或者“可”,除非另有说明,或者在使用的上下文中另有解释,通常意于表示某些实施例包括或者不包括某些特征、元件和/或步骤。因此,这种条件词语通常不意于意味着这些特征、元件和/或步骤在一个或者多个实施例中是无论如何都需要的。

[0244] 连接词语,诸如短语“X、Y和Z中至少一个”,除非另有说明,或者在使用的上下文中另有解释,通常表示项目、术语等可以是X、Y或Z。因此,这种连接词语通常不意味着某些实施例中要求存在至少一个X、至少一个Y和至少一个Z。

[0245] 这里使用的程度词语,诸如术语“接近”、“大约”、“通常”和“基本上”这里用于表示值、数量或者特征接近于仍然执行期望的功能或者达到期望的结果的提出的值、数量或者特征。例如,术语“接近”、“大约”、“通常”和“基本上”可以指小于或者等于提出量的10%之内、小于或者等于提出量的5%之内、小于或者等于提出量的1%之内、小于或者等于提出量的0.1%之内、小于或者等于提出量的0.01%之内的量。

[0246] 已经结合附图说明了一些实施例。附图是按比例绘制的,但是这种比例不是限制性的,因为除了所示之外的其它的尺寸和比例也是在预期之内的,以及在公开的发明的范围之内。距离、角度等仅仅是示意性的,不必承受所示的装置实际尺寸和装置结构的准确的关系。组件可以增加、删除、和/或重排。而且,这里公开的任意特定特征、方面、方法、性能、特性、质量、性能、元件等与不同实施例结合可以用于这里提出的所有其它实施例。另外,应当认识到这里所述的任意方法可以使用适合于执行前述步骤的任意装置来实行。

[0247] 虽然已经详细说明了多种实施例和它们的变形,其它修改和使用其的方法对本领域技术人员也是显而易见的。因此,应当理解不同应用、修改、材料、和替换可以是等同物而不脱离这里唯一的和发明性的公开或者权利要求的范围。

#### [0248] 相关申请的交叉引用

[0249] 本申请要求2014年10月24日提交的、名称为“提高谐振频率的掺碱Y相六角晶型铁氧体”的美国临时申请62/068,147、2014年10月24日提交的、名称为“提高谐振频率的掺钾六角晶型铁氧体”的美国临时申请62/068,139、2014年10月24日提交的、名称为“由钠置换形成的磁性电介质Y相锶六角晶型铁氧体材料”的美国临时申请62/068,146和2014年10月24日提交的、名称为“将氧化物结合到铁氧体材料用于改进射频性能”的美国临时申请62,068,151的优先权,其每一个的全部内容通过引用结合于此。

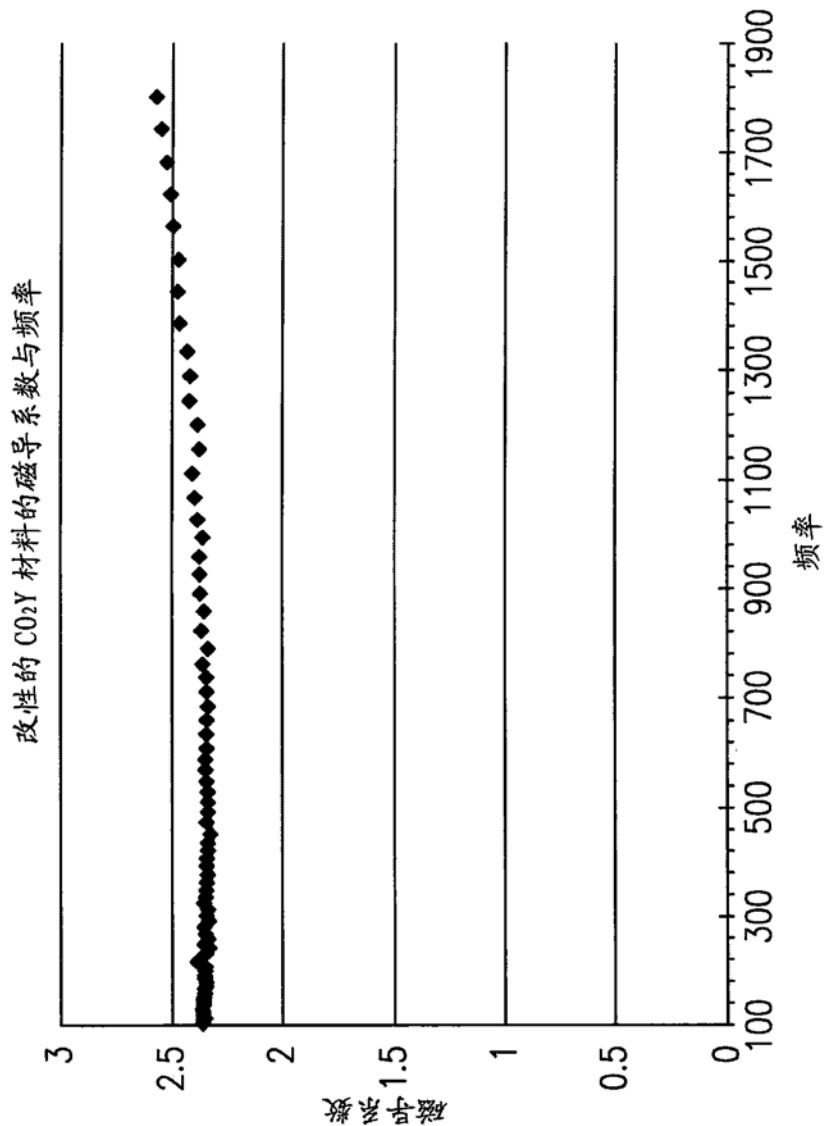


图1

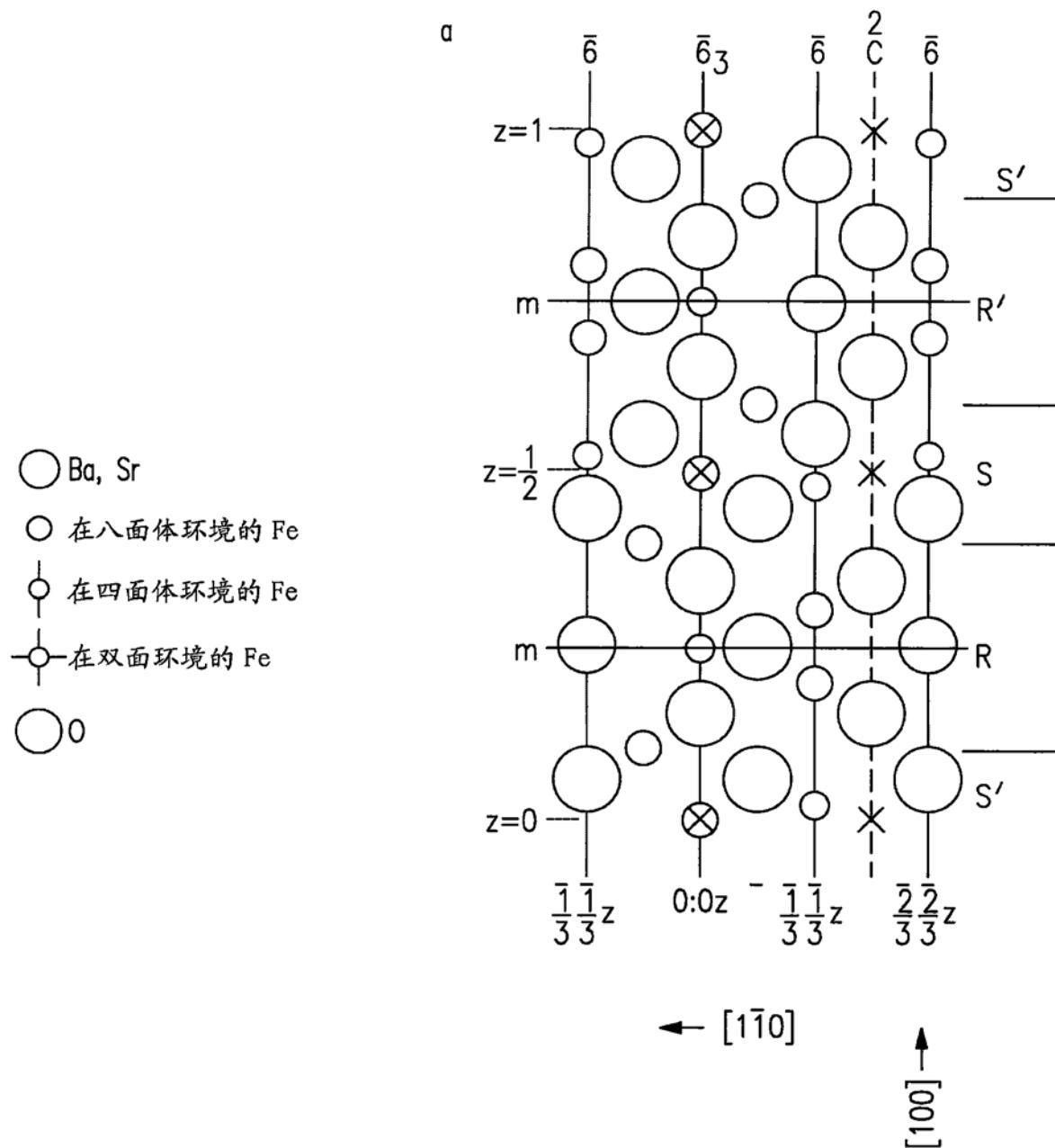


图2

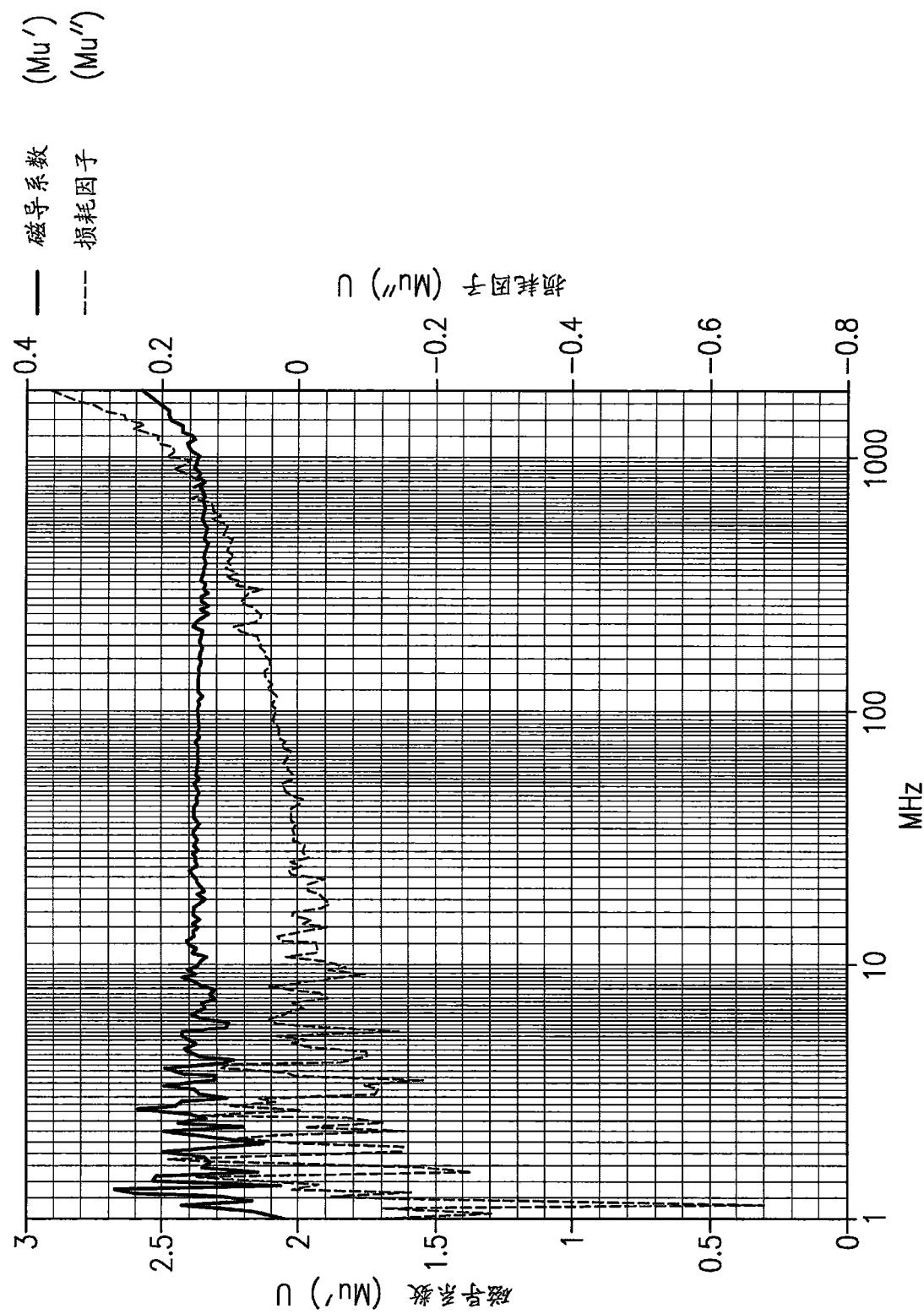


图3

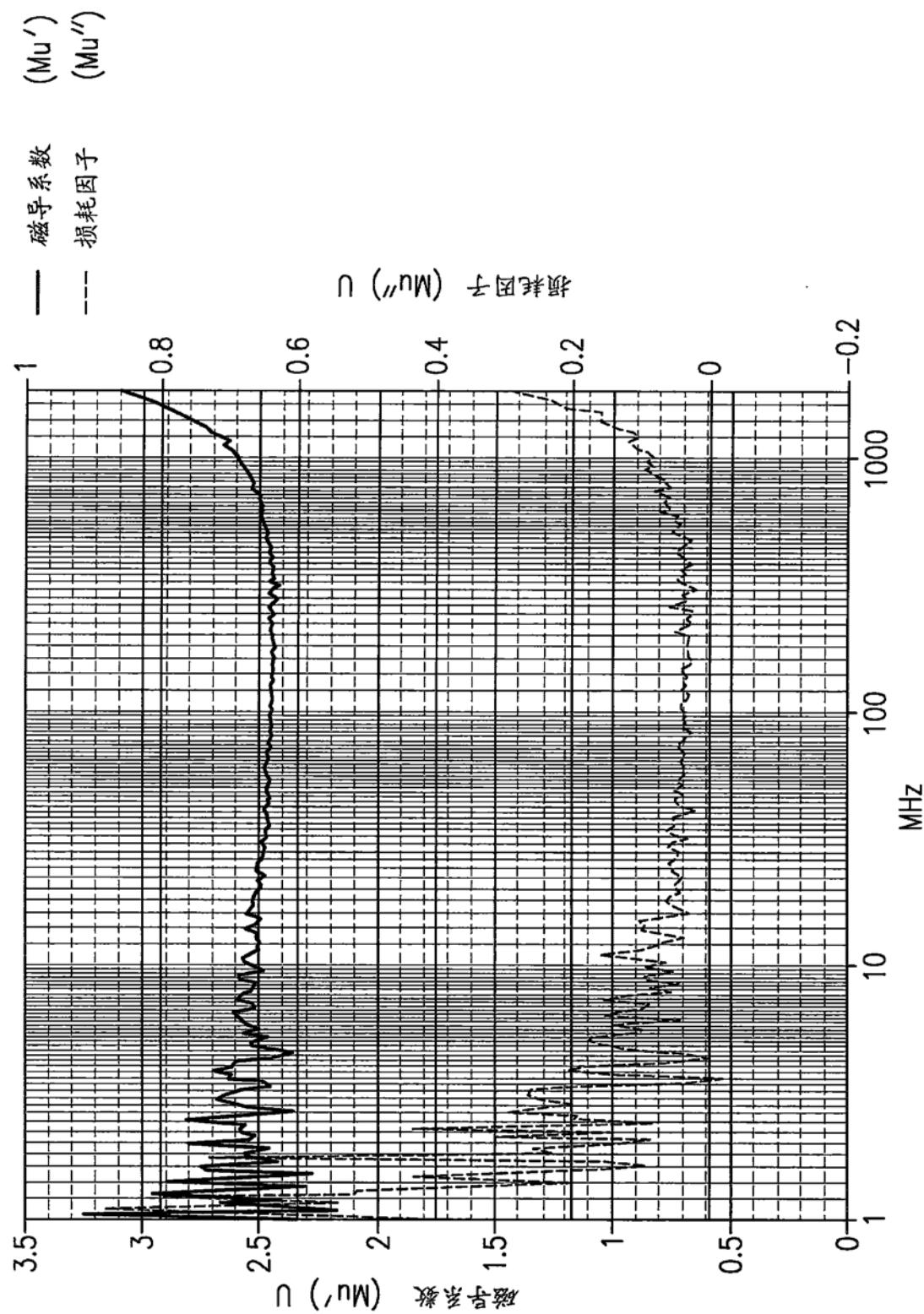


图4

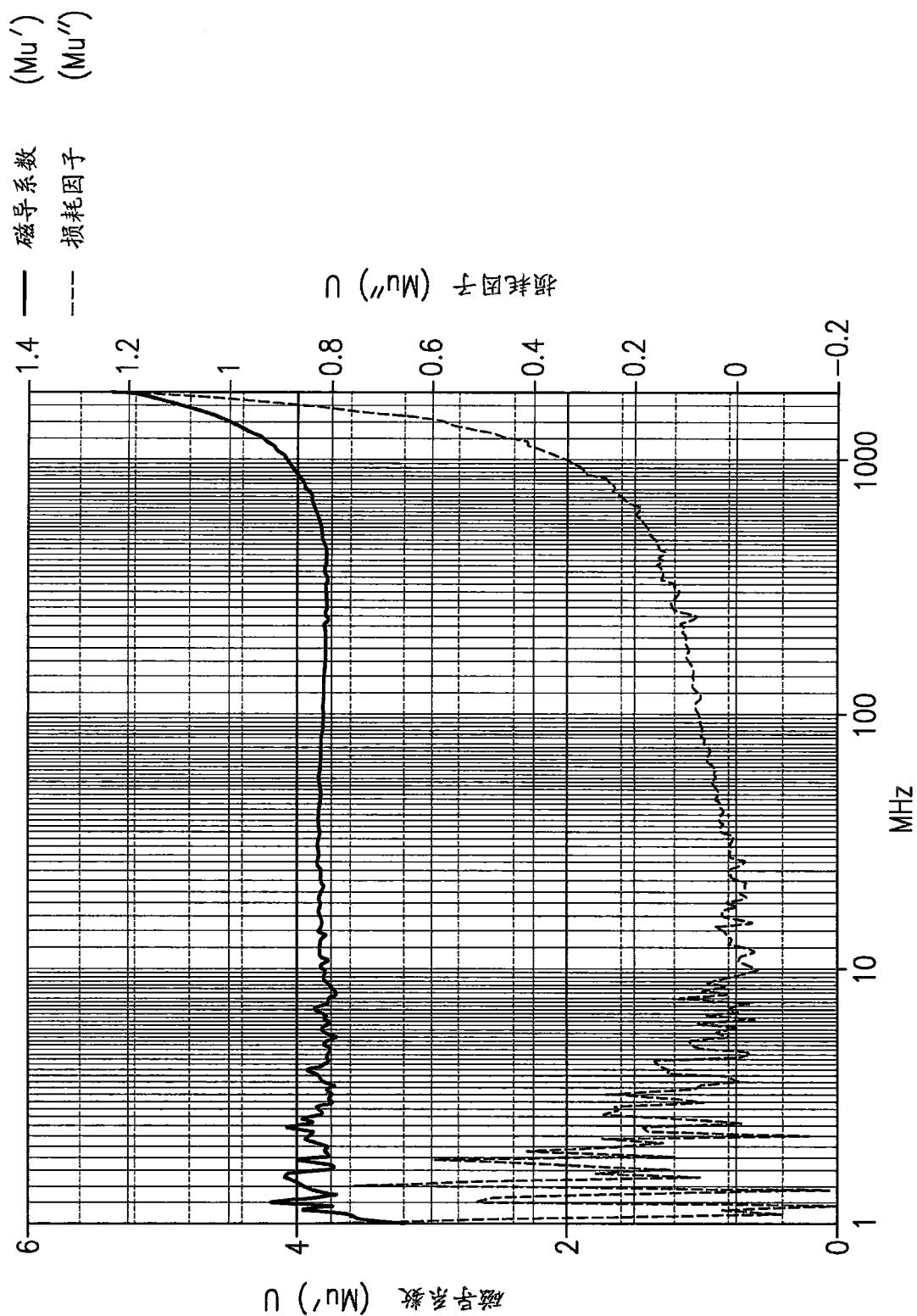


图5

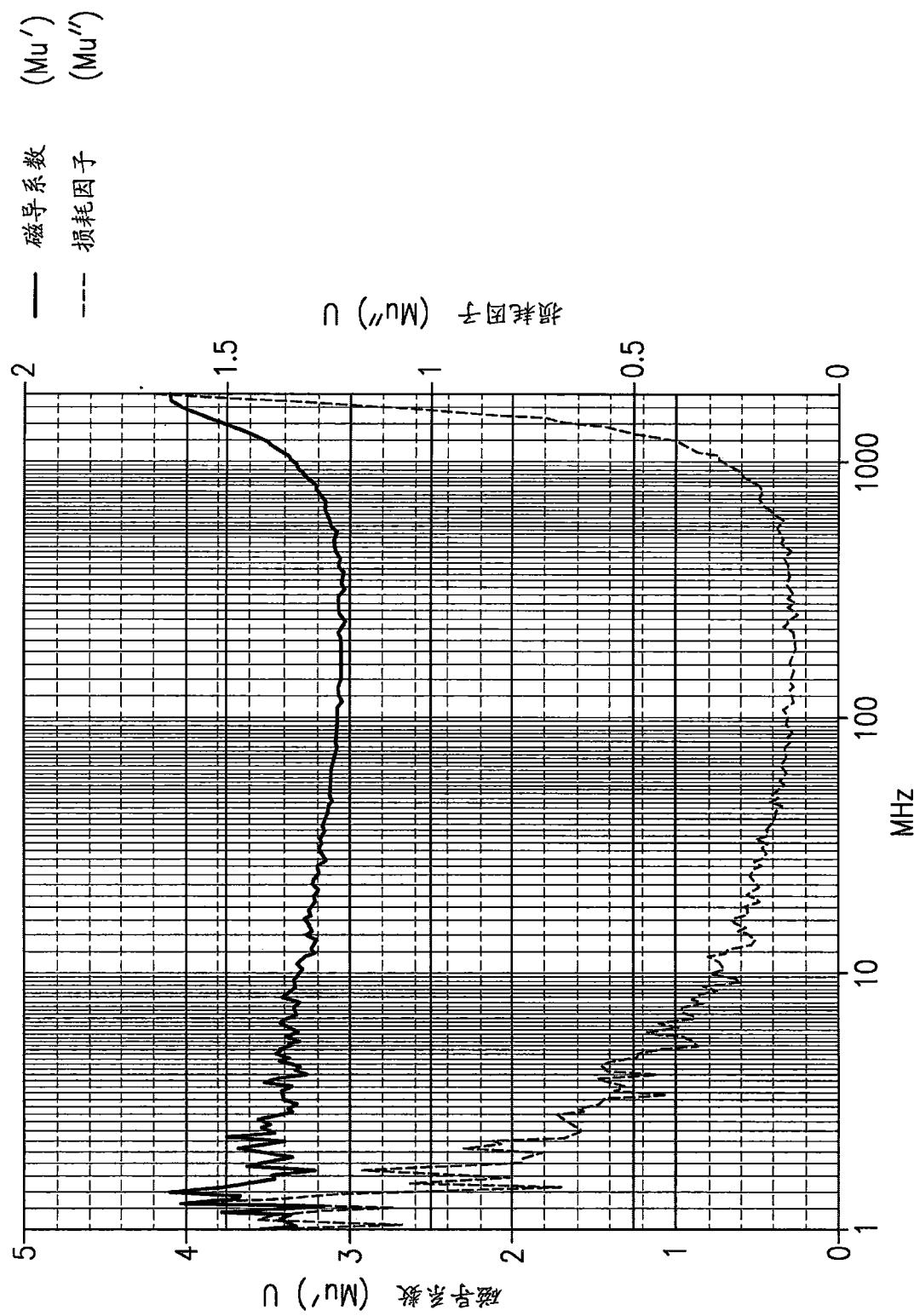


图6

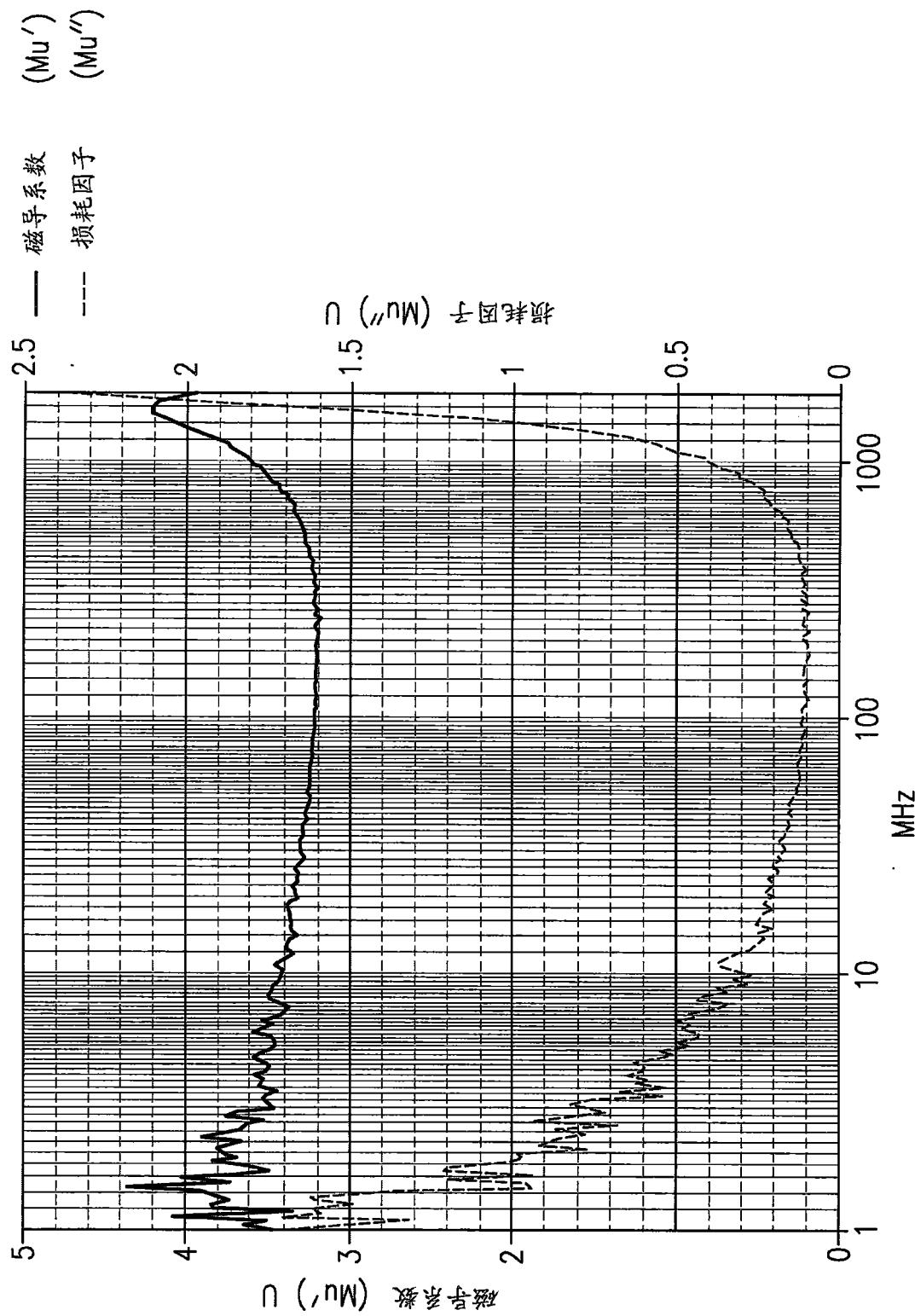


图7

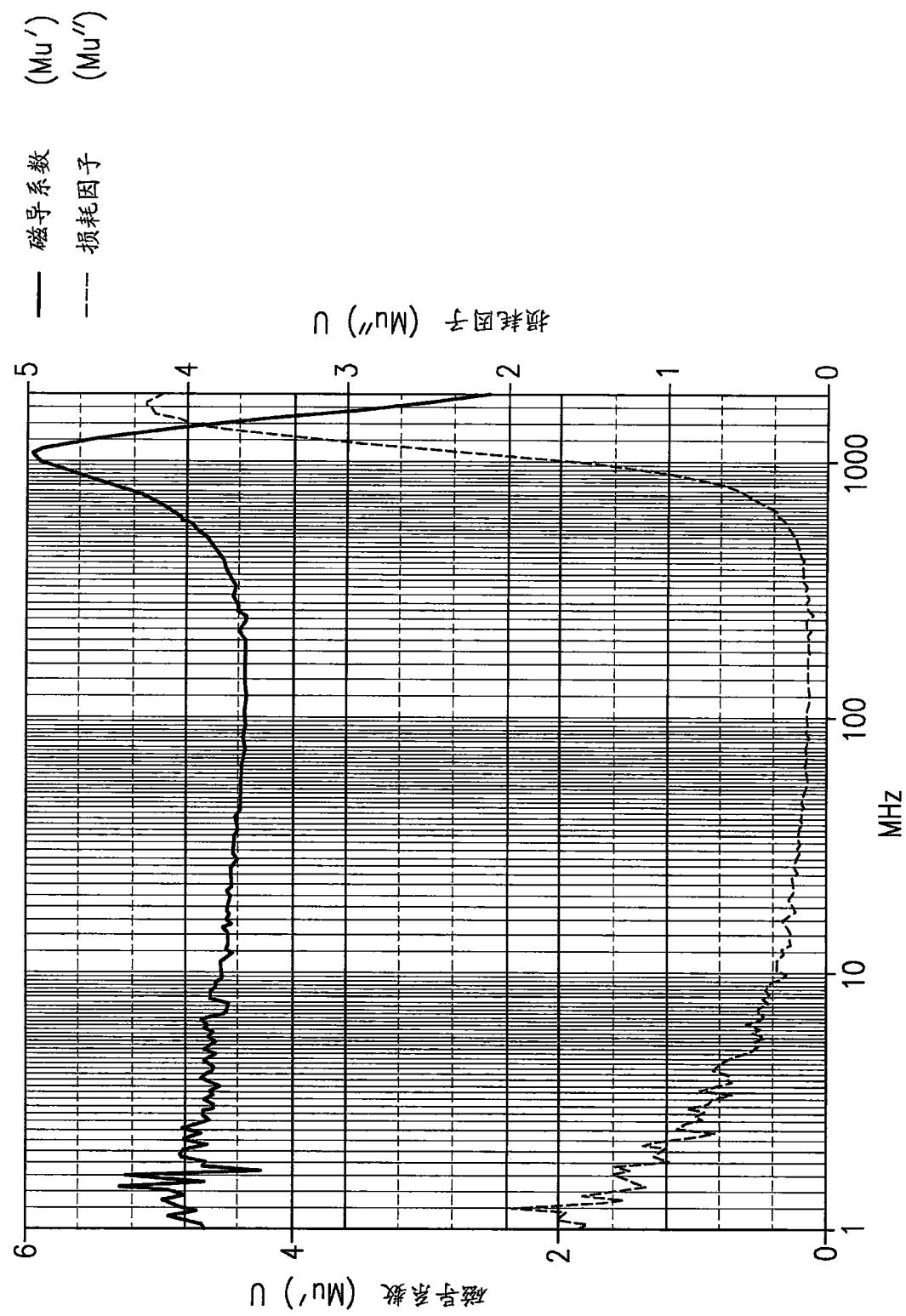


图8

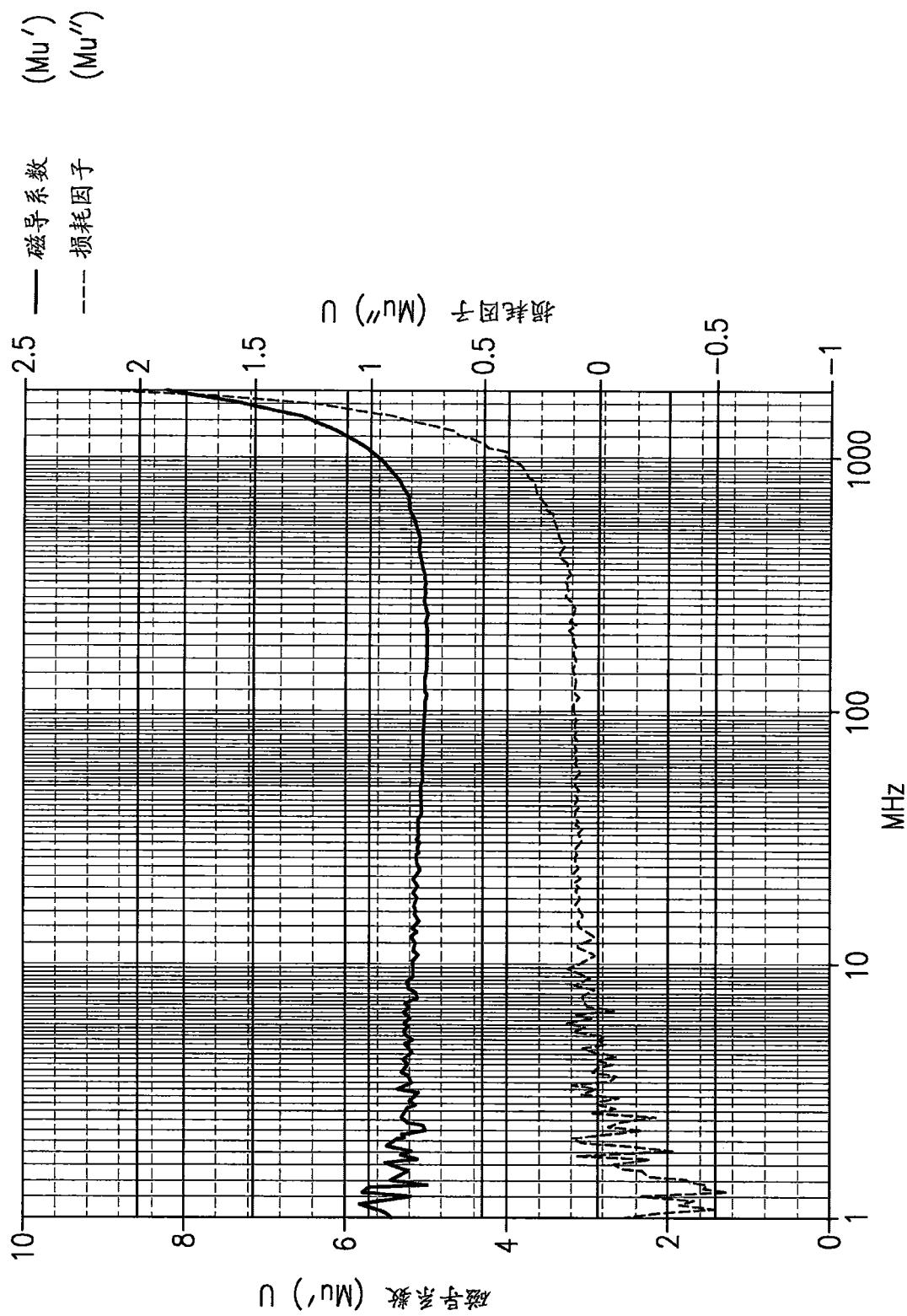


图9

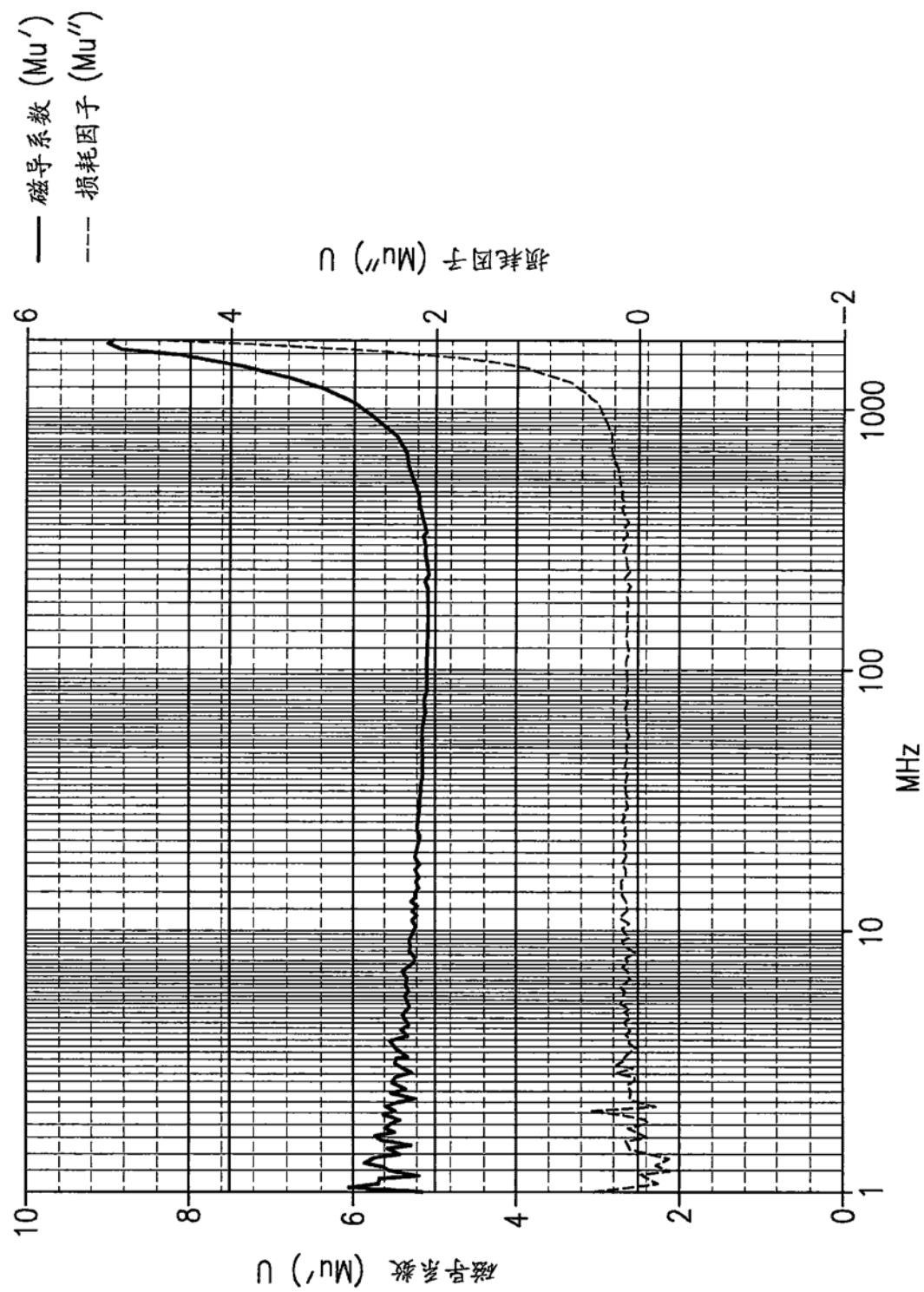


图10

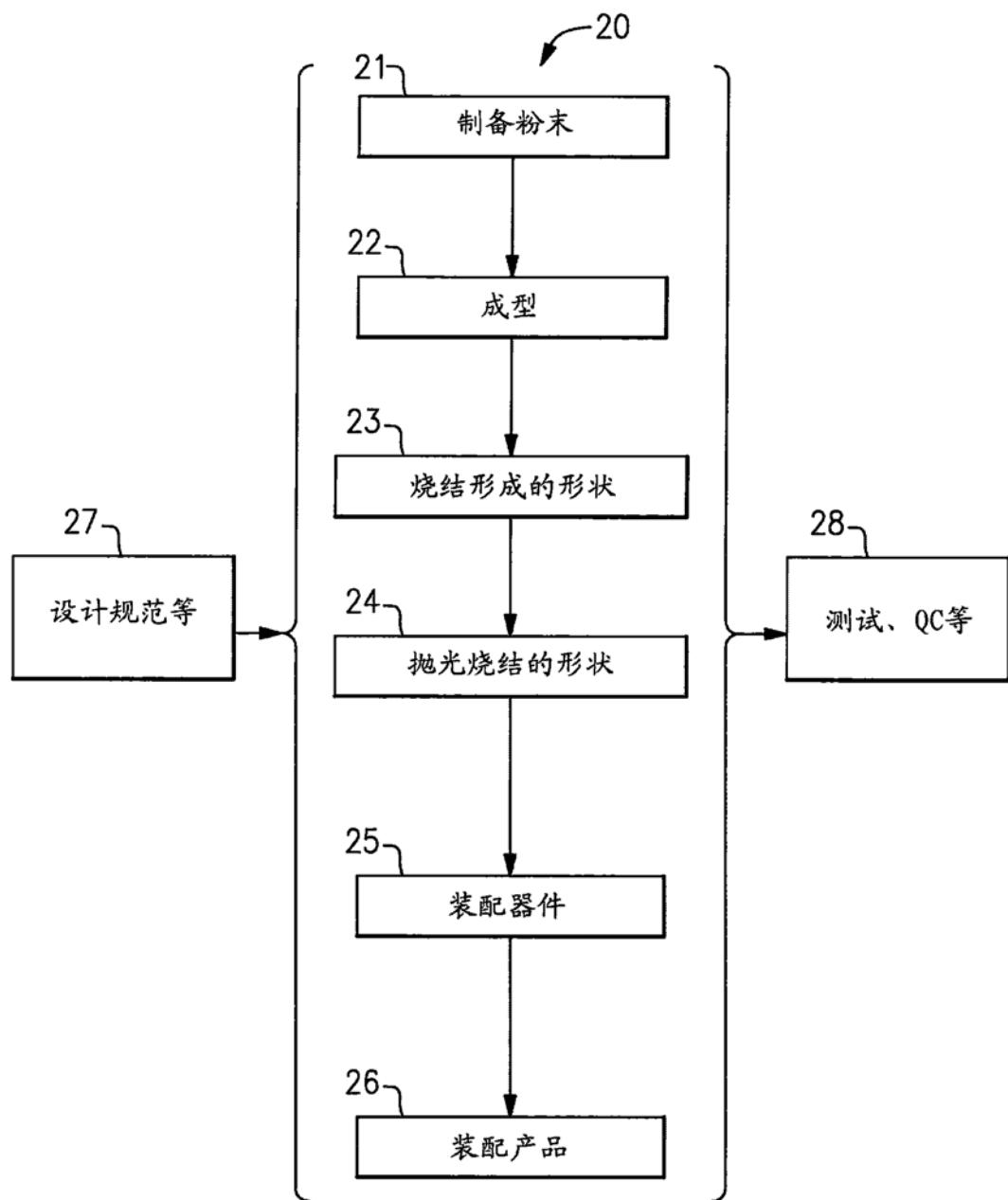


图11

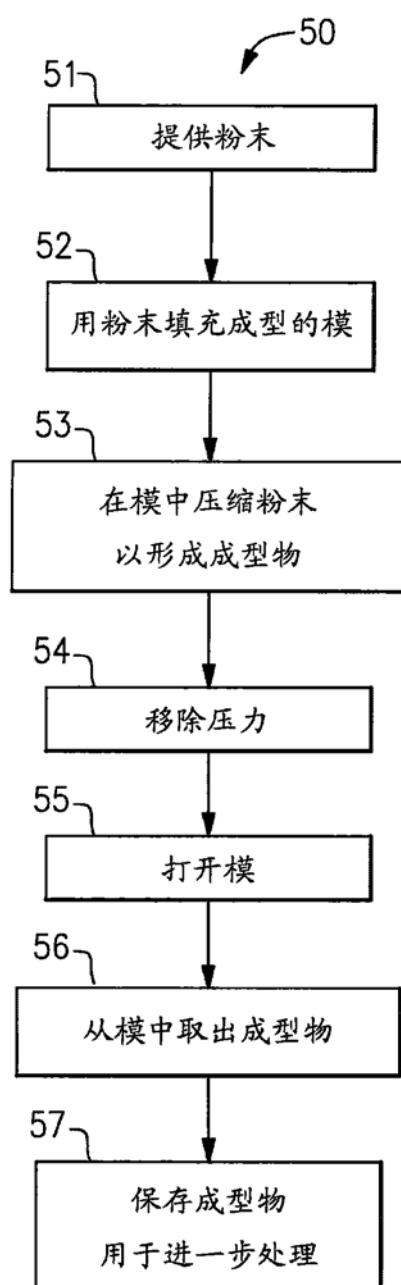


图12

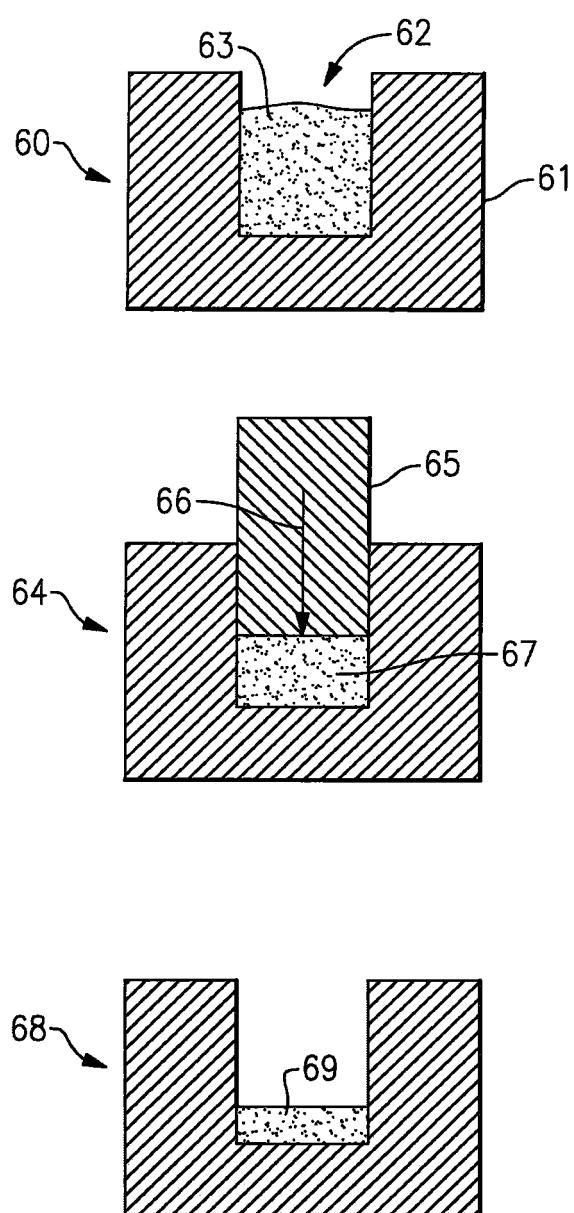
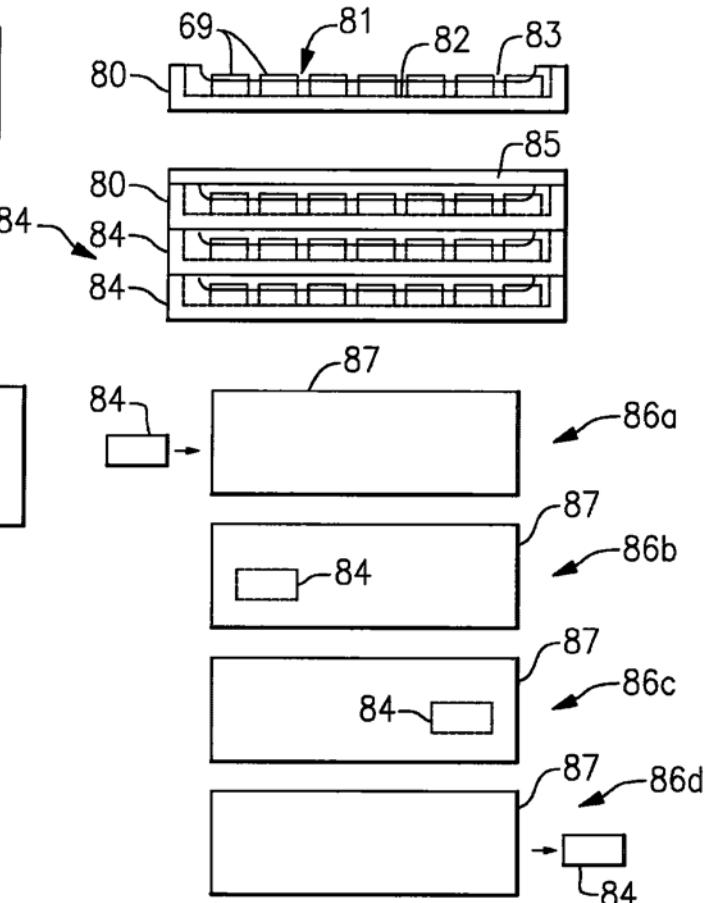
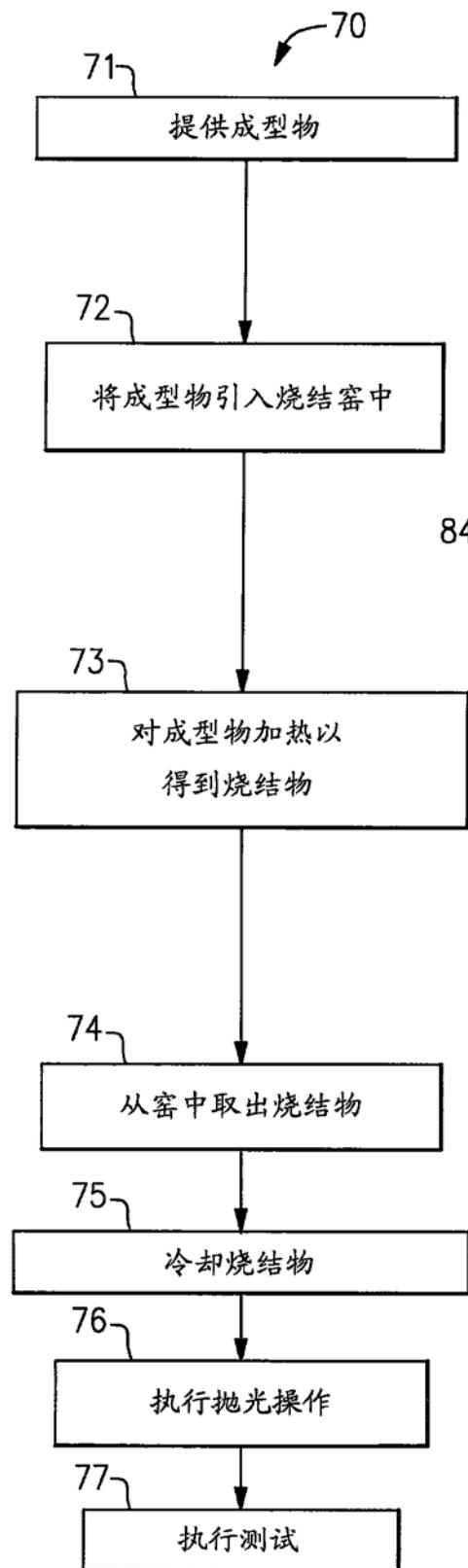


图13



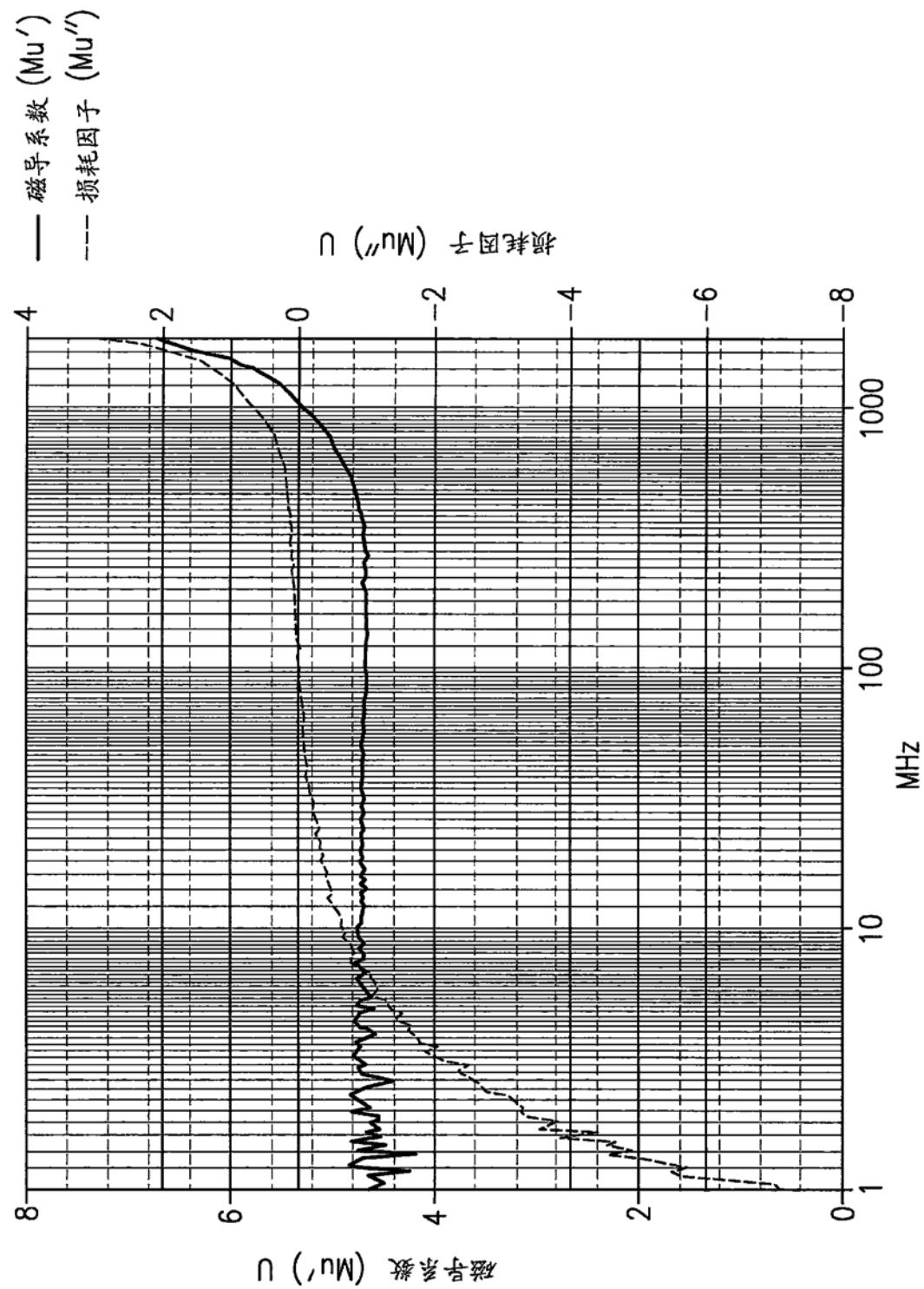


图16

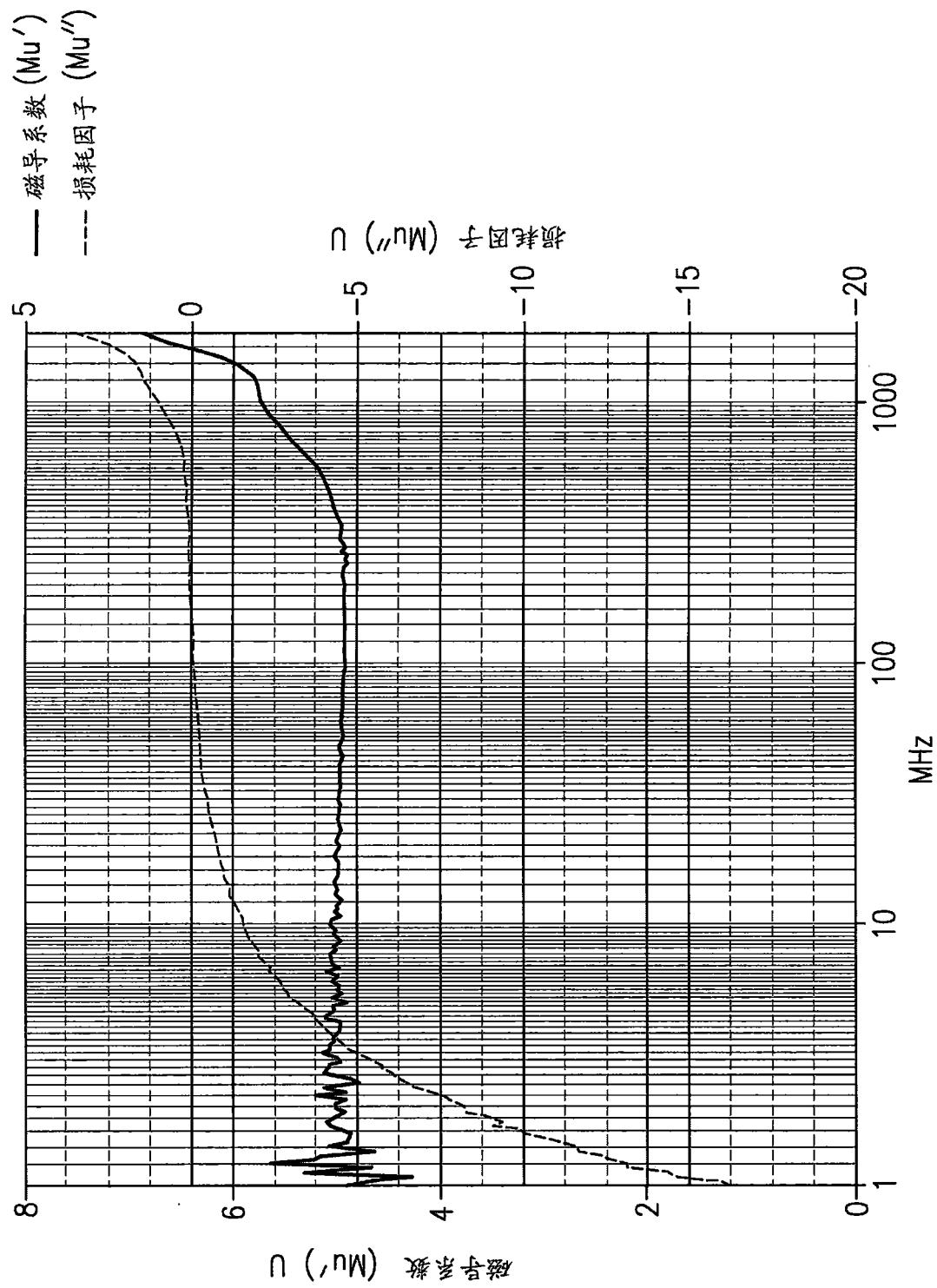


图17

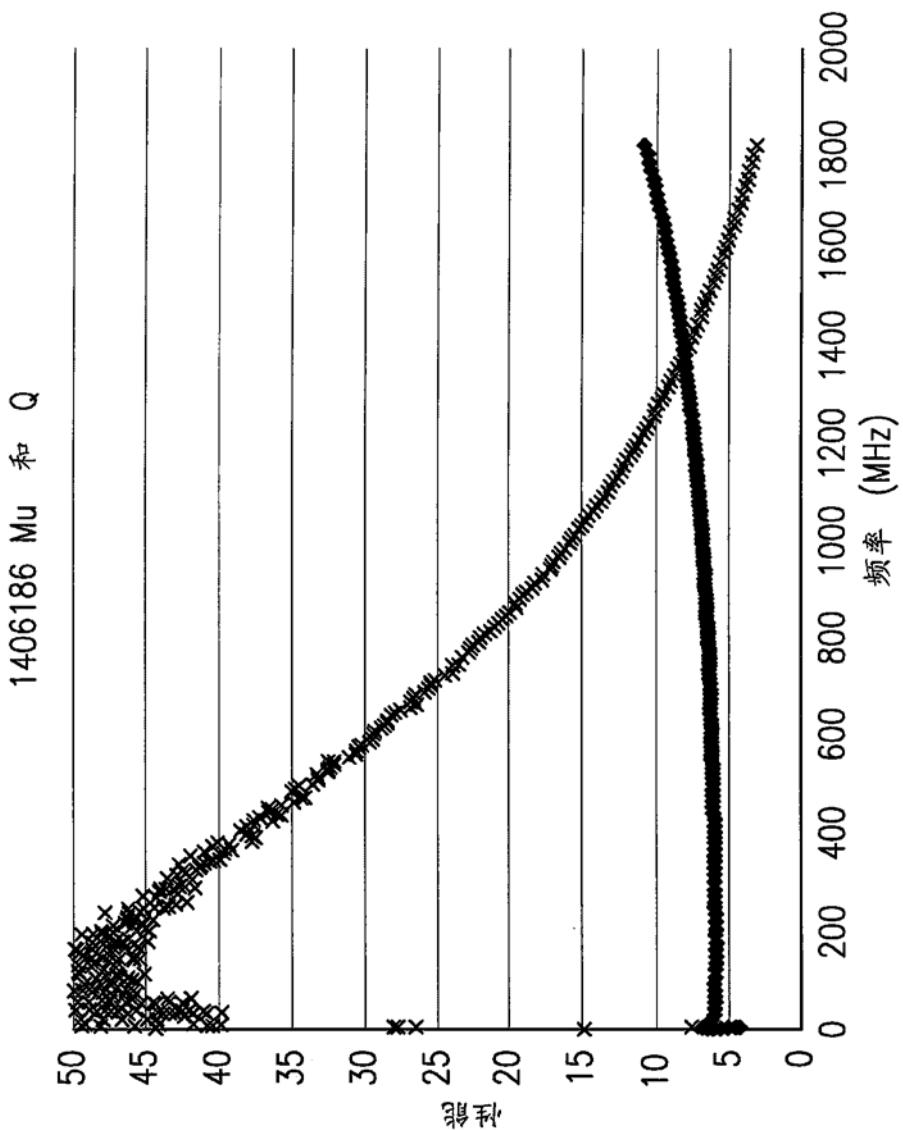


图18

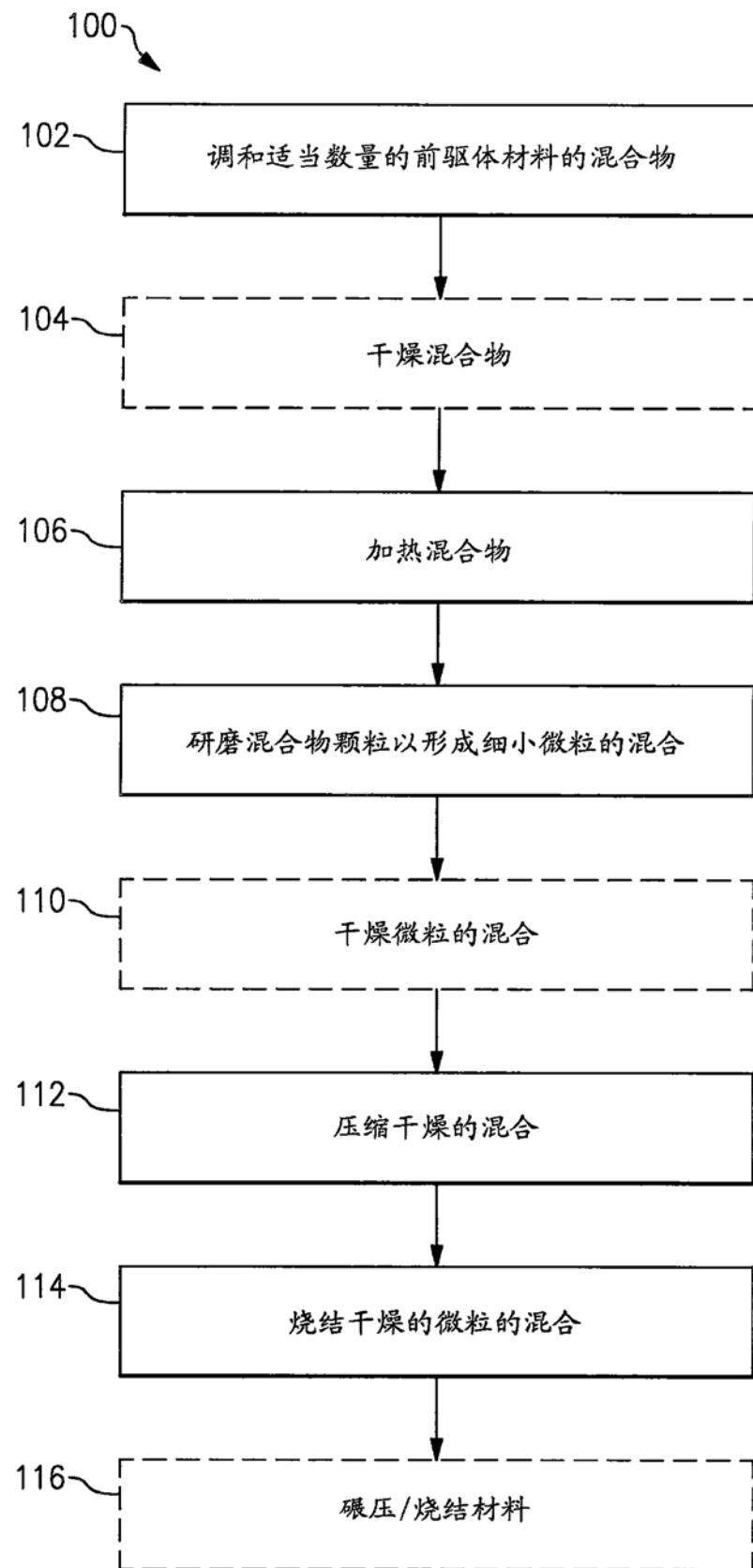


图19

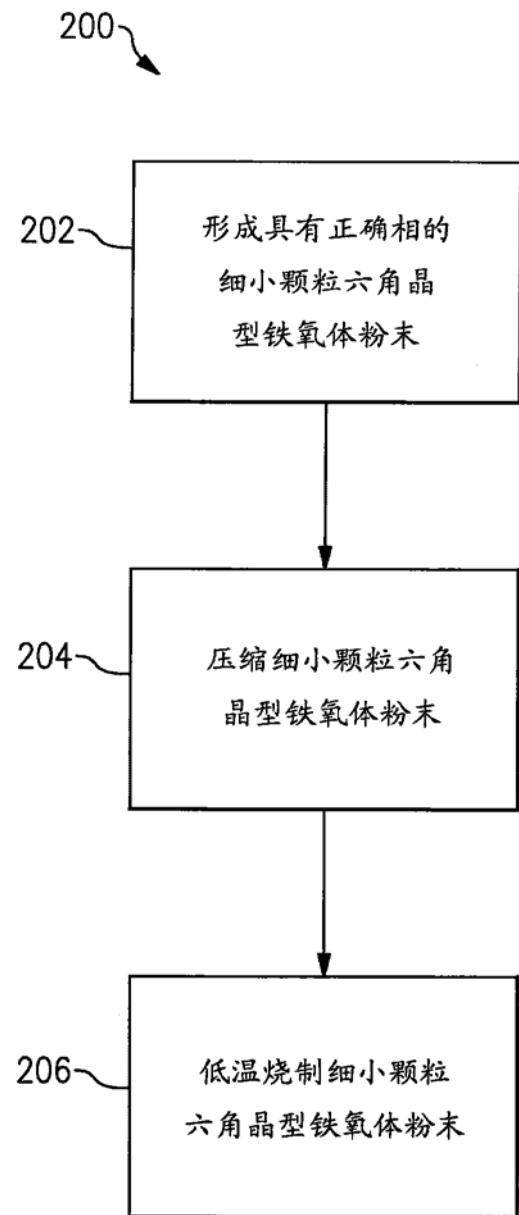


图20

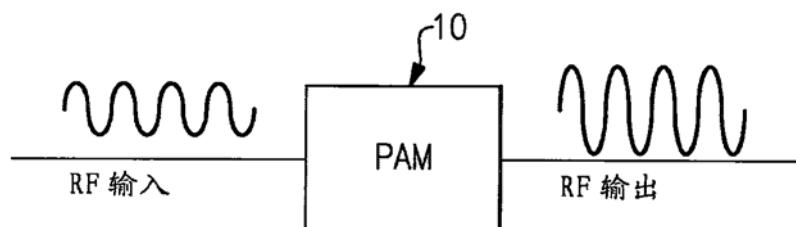


图21

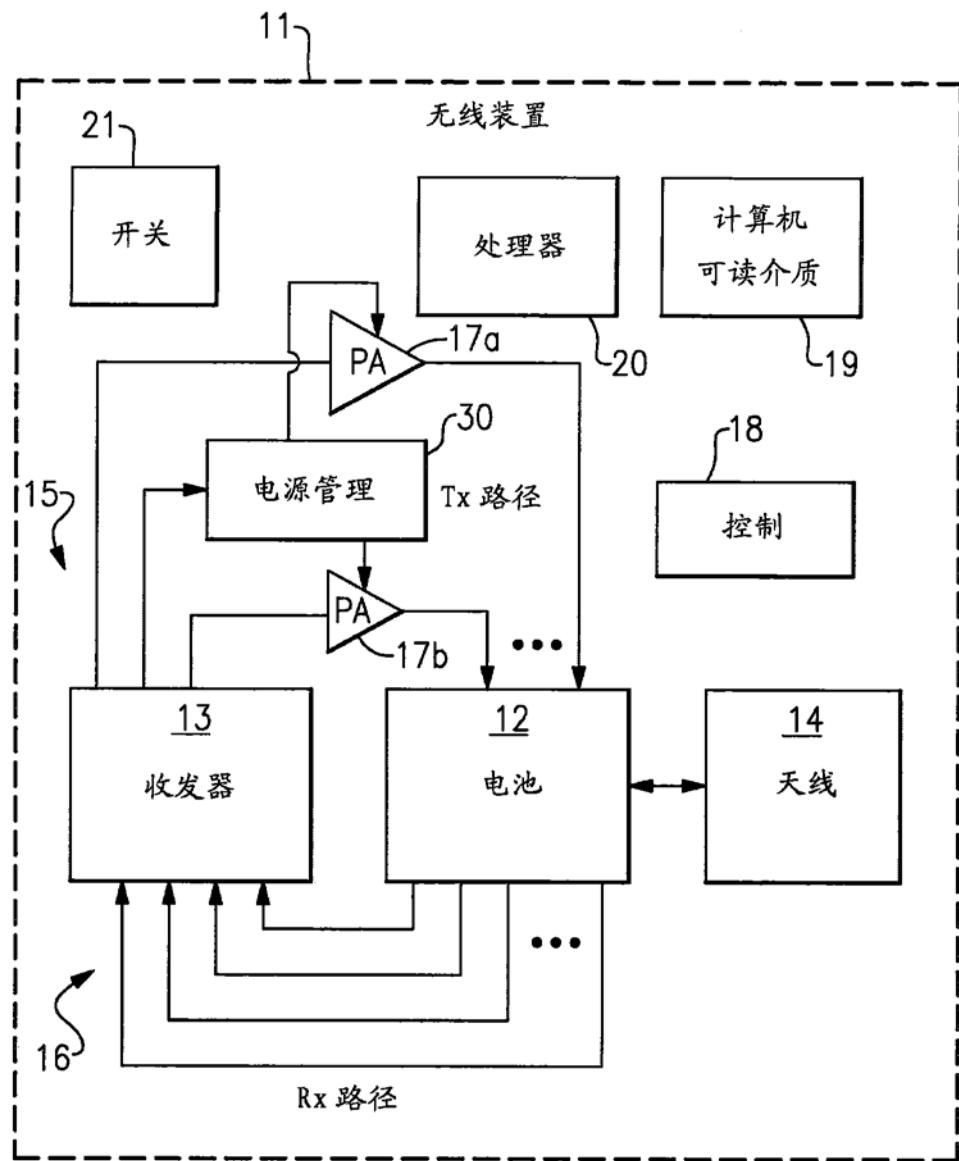


图22