(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105541315 B
(45)授权公告日 2021.03.26

(21)申请号 201510634092.3

(22)申请日 2015.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105541315 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(30)优先权数据
62/057,827 2014.09.30 US
14/804,588 2015.07.21 US

(73)专利权人 天工方案公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 M.D.希尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 邱军

(51)Int.Cl.
H01F 1/11(2006.01)
C04B 35/26(2006.01)

(56)对比文件
CN 102219490 A,2011.10.19
US 4904965 A,1990.02.27
US 2013115160 A1,2013.05.09

审查员 杨静

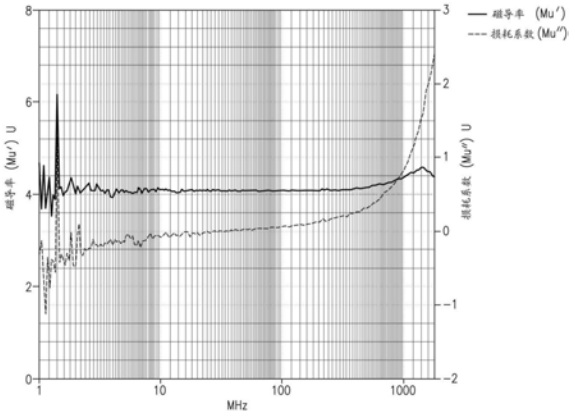
权利要求书1页 说明书10页 附图12页

(54)发明名称

具有增强谐振频率改进的Z型六方铁氧体材料

(57)摘要

本文公开了改进的Z型六方铁氧体材料的实施例,其具有改善的特征,可以有利于射频应用,特别是天线或其它装置的天线。锶、铝、钾和三价离子的原子替换可以被用于替换铁氧体晶体结构中的某些原子,来改善高频的损耗系数。



CN 105541315 B

1.一种高谐振频率材料,包括:

一种增强的z型六方铁氧体,其含有取代了锶原子的一些钡原子和取代了铝原子的一些铁原子,该种增强的z型六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{1.5}Sr_{1.5}Co_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$,并且具有大于500MHz 的谐振频率,y大于等于0.3且小于等于0.9,该增强的z型六方铁氧体具有5微米至1毫米之间的粒径。

2.如权利要求1所述的种高谐振频率材料,其中y等于0.3或者0.9。

3.如权利要求2所述的种高谐振频率材料,其中y=0.9。

4.如权利要求2所述的种高谐振频率材料,其中y=0.3。

5.如权利要求1所述的种高谐振频率材料,其中该z型六方铁氧体具有大于1GHz 的谐振频率。

6.一种射频装置,其包括如权利要求1所述的高谐振频率材料。

7.一种高频天线,其包括如权利要求1所述的高谐振频率材料。

8.一种增加六方铁氧体材料的谐振频率的方法,其包括:

混合含有钡、钴、铁和氧的前体材料的混合物,至少所述前体材料中的一些钡被取代为锶,且至少所述前体材料中的一些铁被取代为铝;

干燥该混合物;

加热该干燥后的混合物;

研磨该干燥后的混合物以形成一种混合的颗粒;

干燥该颗粒;

压制该干燥后的颗粒;以及

烧结该压制后的颗粒 以形成六方铁氧体,该六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{1.5}Sr_{1.5}Co_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$,并且具有大于500MHz 的谐振频率,y大于等于0.3且小于等于0.9,该六方铁氧体具有5微米至1毫米之间的粒径。

9.如权利要求8所述的方法,其中没有使用碱添加剂。

10.如权利要求8所述的方法,其中y等于0.3或者0.9。

11.如权利要求10所述的方法,其中y=0.9。

12.如权利要求10所述的方法,其中y=0.3。

13.如权利要求8所述的方法,其中该六方铁氧体材料具有大于1GHz的谐振频率。

14.如权利要求8所述的方法,还包括压碎并烧结该六方铁氧体。

15.如权利要求8所述的方法,还包括由该六方铁氧体材料形成一种射频装置。

16.如权利要求8所述的方法,还包括由该六方铁氧体材料形成一种高频天线。

具有增强谐振频率改进的Z型六方铁氧体材料

技术领域

[0001] 本公开的实施例涉及一种制备可用于电子应用(特别的,可用于射频(RF)电子设备,例如天线)中的组分和材料的方法。

发明内容

[0002] 本文公开了一种高谐振频率材料的实施例,该材料包括:一种增强的z型六方铁氧体,其含有取代了锶原子的一些钡原子和取代了铝原子的一些铁原子,该种增强的z型六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{3-x}Sr_xCo_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$,并且具有大于大约500MHZ的谐振频率。

[0003] 在一些实施例中,$0<x<1.5$并且$0<y<0.9$。在一些实施例中,$x=1.5$并且$y=0.9$。在一些实施例中,$x=1.5$并且$y=0.3$。在一些实施例中,该增强的z型六方铁氧体具有大于1GHZ的谐振频率。

[0004] 本文公开了一种由一种高谐振频率材料形成的射频装置的实施例,该材料包括:一种增强的z型六方铁氧体,其含有取代了锶原子的一些钡原子和取代了铝原子的一些铁原子,该种增强的z型六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{3-x}Sr_xCo_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$,并且具有大于大约500MHZ的谐振频率。

[0005] 本文公开了一种由一种高谐振频率材料形成的高频天线的实施例,该材料包括:一种增强的z型六方铁氧体,其含有取代了锶原子的一些钡原子和取代了铝原子的一些铁原子,该种增强的z型六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{3-x}Sr_xCo_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$,并且具有大于大约500MHZ的谐振频率。

[0006] 本文还公开了一种具有有利的微波性质的材料组分的实施例,该材料组分包括:一种增强的z型六方铁氧体,其含有取代了锶原子的一些钡原子和取代了三价离子的一些钴原子,该种增强的z型六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{3-x}K_xCo_{2-x}M^{(III)}{}_xFe_{24}O_{41}$,$M^{(III)}$为三价离子。

[0007] 在一些实施例中,$M^{(III)}$选自由硅、锰、铟、铬、镓、钴、镍、铁、镱、或任何镧系元素离子构成的组。在一些实施例中,$0<x<0.5$。在一些实施例中,$M^{(III)}$为钴、锰、铬、铟或镱,且其中$x=0.5$。在一些实施例中,该材料具有大于1GHZ的谐振频率。

[0008] 本文还公开了一种包括一种具有有利的微波性质的材料组分的高频天线的实施例,该材料组分包括:一种增强的z型六方铁氧体,其含有取代了锶原子的一些钡原子和取代了三价离子的一些钴原子,该种增强的z型六方铁氧体具有的化学式为$Ba_{3-x}K_xCo_{2-x}M^{(III)}{}_xFe_{24}O_{41}$,$M^{(III)}$为三价离子。

[0009] 本文还公开了一种增加六方铁氧体材料的谐振频率的方法的实施例。该方法包括:混合含有钡、钴、铁和氧的前体材料的混合物,至少所述前体材料中的一些钡被取代为锶,且至少所述前体材料中的一些铝被取代为铁或者至少一些钡被取代为钾;干燥该混合物;加热该干燥后的混合物;研磨该干燥后的混合物以形成一种混合的颗粒;干燥该颗粒;压制该干燥后的颗粒;以及烧结该压制后的颗以形成六方铁氧体,其具有大于500MHz的谐振频率。

[0010] 在一些实施例中，没有使用碱添加剂。在一些实施例中，该六方铁氧体材料是$Ba_{3-x}Sr_xCo_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$，x为介于0和1.5之间，且y介于0和0.9之间。在一些实施例中，该六方铁氧体材料是$Ba_{3-x}K_xCo_{2-x}M^{(III)}{}_xFe_{24}O_{41}$，$M^{(III)}$为三价离子，且x为介于0和0.5之间。在一些实施例中，该六方铁氧体材料具有大于1GHz的谐振频率。

[0011] 在一些实施例中，该方法可以还包括由该六方铁氧体材料形成一种射频装置。在一些实施例中，该方法可以还包括由该六方铁氧体材料形成一种高频天线。

附图说明

[0012] 图1示出了在500倍放大的一个实施例中的Co_2Z的微结构。

[0013] 图2A-B示出了本公开的z型六方铁氧体材料的实施例的阻抗谱。

[0014] 图3A-B示出了本公开的z型六方铁氧体材料的实施例的晶体结构。

[0015] 图4示出了形成本公开的六方铁氧体材料的方法的实施例的流程图。

[0016] 图5示出了形成本公开的六方铁氧体材料的方法的实施例的流程图。

[0017] 图6示出了在制备材料时没有zeta研磨和低温烧制的情况下获得的较低的谐振峰的结果的阻抗图。

[0018] 图7示出了在材料被zeta研磨和高温烧制的情况下获得的较低的谐振峰的结果的阻抗图。

[0019] 图8示出了在使用了本方法的实施例来处理六方铁氧体材料的情况下获得的较高的谐振峰的结果的阻抗图。

[0020] 图9示意性地示出了引入了本公开的六方铁氧材料的实施例的循环器的示例。

[0021] 图10示出了引入了本公开的六方铁氧材料的实施例的电信基站系统。

具体实施方式

[0022] 本文所公开的六方铁氧体材料的实施例，特别是z型六方铁氧体材料，其可以具有有利的用于高频应用的增强的特性。例如，该公开的六方铁氧体可以经历原子取代以在增加磁导率的同时保持低损耗水平。另外，该公开的六方铁氧体材料可以具有改进的铁磁共振带宽，其可特别地用于高频应用中。因此，由于该公开的六方铁氧体材料的实施例的增强的特性，它们可特别地用于微波领域的商业和军事应用。

[0023] 磁性介电材料(或磁性材料)，例如该公开的六方铁氧体材料，其可特别地用于射频(RF)装置，例如天线、变压器、电感器、吸收器和循环器以及其它。一些由磁性材料提供的期望的特性可以是有利的小型化因子、减少的场浓度以及更好的阻抗匹配。由于其具有微波(100MHz-20GHz)频率下的高磁导率，六方铁氧体系统可特别的有利。

[0024] 六方铁氧体，例如Z相钴钡铁氧体($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$)，通常简称为Co_2Z，是通常用于高频天线和其它射频装置的磁介电材料。图1示出了在500倍放大下的一个实施例中的Co_2Z的微结构。六方铁氧体系统包括通常交互生长介于磁铅矿结构和尖晶石结构之间的晶体结构，其含有钡(Ba)或锶(Sr)，二价阳离子(例如铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、或锰(Mn))以及三价铁。六方铁氧体可以形成为多种不同的基于磁铅矿单元的晶体结构。这些结构包括M相($BaFe_{12}O_{19}$)，W相($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$)，Y相($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$)以及Z相($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{42}$)。虽然本文描述的是Z相六方铁氧体，但应当理解的是，其它的相也可以并入公开的方法中。

[0025] 磁介电材料中的最近的进步，例如六方铁氧体，部分是由于小型化高频天线的同时保持期望的带宽、阻抗和低介电损耗的需求所驱动。另外，也希望能增加天线的频率上限，其主要是由所用材料的谐振频率决定。为改进Co_2Z和其它六方铁氧体的性能特点，现有技术的方法主要着眼于将Co_2Z中的某些化学元素取代为其它。举例来说，此种方法包括用少量的碱金属例如钾(K)、钠(Na)、或铷(Rb)来掺杂Co_2Z，以改进该材料在高频下的磁导率，其继而会增加可用的频率范围。然而，这些化学取代方法仅获得了有限的成功。

[0026] 因此，本文公开了六方铁氧体的实施例，其具有比现有技术材料更高的改进的谐振频率，还公开了制造该六方铁氧体的方法。特别地，本公开的实施例公开了改进用于高频应用的六方铁氧体材料的性质特点的方法和处理技术，例如改进该材料的谐振频率。某些优选的实施例提供了制造Z相六方铁氧体系统$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{42}$(Co_2Z)的改进的方法和处理技术，该六方铁氧体系统具有减少的磁致收缩、改进的谐振频率，和/或更高频率下扩展的磁导率。

[0027] 天线性能的优点的两个因素包括小型化因子和带宽。首先，小型化因子由该公式决定：

[0028] $d_{eff}=d_o(\varepsilon_r\mu_r)^{-1/2}$

[0029] 其中d_{eff}/d_o是小型化因子，ε_r是天线材料的介电常数，而μ_r是天线材料的磁导率。ε_r和μ_r都依赖于磁性氧化物天线的频率。

[0030] 第二，有效带宽(或效率)由该公式决定：

[0031] $\eta=\eta_o(\mu_r/\varepsilon_r)^{1/2}$

[0032] 其中η/η_o描述了材料的效率(或带宽)。该效率在μ_r最大时最大化。另外，如果$\mu_r=\varepsilon_r$，则有对于自由空间的完美的阻抗匹配。因此，在给定频率下，小型化因子与磁导率和介电常数的乘积的平方根成正比。因此，射频辐射的磁相互作用可以被利用以小型化具有介电组分的天线，例如Co_2Z组分。另外，该材料为绝缘的以及磁导率和介电常数为尽可能彼此接近的是有利的，可由此最小化阻抗失配和反射损耗。

[0033] 另外，相对磁导率和相对介电常数是表示高频应用的磁性材料的指示性能。相对磁导率是材料相对于真空磁导率的对施加的磁场的线性响应度的度量($\mu_r=\mu/\mu_o$)。相对介电常数(ε_r)是材料相对于真空极化率的电子极化率的相对度量。通常，磁导率(μ')可被分成两个部分：自旋X_{sp}，其响应于高频，而畴壁运动X_{dw}，其在微波频率衰减。磁导率通常可表示为：$\mu'=1+X_{dw}+X_{sp}$.

[0034] 另外，不像尖晶石，Co_2Z系统典型地具有非立方单晶、平面磁化以及磁导率的各向异性自旋组分。自旋各向异性也是在制备用于高频应用的Co_2Z时的一个考量。大的各向异性场类似于(H_θ)施加能够增加谐振频率的外部磁场，然而小的各向异性场(H_φ)可改善磁导率。六方铁氧体(例如Co_2Z)中的H_θ很强。因此，底面之外的畴形成被抑制，该材料成为自磁化。磁导率和转动刚性之间的关系可以由下式表示

$(\mu_o-1)/4\pi = (1/3)(M_s/H_\theta{}^A + M_s/H_\varphi{}^A)$。对于尖晶石和c轴取向六方铁氧体中的各向同性转动刚性，其关系可如下表示：$(\mu_o-1)/4\pi=(2/3)(M_s/H^A)$。对于$H_\theta{}^A$不等于$H_\varphi{}^A$的情况：

$f_{res}(\mu_o-1) = 4/3\ \psi M_s\ [1/2\,(H_\theta{}^A/\ H_\varphi{}^A) + 1/2\ (H_\varphi{}^A/\ H_\theta{}^A)]$。据信，转动刚性中的差别越

大，自磁化场和谐振频率就越大，其可以推动谐振频率进入微波领域。磁导率在谐振频率以上会迅速下降。

[0035] 原子的晶体结构取代

[0036] 如上文所述，增加用于小型化天线系统的介电材料(例如Co_2ZAs)的谐振频率是有利的。特别的，在最小化/可接受的信号损耗的情况下，大于500MHz、700MHz、900MHz、或者1GHz的频率的运行允许更多的信号与材料一起使用，因此提供了更大的信号使用范围。这在微波高频应用中尤其有用，其在商业和军事中都可以使用。下文的实施例公开了可以获得这种高运行频率的材料，其至少部分是由于Co_2Z晶格结构中的部分原子取代。另外，公开的Co_2Z材料的实施例可以具有显著的低损耗。

[0037] 如上文所述，Co_2Z材料可以具有$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{42}$的化学通式。在一些实施例中，Co_2Z材料的钡(Ba)或铁(Fe)原子可以在六方铁氧体材料的晶体结构中被替代为(例如，取代)其它原子。有利的，该Ba和/或Fe原子的替代可以增加Co_2Z材料的整体谐振频率，使得该材料能够用于更高频率的运行。

[0038] 在一些实施例中，至少一些Ba^{2+}原子可以被替代为锶(Sr^{2+})原子。另外，在一些实施例中，Fe^{3+}原子可以被替代为铝(Al^{3+})原子。一种或两种类型的原子(例如，Ba和Fe)可以被替代为新的原子(Sr和Al)，其结果是增加了Co_2Z材料的谐振频率。该原子替代可以发生在最初配方期间，通过选择每个元素氧化物的合适量以创造具有期望的化学成分的期望的结构。

[0039] 这种由于原子取代的谐振频率的增加可以由于一些原因发生。例如，该取代可以导致整材料的磁导率的整体降低，其伴随着谐振频率的增加。另外，该取代可以形成改进的晶体结构，其更优先地为更高的谐振频率排列。此外，该取代可以增加材料的铁磁共振，其使得材料可以用于更高的谐振频率。然而，应当理解的是，其它的理由也可以允许谐振频率的增加。

[0040] 因此，由于取代而具有更高谐振频率的Co_2Z材料可具有$Ba_{3-x}Sr_xCo_2Fe_{24-y}Al_yO_{41}$的化学式。在一些实施例中，$0<x<1.5$且$0<y<0.9$。因此，在一些实施例中，Ba、Fe、或两者可以被取代到晶体结构之外。

[0041] 图2A-B示出了使用上文公开的以St或Al原子替代Ba和Fe原子的取代技术的阻抗谱。典型地，该阻抗谱通过使用介电谱来完成，也被称为阻抗谱或电化学阻抗谱。该阻抗谱可以示出介质的不同介电性能，其为不同频率的函数。

[0042] 在图2A-B中，阻抗谱示出了一定范围的频率下的磁导率(μ')和损耗系数(μ")。在一定范围的频率下，射频应用具有最小的移动量是有利的，其示出了在那些特定的频率具有最小的损耗。当损耗系数开始增加时(例如，尖峰)，该材料可能在那些频率的使用中经历更多的损耗。因此，在某一点，该材料会由于高损耗变得不可用。

[0043] 随着最小化损耗系数，向着高的频率范围尽可能远的调整损耗系数的尖峰也是有利的。如所述的，当损耗系数达到尖峰，该材料在该频率范围变得不太有用。通过控制损耗系数尖峰至更高的频率，该材料可以以最小化的损耗在更高的频率中使用，例如在300MHz至300GHz的微波范围。

[0044] 当在特定的频率下使用时材料具有增加的损耗系数通常是不利的，根据材料的应用可存在通常的损耗容忍度。因此，即使在图中所示的尖峰的情况下，该损耗容忍度仍可能

是可接受的。例如，损耗容忍度可以小于大约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0，但对特定的损耗容忍度并不做限定。因此，在损耗尖峰开始后，该材料仍可能是可用的。

[0045] 图2A示出了当x＝1.5且y＝0.9时，上文所述材料的实施例的阻抗谱。如所示的，该材料可以在低频率下保持相对低的损耗系数。另外，直到500MHz之后，损耗系数的尖峰的主曲率才会发生。取决于引入该材料的装置的损耗容忍度，该材料的实施例可以用于大约700MHz、大约900MHz、大约1GHz，或者大于大约700MHz、大约900MHz、大约1GHz的频率范围。因此，该公开的材料的实施例可以用于更高的频率范围，其允许改进的射频使用。

[0046] 图2B示出了当x＝1.5且y＝0.3时，上文所述材料的实施例的阻抗谱。类似于图2A，如所示的，该材料可以在低频率下保持相对低的损耗系数。另外，直到500MHz之后，损耗系数的尖峰的主曲率才会发生。取决于引入该材料的装置的损耗容忍度，该材料的实施例可以用于大约700MHz、大约900MHz、大约1GHz，或者大于大约700MHz、大约900MHz、大约1GHz的频率范围。因此，该公开的材料的实施例可以用于更高的频率范围，其允许改进的射频使用。

[0047] 对比图2A和图2B，损耗系数的曲线遵循大致相同的路径。然而，图2B的材料的实施例在较低的频率范围具有较小的整体损耗系数。另外，相比图2A中所示的，图2B中的损耗系数的增加发生在较低的频率。尽管如此，这两种材料都非常有利于高频运行。

[0048] 虽然由Sr取代Ba是有利的，在一些实施例中，钾可以用于Ba位置的替代物，以允许对Co^{2+}的三价离子替代。在一些实施例中，碳酸钾可以用于替代，例如以范围0到0.5的重量百分比。这可以极大的扩大可用于制造z相的潜在组分的数量。

[0049] 举例来说，图3A-B图示了z相可以稳定为组分$Ba_{2.5}K_{0.5}Co^{(II)}{}_{1.5}Co^{(III)}{}_{0.5}Fe_{24}O_{41}$。图3A-B图示了使用x射线衍射的强度v.数据，其可以随后示出特定材料的晶体结构。该数据点可以随后与图案的指数进行比较，其将揭示结构中的原子的空间排列。因此，虽然根据热点(例如，其中峰值开始增加)的图案，特定的元素没有被呈现，但是可以示出该晶体结构。

[0050] 如图3A-B的x射线衍射图案所示，公开的材料的实施例可以形成稳定的z相六方铁氧体结构。以上来自图3A-B的数据点在下表中示出。

[0051]

2-theta (deg)	D (ang)	FWHM (deg)	Int. I (cps deg)	Int. W (deg)	相数据名称
24.1187	3.68689	0.270117	0.177824	0.198339	钡钴铁氧化物(0,0,14)
30.65(2)	2.914(2)	0.270(16)	19.5(10)	0.29(10)	钡钴铁氧化物(1,1,0)
31.05(5)	2.878(4)	0.21(3)	6.5(6)	0.23(12)	钡钴铁氧化物(0,0,18)
31.30(2)	2.8550(19)	0.12(2)	4.3(5)	0.13(7)	钡钴铁氧化物(1,0,15)
32.30(3)	2.769(2)	0.22(3)	10.9(9)	0.29(13)	未知
33.05(4)	2.708(3)	0.83(5)	19.0(10)	0.9(5)	钡钴铁氧化物(1,1,6)
33.99(5)	2.635(3)	0.35(4)	7.3(9)	0.4(2)	未知
34.66(12)	2.586(8)	1.96(12)	30.9(14)	2.1(13)	钡钴铁氧化物(1,0,17)
36.98(4)	2.429(2)	0.27(3)	7.2(7)	0.29(16)	钡钴铁氧化物(2,0,6)
41.37(3)	2.1804(13)	0.14(3)	10.1(8)	0.20(9)	钡钴铁氧化物(2,0,12)

[0052]

49.2496	1.84864	0.509644	0.701169	0.493603	钡钴铁氧化物(2,1,6)
50.7155	1.79859	0.509644	1.67943	0.498146	钡钴铁氧化物(2,1,9)
54.12(7)	1.693(2)	0.51(8)	8.1(9)	0.6(5)	钡钴铁氧化物(2,1,14)
55.41(3)	1.6567(8)	1.66(11)	32.5(18)	2.0(12)	钡钴铁氧化物(2,1,15)
57.9058	1.59119	1.66023	8.9048	1.419252	钡钴铁氧化物(2,0,25)

[0053] 在一些实施例中，根据等式$Ba_{3-x}K_xCo_{2-x}M^{(III)}{}_xFe_{24}O_{41}$，钾的量可以等于的三价离子的量。在一些实施例中，$M^{(III)}$可以是例如任何三价离子。这可以包括钪、锰、铟、铬、镓、钴、镍，铁、镱，或者任何镧系离子，其中$0<x<0.5$。在一些实施例中z型六方铁氧体可以使用上述等式来合成。例如，增强的z型六方铁氧体可被合成，其中$M^{(III)}$是钪、钴、锰、铬、铟、和镱，且其中$x=0.5$。

[0054] 本公开的取代的介电材料的实施例可以具有许多优于其他介电材料的优点。例如，该工艺可以优先排列该材料中的原子，其可以增加和促进该介电材料的整体磁导率。本公开的材料的另一个有利的性质是Ba和/或Fe的替代可以与上文所讨论的碱掺杂/添加共同执行。然而，在一些实施例中，通过用二价离子取代Ba，用三价离子取代Fe，可以避免碱添加的同时保持高谐振频率。因此，该材料的实施例可以用于大约700MHz、大约900MHz、大约1GHz，或者大于大约700MHz、大约900MHz、大约1GHz的频率范围。

[0055] 制造z型六方铁氧体材料的方法

[0056] 图4图示了根据一些实施例形成Co_2Z材料的方法100。如图4中所示，合适数量的前体材料——反应物，其可提供钡、钴、铁、一种或多种碱金属，以及氧，其可以形成磁性材料——在步骤102中混合在一起。在一些实施例中，至少一部分氧可以以钡(Ba)、钴(Co)、铁(Fe)、一种或多种碱金属的含氧化合物来提供。举例来说，这些元素可以以碳酸盐或氧化物的形式来提供，或者其它现有技术已知的含氧前体形式。在一些实施例中，一种或多种前体材料可以以非含氧化合物的形式或纯元素的形式提供。在一些实施例中，氧可以由单独的化合物提供，例如，举例来说，H_2O_2或来自气态的氧气或空气。举例来说，在一些实施例中，$BaCO_3$、Co_3O_4、和Fe_2O_3前体被以合适的比例混合以形成Co_2Z(例如，大约22wt.％的$BaCO_3$、大约6wt.％的Co_3O_4、以及大约72wt.％的Fe_2O_3)，伴随着大约0.06wt.％和大约3.6wt.％之间的K_2CO_3。这些前体化合物可以使用例如Cowles混合器、球磨或振动磨，在水或酒精中混合。这些前体也可以以干燥的形式混合。

[0057] 如果必要，这些混合的混合物可以在随后的步骤104中被干燥。该混合物可以以多种方式中的任何一种来干燥，其包括，例如，盘干燥或者喷雾干燥。该干燥后的混合物可以随后在步骤106中以一定的温度和时间周期加热以促进煅烧。举例来说，步骤106中使用的加热系统的加热温度可以以每小时20℃至200℃之间的速率增加，以达到大约1100℃至1300℃的保温温度，或者大约1100℃至1250℃，其可以保持大约两小时至大约十二小时之间。该加热系统可以是，例如，炉子或者干燥室。该混合物会经历失水，和/或一种多种组分的氧化或还原，和/或碳酸盐和/或可能存在的有机组分的分解。至少一部分该混合物可以形成六方铁氧体的固溶体。

[0058] 加热该混合物的温升速率、保温温度以及时间可以依赖特定应用的需求来选择。例如，如果希望加热后的材料具有小的晶粒，可以选择较快的温升、和/或较低的保温温度、和/或较短的加热时间，这与期望较大的晶粒的应用正相反。另外，使用不同数量和/或形式

的前体材料可能导致对于参数的不同需求，例如温升速率和保温温度和/或时间，以提供加热后的混合物的期望的特征。

[0059] 在加热后，该混合物，其可能已形成六方铁氧体固溶体的团化颗粒，可以被冷却至室温，或者其它任何能便于进一步工艺的温度。该加热系统的冷却速率可以是，例如80℃每小时。在步骤108中，该团化颗粒可以被研磨。研磨可以发生在水中、酒精中、球磨中、振动磨中、或其它研磨装置中。在一些实施例中，该研磨持续到所得粉末材料的中值粒径为大约1微米至大约4微米，虽然也可以是其他的粒径，例如在一些应用中，大约1微米至大约10微米的直径也是可接受的。在一些实施例中，使用高能研磨以研磨该颗粒为0.2微米至0.9微米的直径的小粒径。该粒径可以使用，例如沉降图或激光散射技术来测量。可以选择目标的中值粒径以提供足够的颗粒表面积以利于后续步骤的烧结。具有小的中值粒径的的颗粒比大的颗粒更易反应且更易烧结。在一些实施例中，一种或多种碱金属或碱金属前体或其它掺杂材料可以在此时被添加，而不是/或者也附加地在步骤102中被添加。在一些实施例中，不使用碱金属。

[0060] 如果必要，该粉末材料可以在步骤110中干燥，该干燥的粉末可以在步骤112中使用例如单向压或者等静压来压制为期望的形状。压制所使用的压强可以例如，相当于80,000N/m^2，而其典型地在大约20,000N/m^2至大约60,000N/m^2的范围内。更高的压制压强比更低的压制压强可能导致在接续的加热后的更致密的材料。

[0061] 在步骤114中，该压制的粉末材料可以被烧结以形成掺杂的六方铁氧体固体物质。该掺杂的六方铁氧体固体物质可以在模具中被烧结，其具有构件的期望形状，由掺杂的六方铁氧体形成。该掺杂的六方铁氧体的烧结可以在合适和期望的温度以及时间周期下执行，从而足以提供一个或多个期望的特征，例如但不限于，粒径、杂质水平、压缩率、拉伸强度、孔隙率以及在一些情况下的磁导率。优选地，该烧结条件促进一个或多个期望的材料特征而不会影响其它不期望的特征，或者至少对其它不期望的特征的改变可以接受。例如，该烧结条件可以在没有或最少量离子还原的情况下促进该烧结的掺杂的六方铁氧体的形成。在一个实施例中，烧结步骤114中使用的温度优选为1100℃至1250℃之间。根据一些实施例，烧结步骤114中使用的加热系统的温度可以以每小时以大约20℃至大约200℃之间的速率增加，以达到大约1150℃至1450℃的保温温度，或者1100℃至1150℃，或者1100℃至1250℃，其可以保持大约2小时至大约12小时。该加热系统可以是，例如，炉子或者干燥室。更慢的温升、和/或更高的保温温度、和/或更长的加热时间与使用更快的温升、和/或更低的保温温度、和/或更短的加热相比，可以产生更致密的烧结材料。通过例如对烧结工艺作出调整，可以增加最终烧结材料的密度，以提供具有期望的磁导率、饱和磁化、和/或磁致伸缩系数的材料。根据本公开的方法的一些实施例，烧结的六方铁氧体的密度范围可以在大约4.75g/cm^3至大约5.36g/cm^3之间。也可以通过定制材料的热处理以生产具有期望尺寸的晶粒来获得掺杂的六方铁氧体的期望的磁导率。该六方铁氧体也可以被压碎并在步骤116中进一步烧结以形成最终的六方铁氧体产品。

[0062] 上述方法的实施例生产的材料的粒径可以在约5微米至1毫米之间的直径变化，其取决于工艺条件，根据本公开的方法中的一些方面可能有甚至更大的粒径。在一些方面中，该材料的每个晶体可以包括单磁畴。掺杂的Co_2Z和未掺杂的Co_2Z都可以是称为ferroxplana的平面六方铁氧体族的成员，其具有z型铁氧体晶体结构。

[0063] 图5图示了根据另一实施例的形成织构的Co_2Z的方法200，该实施例适于减少磁致伸缩，且改善材料的谐振频率。该方法200开始于步骤202，其中形成细晶粒的六方铁氧体粉末。在一种实施方式中，该细晶粒六方铁氧体粉末是取代的钡钴铁氧体Z相(Co_2Z)粉末，例如本文所描述的。该Co_2Z粉末可以使用现有技术中已知的化学工艺例如共沉淀来合成。该Co_2Z也可以经由溶胶凝胶法、煅烧和使用Netzsch zeta-研磨机等的机械研磨来合成。在一些实施例中，该Co_2Z粉末具有小于大约1微米的粒径以及大于大约6m^2/g的表面积。在一些实施例中，该Co_2Z粉末具有小于大约1微米的平均粒径以及大于大约6m^2/g的平均表面积。在一些实施例中，Co_2Z粉末具有300nm至600nm之间的中值粒径以及大于大约15m^2/g的表面积。应当理解的是，六方铁氧体也可以包括Y、W、U、X或M相的六方铁氧体材料，这取决于其应用。

[0064] 如图5进一步所示，方法200还包括步骤204，其中六方铁氧体粉末通过已知的工艺被压实，这些工艺例如是冷等静压制、单轴向压制、挤出等。仍如图5所示，该六方粉末随后在步骤206中以大约1100°C至1250°C的温度被烧结，该温度低于同样材料的标准的、常规的烧结温度。所得的材料优选为细晶粒的六方铁氧体材料。

[0065] 本公开的一些方面提供了增加Co_2Z在高频的磁导率的工艺技术。在一些实施例中，该工艺技术包括对Co_2Z磁织构化以获得具有改进的磁性质的织构的Co_2Z。在一些实施例中，该用于形成Co_2Z的磁织构方法包括使用反应烧结法，其包括使用静态磁场中的非磁添加剂来排列M相($BaFe_{12}O_{19}$单轴磁化)以及与BaO源和CoO反应以形成Z相($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{42}$)的步骤。在一些实施例中，该用于形成Co_2Z的磁织构化的方法包括使用旋转磁场法，其包括使用发生在旋转磁场中的磁织构化来排列Co_2Z相(平面磁场)的步骤。发明人已经发现排列的程度，因此导致的磁导率增益，在旋转磁场中要优越得多。

[0066] 在一些实施例中，该形成Co_2Z的工艺技术包括制造Z相缺铁以抑制铁的还原，因为介电和磁损耗会由于高温下铁的还原($Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$)而增加。该工艺技术包括在氧中热处理和退火的步骤以抑制铁的还原并导致$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3}$。在一些实施例中，该工艺技术包括使用添加剂例如钾和碱金属来掺杂Co_2Z以增加谐振频率，并因此增加高频下的Q。

[0067] 在一些实施例中，该形成Co_2Z的工艺技术包括形成细晶粒六方铁氧体颗粒。该工艺包括使用高能研磨(例如，zeta研磨)以减少颗粒尺寸。下列表格示出了在一个实施例中，高能研磨被用于生产0.2至0.9微米范围的粒径以及8-14m^2/g的表面积的Co_2Z。在该实施例中，烧结温度优选为1150至1250℃。

[0068]

工艺	粒径	表面积	烧结温度.	粒径(截距法)
标准研磨	D50＝1-5微米	1-3m^2/g	1250-1350℃	10-30微米
高能研磨	D50＝0.2-0.9微米	8-14m^2/g	1150-1250℃	2-15微米

[0069] 图6-8图示了阻抗谱，其示出了具有2-3微米的中值粒径的Co_2Z粉末，其由zeta研磨处理过，并在大约1100℃至1140℃的温度烧制。如图6中所示，谐振峰值，或者虚磁导率曲线的最大值，由于zeta研磨和低烧制温度而漂移至更高的频率。不希望被理论束缚，据信由该优选的工艺技术形成的六方铁氧体材料不具有或具有非常小的内应力场，因此导致有益的磁致伸缩。根据本文描述的方法形成的该六方铁氧体材料可以引入多种RF装置中，例如高频天线、电感器和变压器。

[0070] 图6-8示出了Co_2Z粉末的相对磁导率无量纲复数的实部μ'(本文中简称为磁导率)相对于频率的变化。可以看出，Co_2Z显示了在较低频率下的相对恒定的磁导率。在较高频率

下，该材料显示了磁导率的上升，当频率持续增加时，其导致了峰值并随后迅速下降。该磁导率的峰值在本文中称为“谐振频率”。

[0071] 图6描绘了具有2-3微米的中值粒径的Co_2Z粉末的磁导率。图7和图8描绘了同样的Co_2Z粉末的磁导率，其另外被zeta研磨并随后分别在1140℃和1100℃烧制。图6与图7及图8的对比表明，对Co_2Z粉末的zeta研磨和烧制会增加材料的谐振频率。另外，图7与图8的对比示出了将烧制温度从1140℃降低至1100℃会导致材料的谐振频率的进一步增加。该谐振频率的增加表明：与由未研磨和高温烧制的Co_2Z制成的相似装置或装置部件相比，由zeta研磨和低温烧制的Co_2Z制成的RF装置部件能够保持其磁导率并在更高或者更广泛的频率范围下运行。

[0072] 图6-8还图示了zeta研磨和低温烧制对于相对磁导率无量纲复数的虚部μ”的影响，其对应于高频率下材料的能量损耗。在图6-8中，可以观察到，当Co_2Z材料被处理为zeta研磨和低温烧制的粉末后，虚磁导率曲线的最大值，“谐振峰值”漂移至更高的频率。

[0073] 以上所述的方法可以与本文公开的取代的六方铁氧体材料一起使用。

[0074] 射频装置

[0075] 以上公开的的介电材料，以及制造方法的实施例可以用于制造不同的射频装置。这些装置可以包括，但不限于，滤波器、隔离器、循环器、谐振器、手机部件、笔记本电脑部件、个人数字助理组件，平板部件、或基站部件。另外，该公开的介电材料可以用于与手机或射频信号(例如蓝牙信号)相关的部件中。在一些实施例中，该公开的介电材料可以用于天线，例如高频天线。对该公开的介电材料的实施例可引入的装置类型不做限定，以下是一些示例。

[0076] 图9示意性的示出了一种循环器300，其引入了根据本文描述的某些实施例形成的增强谐振频率的Co_2Z材料的实施例。如图9所示，该循环器300可具有一对铁磁体盘802、804，其设置在一对圆柱形磁铁806、808之间。该铁磁体盘802、804可以由根据本公开的某些实施例的谐振频率增强的Co_2Z材料制成。该磁铁806、808可以设置为使得产生通常穿过该铁磁体盘的轴向场线。在一些实施例中，该铁磁体磁盘具有110e或更小的磁谐振线宽。

[0077] 图10示出了一种电信基站系统400，其包括收发器402、合成器404、RX滤波器406、TX滤波器408、磁隔离器410和天线412。该磁隔离器410可以引入单通道PA中，且连接器化的、集成的三板或微带插件(drop-in)。在一些实施例中，该磁隔离器410包括根据本公开描述的某些实施例制造的Co_2Z材料。另外，其它部件，例如滤波器406/408，或天线412也可以引入上文所描述的Co_2Z材料的实施例。

[0078] 根据前面的描述，可以理解公开了六面铁氧体的创造性的产品和方法。虽然以一定程度的细节描述了几个元件、技术和方面，但是本文声明以上描述的特定的设计、构造和方法论可以进行各种变化，而不脱离本公开的精神和范围。

[0079] 在本公开中描述的在各个实施例的语境中描述的一些特征可以在单个实施例中组合。相反地，在单个实施例的语境中描述的多个特征也可以单独地或以任何适当的子组合在多个实施例中实施。而且，虽然一些特征可以在上述中以一定的组合作用，但是在所要求的组合的一个或多个特征也可以在某些情况脱离该组合实施，且该组合也可以作为任何子组合或者任何子组合的变化来要求保护。

[0080] 另外，虽然各个方法步骤在附图中或在说明书中以特定的顺序绘制或描述，这样

的方法不需按照所示的特定顺序或者相继的顺序进行，且所有的方法步骤不需均进行来实现所期望的结果。其他没有绘制或者描述的方法步骤也可以引入示例的方法和工艺中。例如，一个或多个附加的方法步骤可以在所描述的方法步骤之前、之后、同时或者在步骤之间进行。另外，方法步骤在其他实施例中也可以重新排布或者重新排序。而且，在上述的实施例中的各个系统元件的分离也不应被理解为在所有的实施例中需要注意的分离，而是应被理解为所描述的元件和系统可以通常被集成在一起于单个产品或者封装到多个产品中。另外，其他实施例也在本公开的范围内。

[0081] 条件语言，比如“可以”、“可能”等，除非特别声明或在语境中特别理解，通常旨在表达某些实施例包括或者不包括某些特征、元件和/或步骤。因此，这样的条件语言通常不旨在暗示特征、元件和/或步骤对于一个或多个实施例而言是必须的。

[0082] 连接语言，比如表述“X、Y和Z的至少之一”，除非特别声明或在语境中特别理解，通常被用于表达一种项目、术语等可以是X、Y或者Z。因此，这样的条件语言通常不旨在暗示某些实施例要求存在X的至少一个、Y的至少一个和Z的至少一个。

[0083] 本文所使用的程度语言，比如本文所使用的术语“大致”、“大约”、“通常”、和“基本上”代表了接近所述的值、量或特点且仍进行期望的功能或者实现期望的结果的值、量或者特点。例如，术语“大致”、“大约”、“通常”、和“基本上”可以指的是在所述的量的少于或等于10％、少于或等于5％、少于或等于1％、少于或等于0.1％、少于或等于0.01％的量、

[0084] 结合附图描述了一些实施例。图是按比例绘制的，但这样的比例不是限制性的，这是因为可以设想与所示的不同的尺寸和比例，且这些均在所公开的发明的范围内。距离、角度等仅仅是示例性的，且不必承载着所示的这种的实际尺寸和布局的准确关系。可以添加、去除、和/或重布多个元件。另外，本公开的各个实施例中的任何特别的特征、方面、方法、性质、特点、数量、属性、元件等等可以使用在这里所阐述的所有其他实施例中。另外，可以认识到本文所述的任何方法可以利用适于进行所述步骤的任何装置来实施。

[0085] 虽然已经详细描述了本技术的一些实施例和变体，但是其他的修改和使用本技术的方法对于本领域的技术人员而言也是明显的。因此，可以理解各种应用、修改、材料和替换可以成为是等同的，而不脱离本文的独特和创造性的公开，或脱离权利要求的范围。

[0086] 本申请要求于2014年9月30日提交的发明名称为“Z TYPE HEXAGONAL FERRITE MATERIALS”的美国临时申请No.62/057,827的权益，其全部通过引用的方式并入本文。

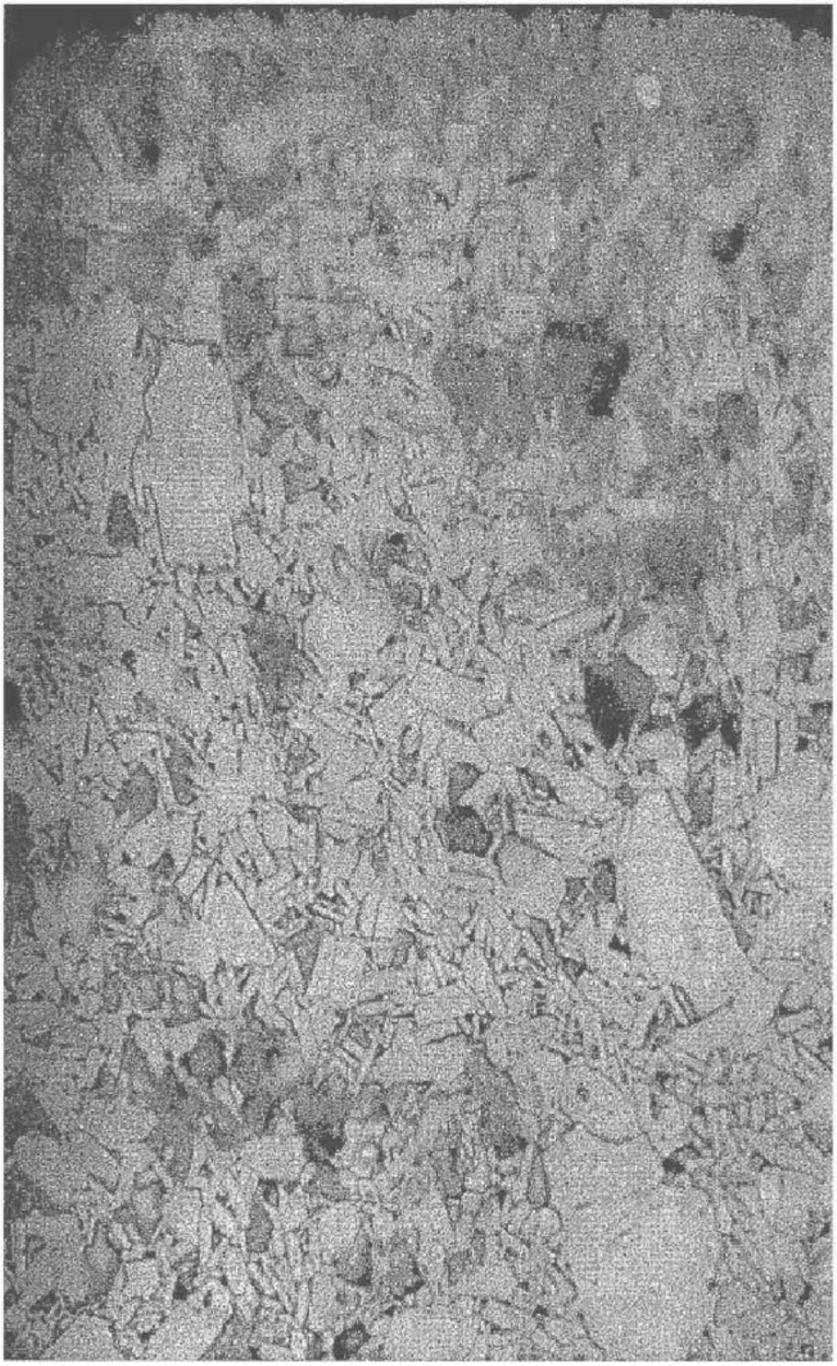


图1

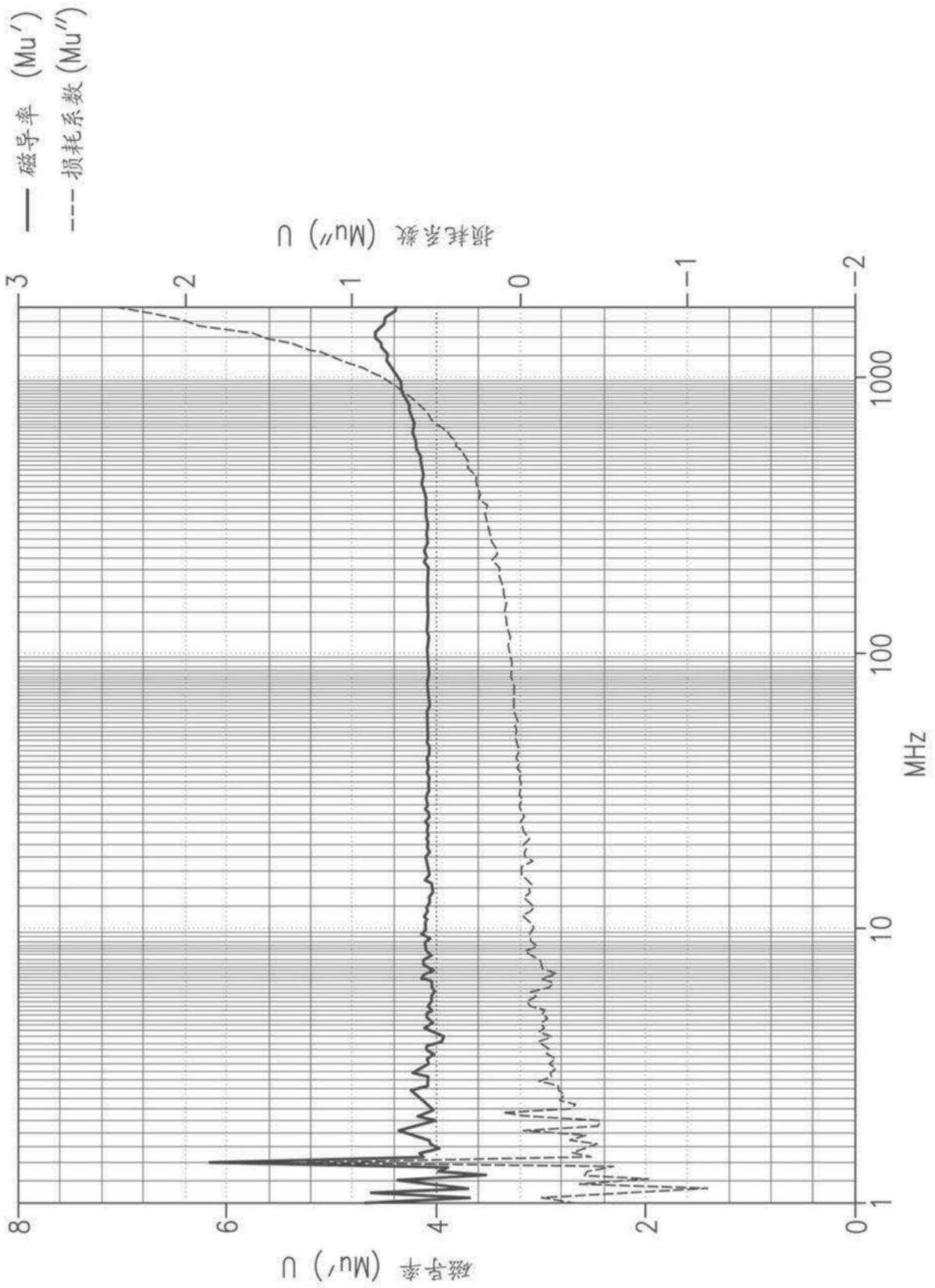


图2A

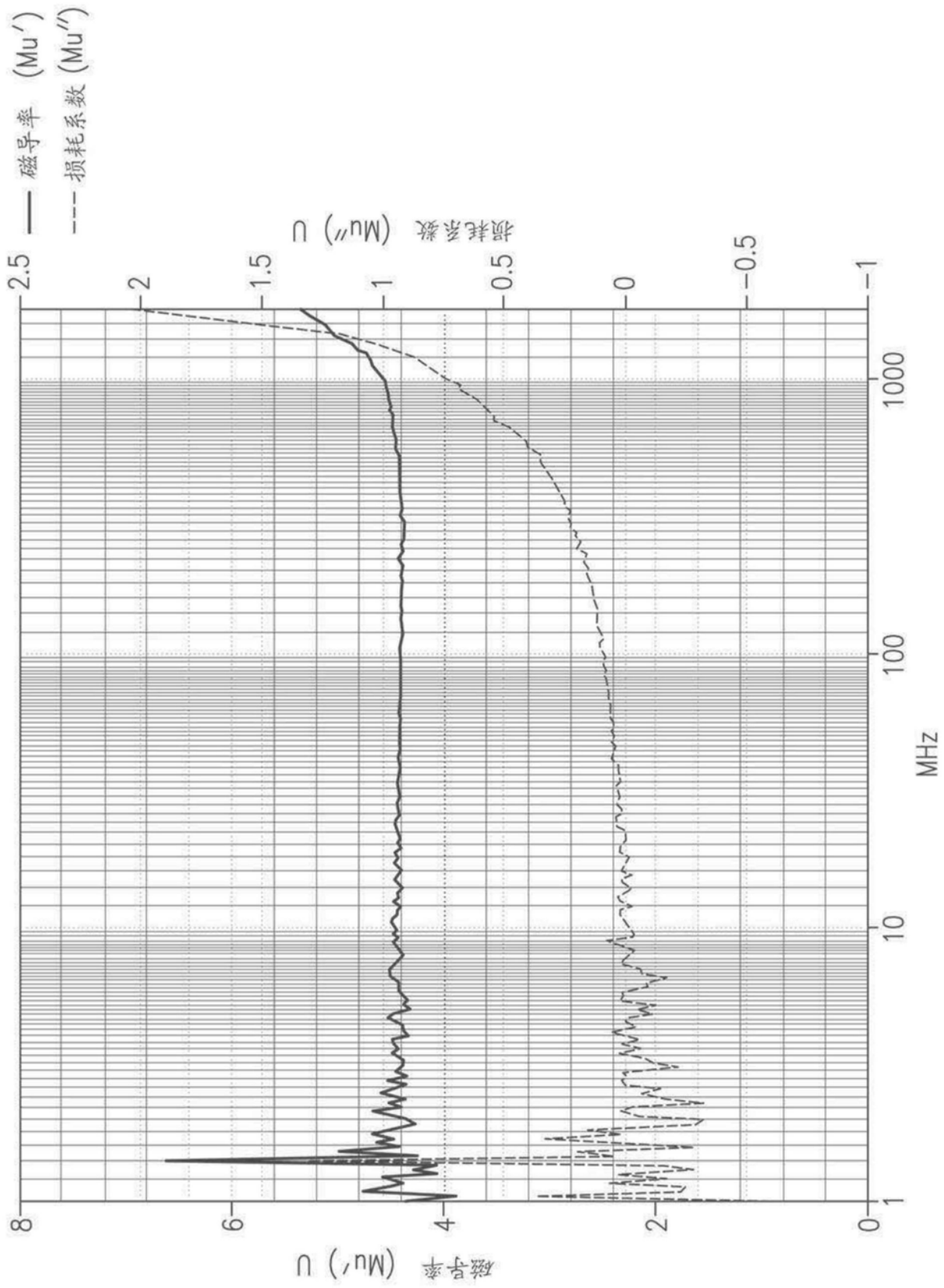

磁导率 (Mu′)
损耗系数 (Mu″)
磁导率 (Mu′) U
损耗系数 (Mu″) U
MHz
8
6
4
2
0
2.5
2
1.5
1
0.5
0
−0.5
−1
1
10
100
1000

图2B

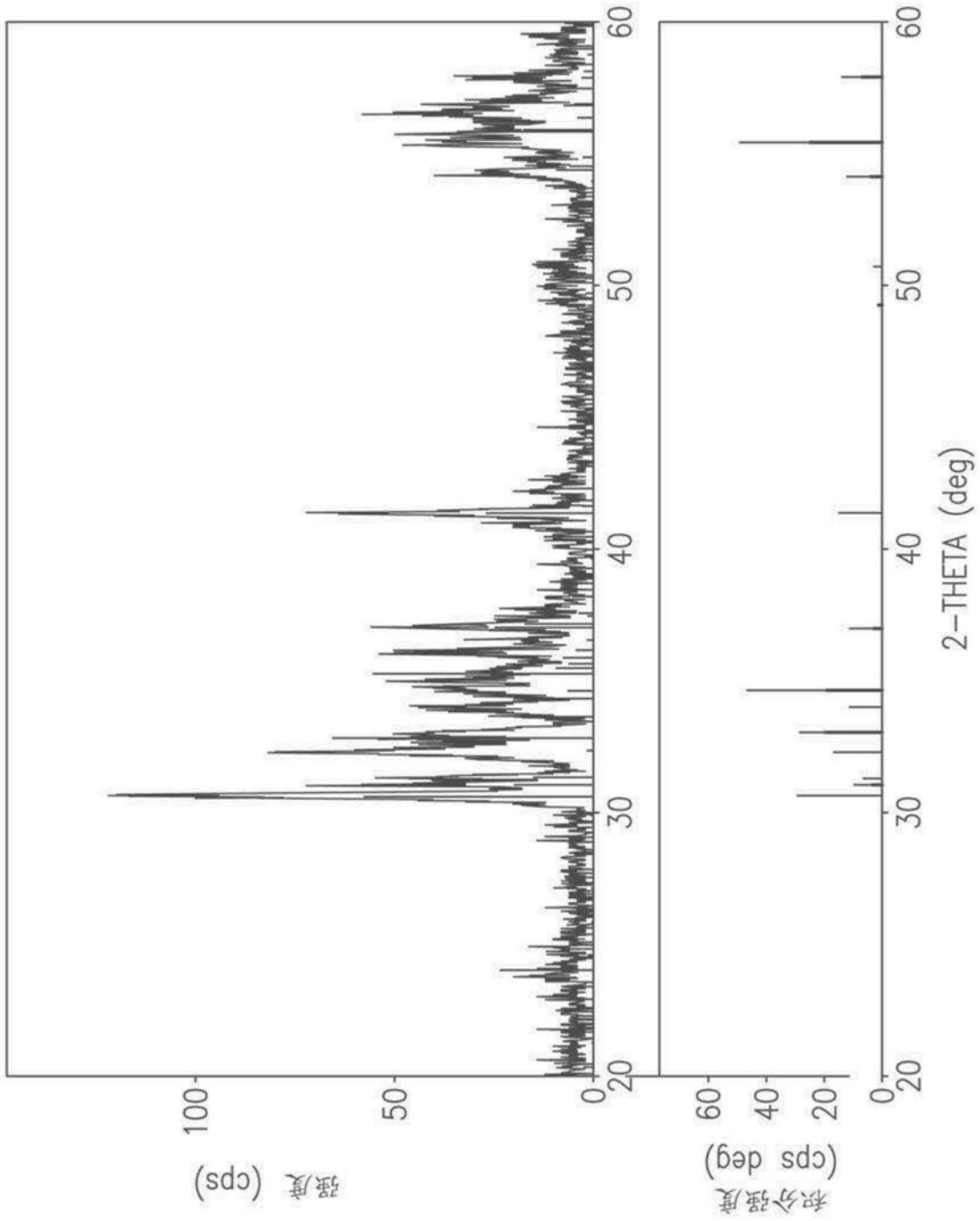


图3A

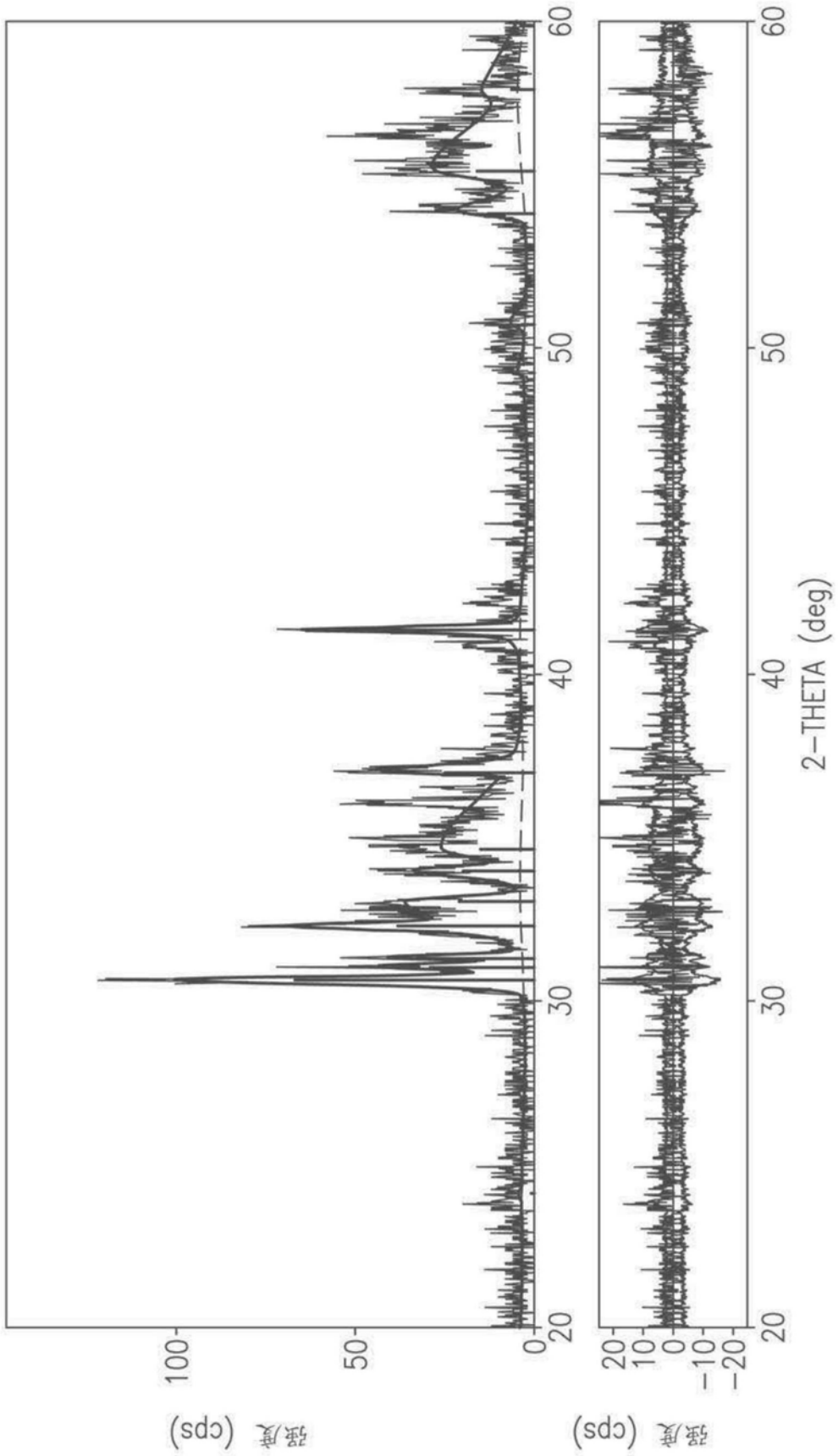

100
50
0
20
30
40
50
60
强度 (cps)
20
10
0
−10
−20
20
30
40
50
60
强度 (cps)
2−THETA (deg)

图3B

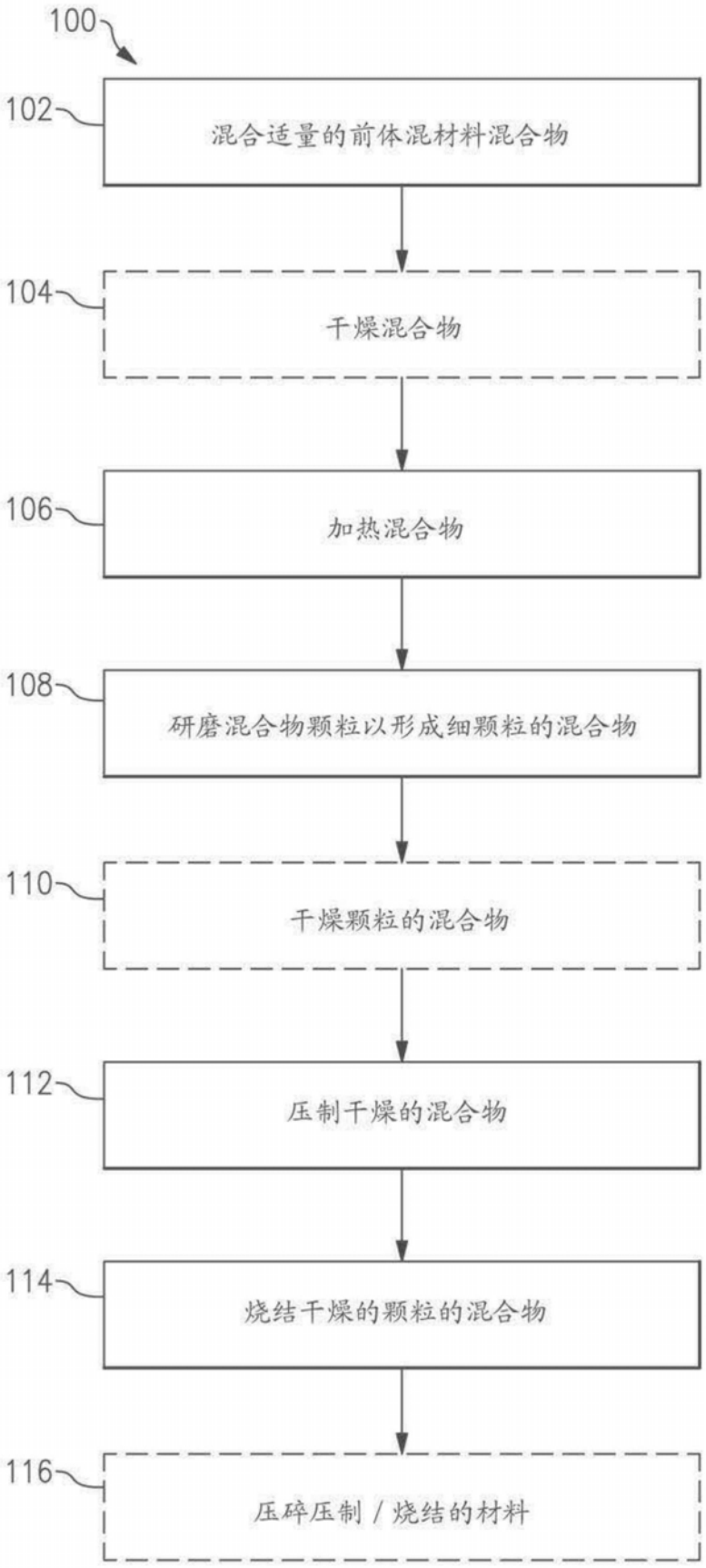

100
102
混合适量的前体混材料混合物
104
干燥混合物
106
加热混合物
108
研磨混合物颗粒以形成细颗粒的混合物
110
干燥颗粒的混合物
112
压制干燥的混合物
114
烧结干燥的颗粒的混合物
116
压碎压制 / 烧结的材料

图4

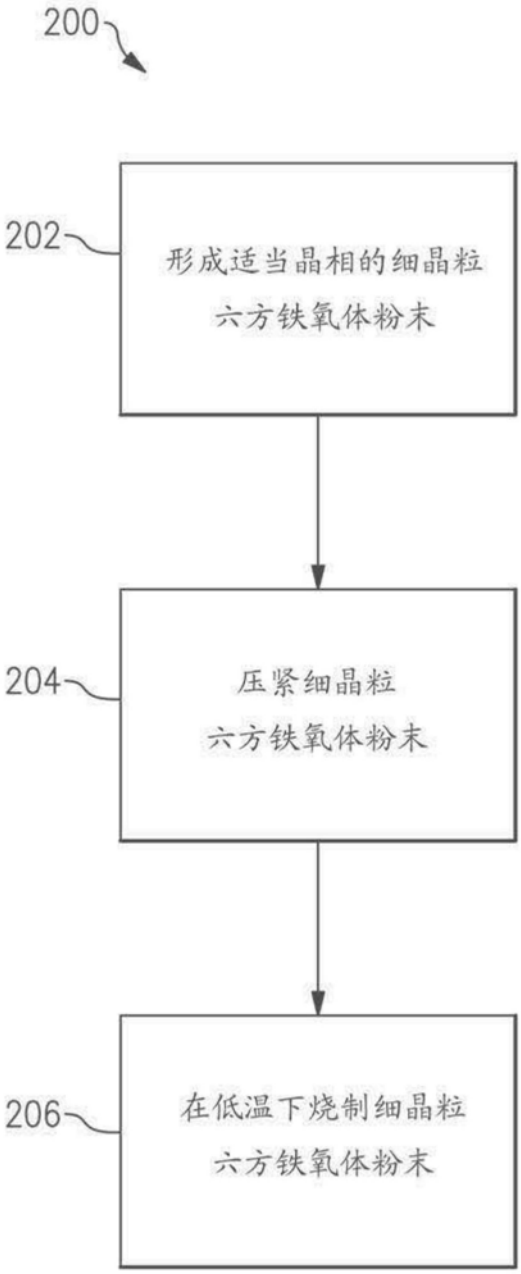

200
202
形成适当晶相的细晶粒
六方铁氧体粉末
204
压紧细晶粒
六方铁氧体粉末
206
在低温下烧制细晶粒
六方铁氧体粉末

图5

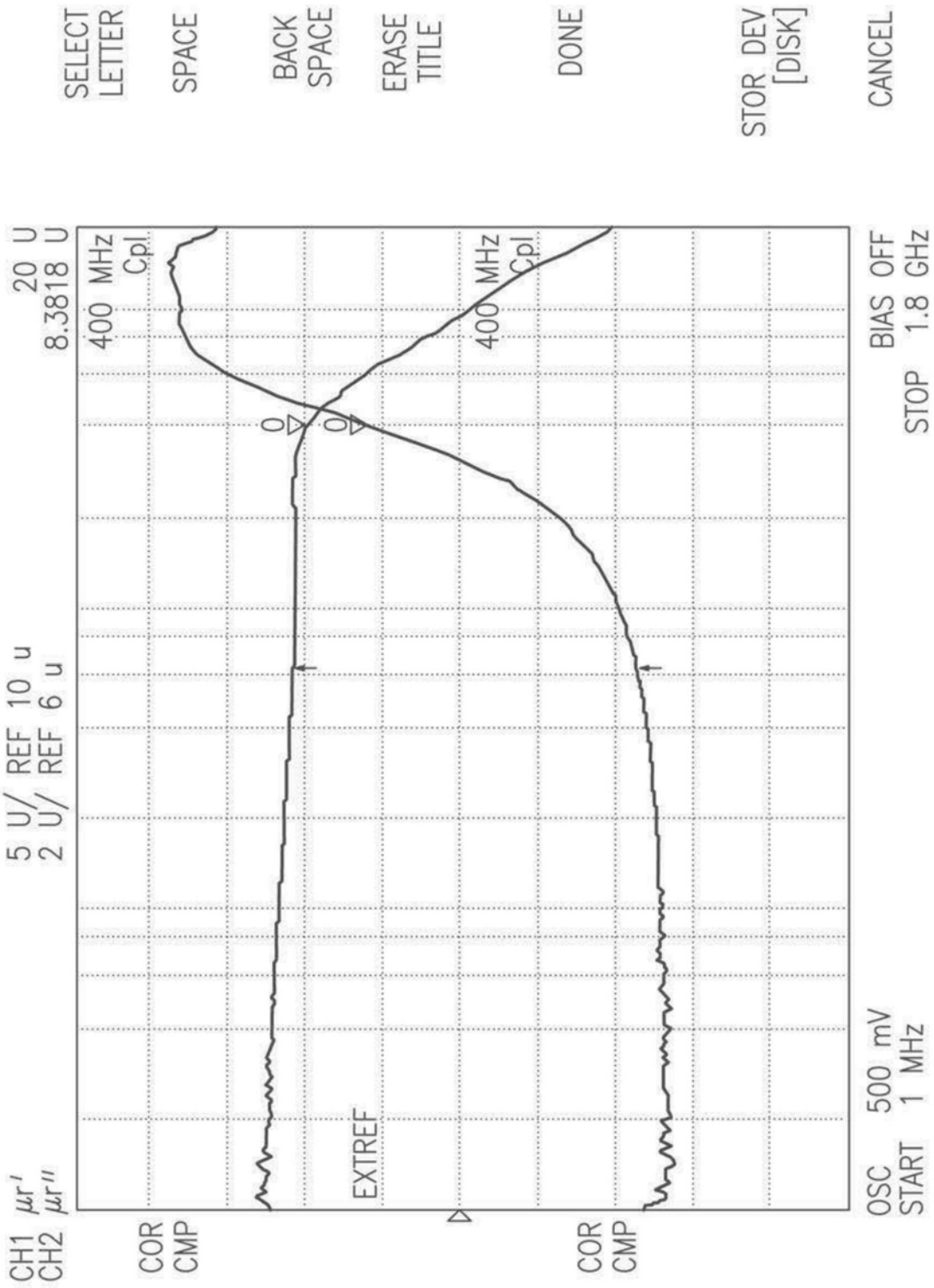

SELECT LETTER
SPACE
BACK SPACE
ERASE TITLE
DONE
STOR DEV [DISK]
CANCEL
20 U
8.3818 U
400 MHz Cpl
400 MHz Cpl
BIAS OFF
STOP 1.8 GHz
5 U/ REF 10 u
2 U/ REF 6 u
CH1 μr'
CH2 μr''
COR CMP
EXTREF
COR CMP
OSC 500 mV
START 1 MHz

图6

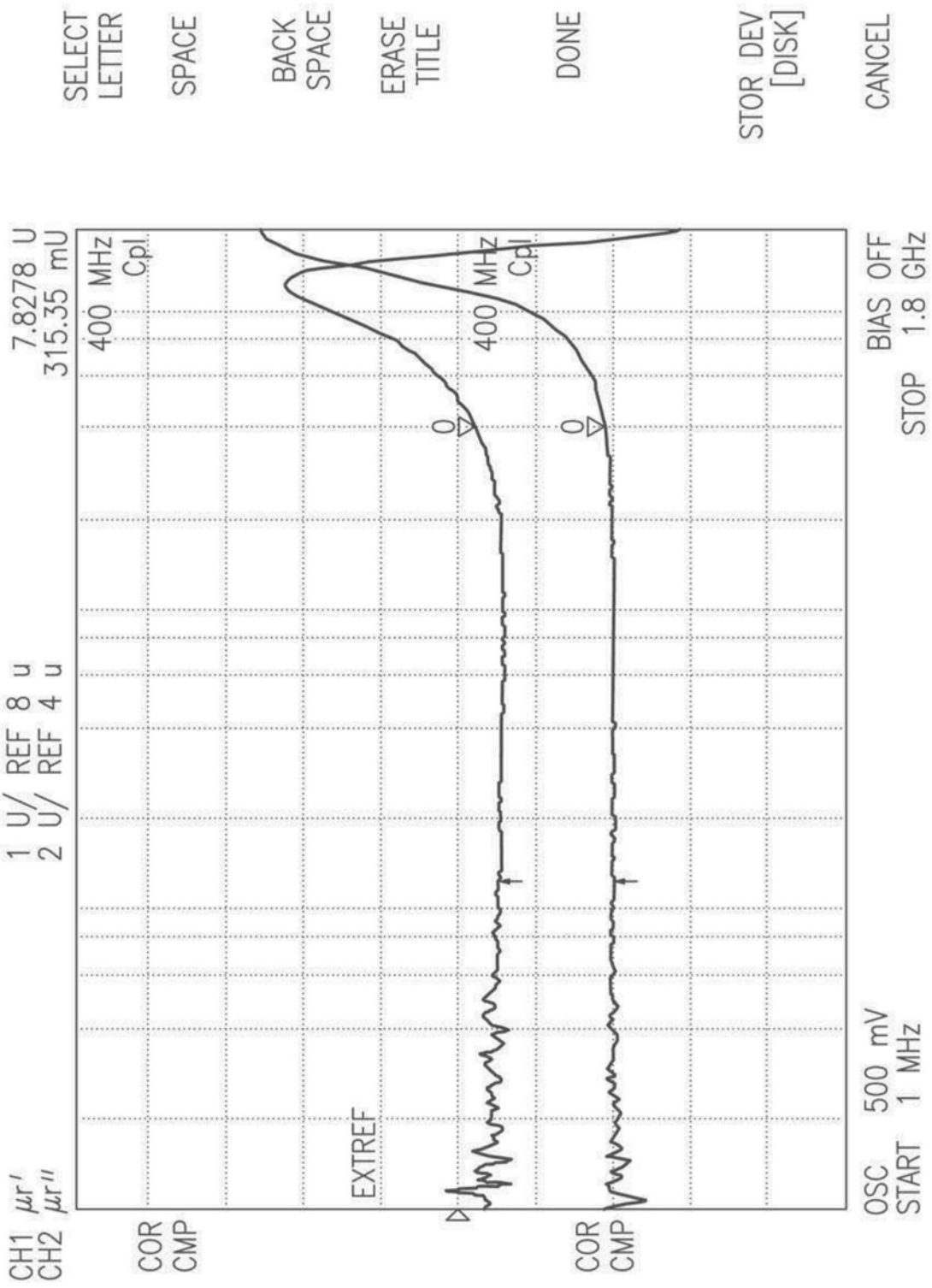

SELECT LETTER
SPACE
BACK SPACE
ERASE TITLE
DONE
STOR DEV [DISK]
CANCEL
7.8278 U
315.35 mU
400 MHz Cpl
1 U/ REF 8 u
2 U/ REF 4 u
BIAS OFF
STOP 1.8 GHz
CH1 μr'
CH2 μr''
EXTREF
COR CMP
OSC 500 mV
START 1 MHz

图7

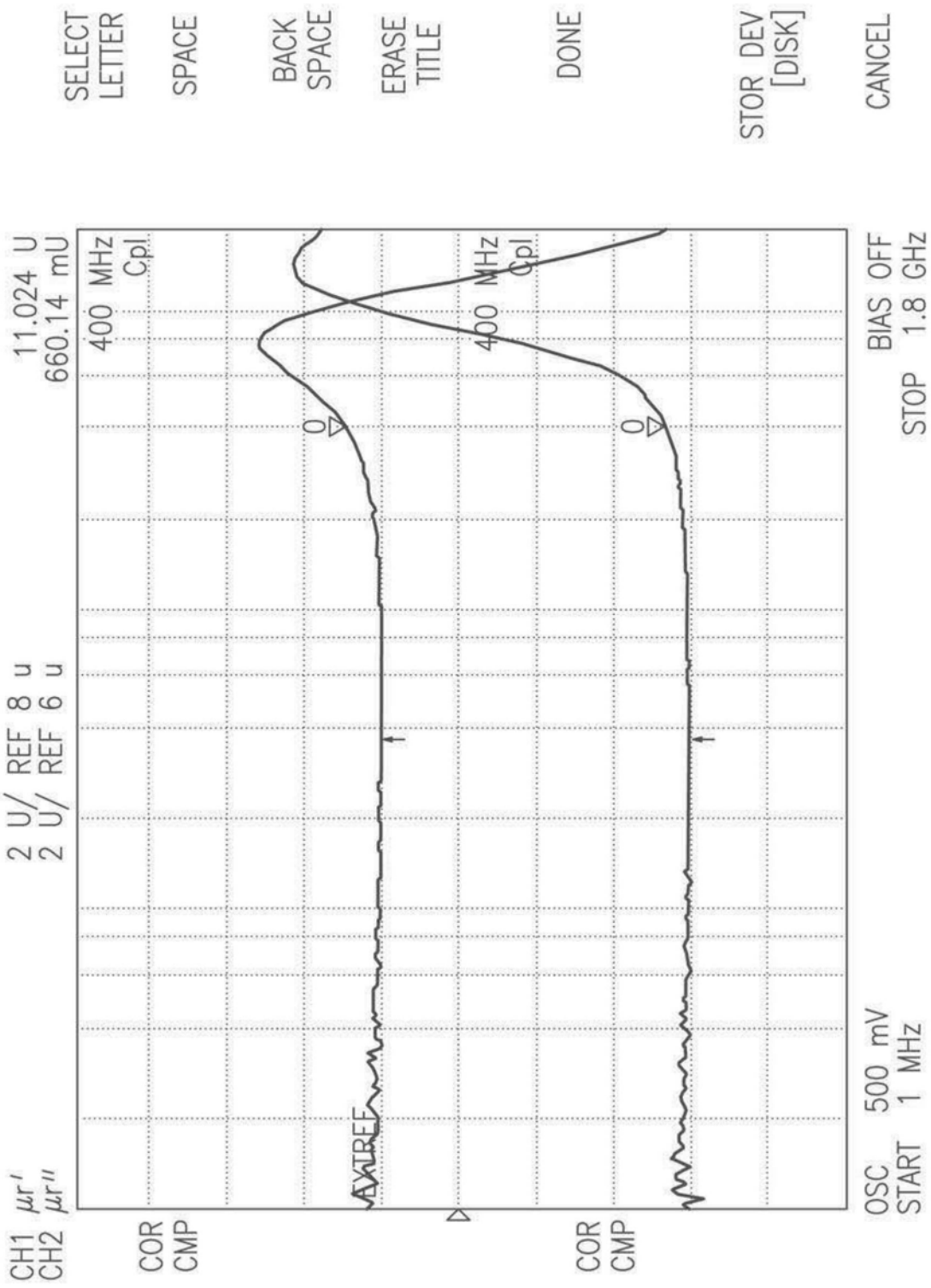

SELECT LETTER
SPACE
BACK SPACE
ERASE TITLE
DONE
STOR DEV [DISK]
CANCEL
11.024 U
660.14 mU
400 MHz Cpl
2 U/ REF 8 u
2 U/ REF 6 u
CH1 μr'
CH2 μr''
COR CMP
BIAS OFF
STOP 1.8 GHz
OSC 500 mV
START 1 MHz

图8

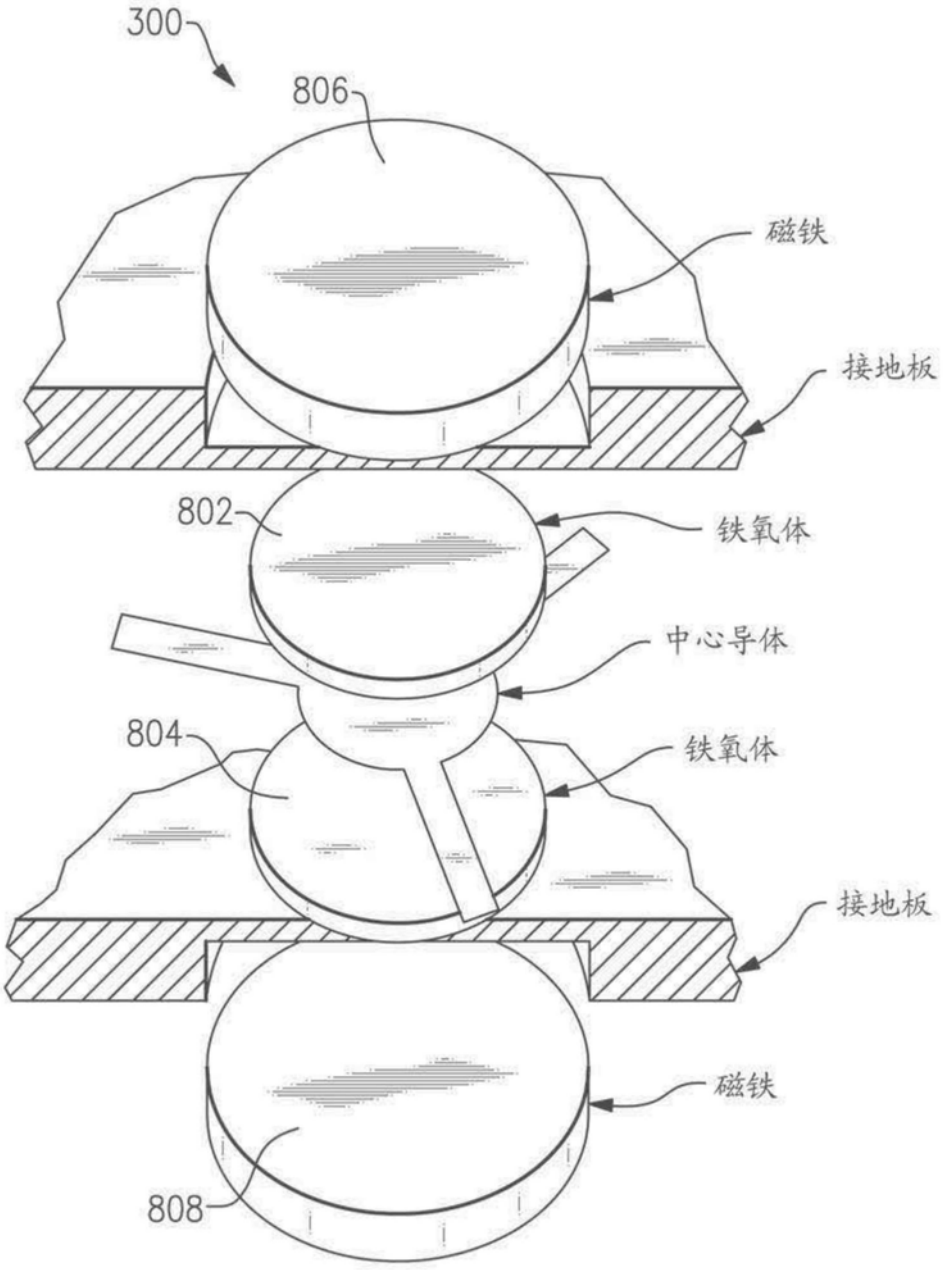


图9

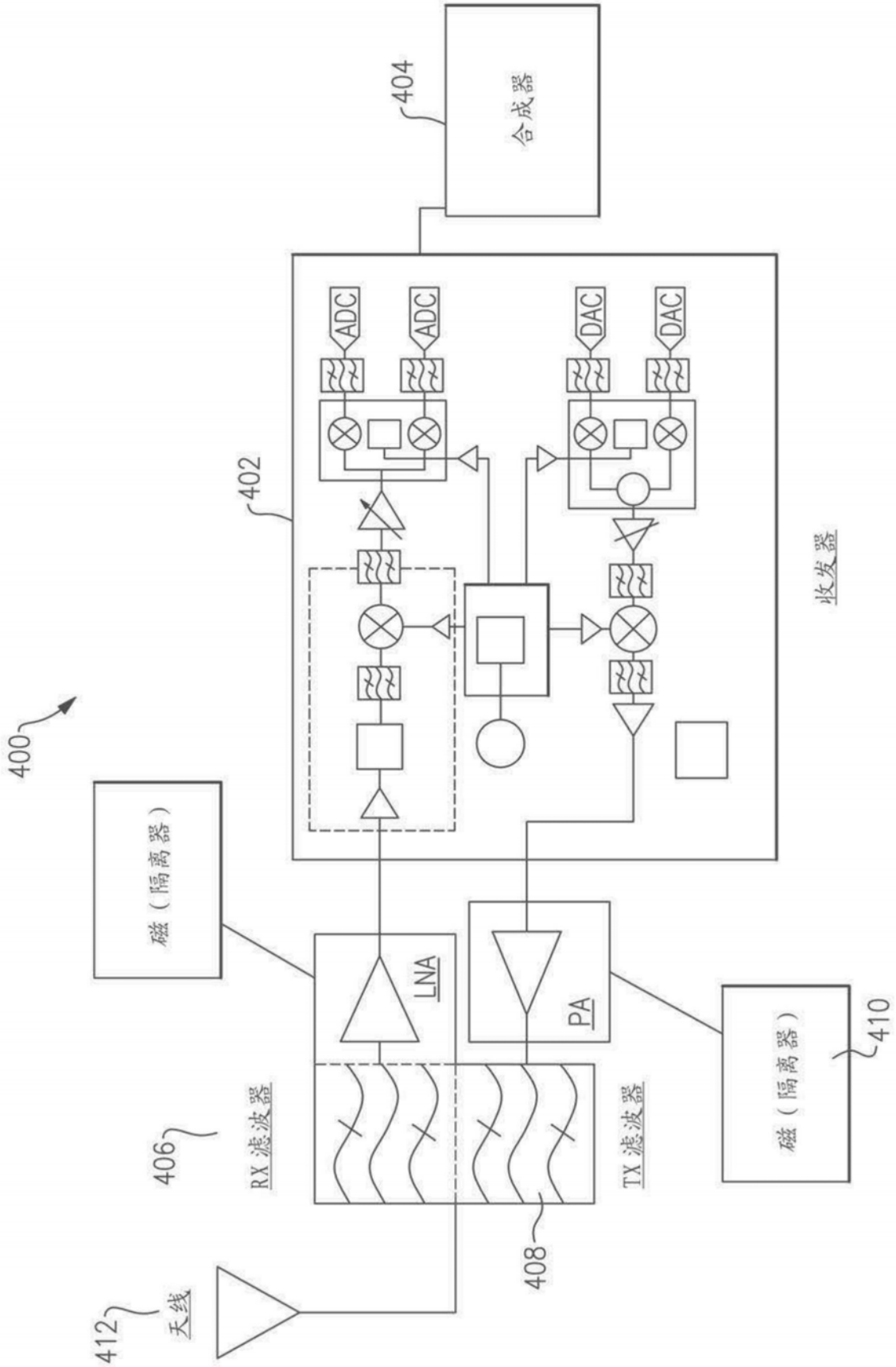

400
404
合成器
402
ADC
ADC
DAC
DAC
收发器
磁（隔离器）
LNA
PA
磁（隔离器）
410
406
RX 滤波器
TX 滤波器
408
412
天线

图10