(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106242547 A
(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610424567.0

(22)申请日 2016.06.15

(30)优先权数据
62/175,873 2015.06.15 US
62/343,685 2016.05.31 US

(71)申请人 天工方案公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 D.B.克鲁克尚克 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 宋莉 肖靖泉

(51)Int.Cl.
C04B 35/40(2006.01)
C04B 35/622(2006.01)
H01F 1/34(2006.01)

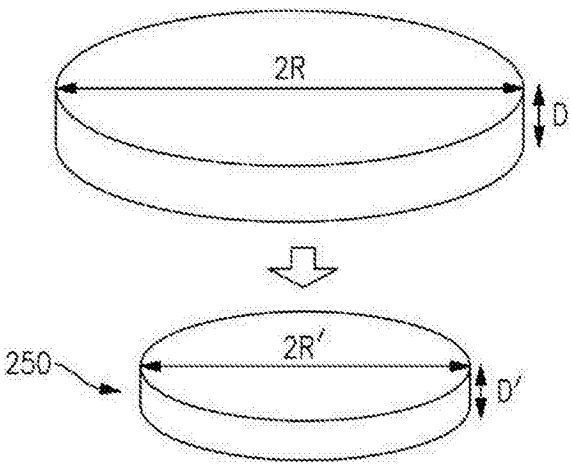
权利要求书1页 说明书17页 附图14页

(54)发明名称

超高介电常数石榴石

(57)摘要

公开了用于射频应用中的合成石榴石材料的实施方式。在一些实施方式中，可将提高量的铋加入到合成石榴石的晶体结构的特定位置中以促进某些性质例如介电常数和磁化强度。因此，所公开材料的实施方式可用于高频应用中例如基站天线中。



CN 106242547 A

1.合成石榴石材料,其包含包括十二面体位置的结构,铋占据所述十二面体位置的至少一些,所述石榴石材料具有至少31的介电常数值。

2.权利要求1的合成石榴石材料,其中3dB线宽小于80。

3.权利要求1的合成石榴石材料,其中所述结构包括钆。

4.权利要求3的合成石榴石材料,其中所述结构以最高达1.0个单位的水平包括钆。

5.权利要求1的合成石榴石材料,其中所述合成石榴石材料不包括软铋矿作为第二相。

6.权利要求1的合成石榴石材料,其中所述结构包含至少1.4个单位的铋。

7.权利要求6的合成石榴石材料,其中所述结构包含1.4-2.5个单位的铋。

8.权利要求1的合成石榴石材料,其中所述合成石榴石材料具有至少34的介电常数。

9.合成石榴石材料,其包括如下结构:所述结构具有占据十二面体位置的至少一些的至少1.4个单位的铋。

10.权利要求9的合成石榴石材料,其中所述合成石榴石材料具有至少34的介电常数。

11.权利要求9的合成石榴石材料,其中所述结构包含1.4-2.5个单位的铋。

12.权利要求1的合成石榴石材料,其中所述石榴石材料具有至少36的介电常数。

13.权利要求1的合成石榴石材料,其中所述石榴石材料具有1900或更高的磁化强度。

14.改性合成石榴石合成物,其由下式表示:$Bi_xCa_yGd_zY_{3-x-y-z}Fe_{5-y}Zr_yO_{12}$。

15.权利要求14的改性合成石榴石合成物,其中$0\leqslant x\leqslant 2.5$,$0\leqslant y\leqslant 1.0$并且$0\leqslant z\leqslant 2.0$。

16.权利要求14的改性合成石榴石合成物,其中$1.0<x<2.0$,$0.1<y<0.8$,$0.2<z<1.9$。

17.权利要求14的改性合成石榴石合成物,其中所述改性合成石榴石合成物具有至少34的介电常数。

18.制造具有高的介电常数的合成石榴石的方法,所述方法包括:

提供钇铁石榴石结构;和

将大于1.4个单位的铋插入到铁石榴石结构中以形成没有软铋矿作为第二相的改性合成石榴石结构。

19.权利要求18的方法,其中改性合成石榴石具有组成$Bi_xCa_yGd_zY_{3-x-y-z}Fe_{5-y}Zr_yO_{12}$,$0\leqslant x\leqslant 2.5$,$0\leqslant y\leqslant 1.0$并且$0\leqslant z\leqslant 2.0$。

20.权利要求18的方法,其中改性合成石榴石具有至少34的介电常数。

超高介电常数石榴石

[0001] 通过对在先申请的参考而引入

[0002] 本申请要求2015年6月15日提交的题为“超高介电常数石榴石”的美国临时申请No.62/175,873和2016年5月31日提交的题为“超高介电常数石榴石”的美国临时申请No.62/343,685的权益,将其全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本公开内容总体上涉及具有超高介电常数的改性石榴石、以及这样的改性石榴石的应用。

背景技术

[0004] 已经使用多种具有磁性性质的结晶性材料作为电子器件(装置,device)例如手机、生物医学器件、和RFID传感器中的部件。石榴石是具有在以微波区域的较低频段运行的RF电子元件(electronics)中特别有用的铁磁性性质的结晶性材料。许多微波磁性材料是钇铁石榴石(YIG)的衍生物,钇铁石榴石(YIG)是合成形式的石榴石,其广泛用于多种通信器件,这很大程度上是由于它有利的磁性性质例如在它的铁磁共振频率下窄的线宽。YIG通常由钇、铁和氧组成,并且可能掺杂有一种或多种其它稀土金属例如镧系元素或者钪。

发明内容

[0005] 本文中公开了包括如下结构的合成石榴石材料的实施方式:所述结构包括十二面体位置(部位,site),铋占据所述十二面体位置的至少一些,所述石榴石材料具有至少31的介电常数值。

[0006] 在一些实施方式中,3dB线宽可小于100。在一些实施方式中,3dB线宽可小于80。

[0007] 在一些实施方式中,所述结构可包括钆。在一些实施方式中,所述结构可以最高达1.0个单位(单元,unit)的水平包括钆。在一些实施方式中,所述合成石榴石材料可不包括软铋矿作为第二相。在一些实施方式中,所述结构可包含至少1.4个单位的铋。在一些实施方式中,所述结构可包含1.4-2.5个单位的铋。在一些实施方式中,所述合成石榴石材料可具有至少34的介电常数。

[0008] 本文中还公开了包括如下结构的合成石榴石材料的实施方式:其包含至少1.4个单位的占据十二面体位置的铋。

[0009] 在一些实施方式中,所述合成石榴石材料可具有至少34的介电常数。在一些实施方式中,所述合成石榴石材料可具有至少36的介电常数。在一些实施方式中,所述结构可包含1.4-2.5个单位的铋。在一些实施方式中,所述石榴石材料可具有1900或更高的磁化强度。

[0010] 本文中还公开了由下式表示的改性合成石榴石合成物(组成,composition)的实施方式:$Bi_xCa_yGd_zY_{3-x-y-z}Fe_{5-y}Zr_yO_{12}$。在一些实施方式中,$0<x<2.5$,$0<y<1.0$且$0<z<1.0$。在一些实施方式中,$0<x<2.5$,$0<y<1.0$且$0<z<2.0$。在一些实施方式中,所述改性合成石榴石合成

物可具有至少34的介电常数。在一些实施方式中，3dB线宽可小于80.

[0011] 本文中还公开了制造具有高的介电常数的合成石榴石的方法的实施方式，所述方法包括提供钇铁石榴石结构，将大于1.4个单位的铋插入到所述铁石榴石结构中以形成没有软铋矿的改性合成石榴石结构。

[0012] 在一些实施方式中，所述改性合成石榴石可具有如下组成：$Bi_xCa_yGd_zY_{3-x-y-z}Fe_{5-y}Zr_yO_{12}$，$0<x<2.5$，$0<y<1.0$并且$0<z<1.0$。在一些实施方式中，$0<x<2.5$，$0<y<1.0$和$0<z<2.0$。在一些实施方式中，所述改性合成石榴石可具有至少34的介电常数。在一些实施方式中，所述改性合成石榴石可具有小于80的3dB线宽。

附图说明

[0013] 图1示意性地显示可如何设计、制作和使用具有本文中所述的一个或多个特征的材料。

[0014] 图2描绘基于钇的石榴石晶格结构。

[0015] 图3说明用于制造具有本文中所述的一个或多个特征的改性合成石榴石的实施方式的实例工艺流程。

[0016] 图4显示具有如本文中所述的一个或多个石榴石特征的实例铁氧体器件。

[0017] 图5A和5B显示对于具有如本文中所述的一个或多个特征的铁氧体器件可实施的尺寸减小的实例。

[0018] 图6A和6B显示具有如本文中所述的铁氧体器件的实例循环器(环行器，circulator)/隔离器(isolator)。

[0019] 图7显示封装的循环器模块的实例。

[0020] 图8显示其中可实施如本文中所述的循环器/隔离器器件的一个或多个的实例RF系统。

[0021] 图9显示可实施以制作具有如本文中所述的一个或多个特征的陶瓷材料的工艺。

[0022] 图10显示可实施以由本文中所述的粉末材料形成成型物体的工艺。

[0023] 图11显示图10的工艺的各种阶段的实例。

[0024] 图12显示可实施以烧结成形物体例如在图10和11的实例中形成的那些的工艺。

[0025] 图13显示图12的工艺的各种阶段的实例。

[0026] 图14说明引入本公开内容的实施方式的手机天线基站的透视图。

[0027] 图15说明引入所公开的材料的实施方式的基站的壳(housing)部件。

[0028] 图16说明在引入本文中所公开的材料的实施方式的基站中使用的空腔滤波器。

[0029] 图17说明包括本文中所公开的材料的实施方式的电路板的实施方式。

具体实施方式

[0030] 本文中公开了合成石榴石(或者通常地，铁氧体/铁氧体石榴石)、其制造方法、这样的合成石榴石的应用的实施方式。特别地，可将过量的铋原子引入到石榴石晶格结构中以提高所述材料的总体介电常数而不经历对所述石榴石的其它磁或者电方面的有害影响。特别地，铋取代的(substituted)铁磁性石榴石作为烧结陶瓷可显示出提升的介电常数，使得它们对于使商业无线基础设施器件中的隔离器和循环器小型化而言是尤其有用的，从而

降低器件的总体占用空间(footprint)。另外,所述材料可保持高的磁化强度,使得它们对于在之前尚不是可行的范围内的高频应用而言是理想的。

[0031] 图1示意性地显示可如何将一种或多种化学元素(单质)(方框1)、化合物(方框2)、化学物质(方框3)和/或化学混合物(方框4)加工以产生一种或多种具有本文中所述的一个或多个特征的材料(方框5)。在一些实施方式中,可将这样的材料形成为配置成包括期望的介电性质(方框7)、磁性性质(方框8)和/或先进材料性质(方框9)的陶瓷材料(方框6)。

[0032] 在一些实施方式中,可将具有前述性质的一种或多种的材料实施于例如射频(RF)应用的应用(方框10)中。这样的应用可包括在器件12中实施如本文中所述的一个或多个特征。在一些应用中,可进一步将这样的器件实施于产品11中。在本文中描述了这样的器件和/或产品的实例。

[0033] 合成石榴石

[0034] 本文中公开了改性合成石榴石合成物例如钇铁石榴石(YIG)以提高材料的介电常数的方法。然而,将理解,也可使用其它合成石榴石例如钇铝石榴石或者钆镓石榴石,并且具体的石榴石不是限制性的。本文中还公开了具有高的介电常数(和/或其它有利性质)的合成石榴石材料、制造所述材料的方法、以及引入这样的材料的器件和系统。

[0035] 合成石榴石典型地具有$A_3B_5O_{12}$的式单位(式单元,formula unit),其中A和B是三价金属离子。钇铁石榴石(YIG)是具有$Y_3Fe_5O_{12}$的式单位的合成石榴石,其包括处于3+氧化态的钇(Y)和处于3+氧化态的铁(Fe)。YIG式单位的一般晶体结构描绘于图2中。如图2中所示,YIG具有十二面体位置、八面体位置、和四面体位置。Y离子占据十二面体位置,而Fe离子占据八面体和四面体位置。各YIG晶胞(在晶体分类中为立方的)具有八个这些式单位。

[0036] 所述改性合成石榴石合成物,在一些实施方式中,涉及将钇铁石榴石(YIG)中钇(Y)的一些或全部用其它离子的一种或组合所取代,使得所得材料保持或者提高对于微波(或者其它)应用而言期望的磁性性质,例如高的介电常数。对于将YIG用不同离子掺杂以改变材料性质,过去已经有尝试。这些尝试的一些,例如铋(Bi)掺杂的YIG,描述于D.B.Cruickshank的"Microwave Material for Wireless Applications",将其藉此完全引入作为参考。然而,实践中,用作取代物的离子可未以可预见的方式表现,这是由于例如由磁性离子本身或者由非磁性离子对环境相邻磁性离子的影响引起的自旋斜交(spin canting),其使得对准程度(degree alignment)降低。因此,无法预期所得磁性性质。另外,取代的量在一些情况下是受限的。超出某一界限,离子将不进入其优选的晶格位置并且或者以第二相化合物留在外部上,或者泄漏到另外的位置中。另外,离子尺寸和晶体学取向优先性可在高的取代水平下竞争,或者取代离子受其它位置上的离子的配位、以及离子尺寸的影响。照这样,净的磁性行为是独立的子晶格或者单一离子各向异性之和的假设在预测磁性性质方面可不总是适用。

[0037] 在选择用于微波磁应用的YIG中的稀土金属的有效取代方面的考虑因素包括所述材料的密度、磁共振线宽、饱和磁化强度、居里温度、介电常数、以及所得改性晶体结构中的介电损耗角正切的最优化。磁共振得自自旋电子,其在被合适的射频(RF)激发时将显示出与所施加的磁场和频率成比例的共振。共振峰的宽度通常是以半功率点定义的,并且被称为磁共振线宽。材料具有低的线宽通常是有利的,因为低的线宽将其自身表现为低的磁损耗,这是所有低插入损耗铁氧体器件所需要的。根据本发明优选实施方式的改性石榴石合

成物提供具有降低的钇含量并且仍然保持低的线宽和其它对于微波磁应用而言期望的性质的单晶或多晶材料。

[0038] 在一些实施方式中，通过如下对基于钇的石榴石进行改性：使铋(Bi^{3+})取代石榴石结构的十二面体位置上的钇(Y^{3+})的一些，结合将一种或多种离子例如二价(+2)、三价(+3)、四价(+4)、五价(+5)或者六价(+6)非磁性离子引入至所述结构的八面体位置以代替(replace)铁(Fe^{3+})的至少一些。在一些实施方式中，可将一种或多种高价非磁性离子例如锆(Zr^{4+})或铌(Nb^{5+})引入至八面体位置。

[0039] 在一些实施方式中，通过如下对基于钇的石榴石进行改性：将一种或多种具有大于3+的氧化态的高价离子引入至石榴石结构的八面体或四面体位置，结合使钙(Ca^{2+})取代所述结构的十二面体位置中的钇(Y^{3+})用于由所述高价离子引起的电荷补偿，从而降低Y^{3+}含量。当引入非三价离子时，通过引入例如二价钙(Ca^{2+})来平衡所述非三价离子而保持化合价平衡。例如，对于引入至八面体或四面体位置的各4+离子，可将一个Y^{3+}离子用Ca^{2+}离子取代。对于各5+离子，可将两个Y^{3+}离子用Ca^{2+}离子代替。对于各6+离子，可将三个Y^{3+}离子用Ca^{2+}离子代替。对于各6+离子，可将三个Y3+离子用Ca^{2+}离子代替。在一个实施方式中，将选自Zr^{4+}、Sn^{4+}、Ti^{4+}、Nb^{5+}、Ta^{5+}、Sb^{5+}、W^{6+}、和Mo^{6+}的一种或多种高价离子引入至八面体或四面体位置，并且使用二价钙(Ca^{2+})来平衡电荷，这进而使Y3+含量降低。

[0040] 在一些实施方式中，通过如下对基于钇的石榴石进行改性：将一种或多种高价离子例如钒(V^{5+})引入至石榴石结构的四面体位置以取代Fe^{3+}以进一步降低所得材料的磁共振线宽。不受任何理论制约，据信，离子取代的机理导致晶格的四面体位置降低的磁化强度，这导致石榴石更高的净的磁化强度，并且通过改变三价铁离子的磁晶环境，还使材料的各向异性并且因此铁磁线宽降低。

[0041] 在一些实施方式中，如下的组合可有效地置换(替代，displace)微波器件石榴石中的钇(Y)的全部或大部分：高的铋(Bi)掺杂，组合以钒(V)和/或锆(Zr)引起的钙(Ca)化合价补偿。另外，某些其它高价离子也可用在四面体或八面体位置上并且为了获得最小化的磁共振线宽，优选在石榴石结构中的相当高的八面体取代水平。而且，可通过除了铋之外还将钙添加至十二面体位置而实现钇置换。用较高价离子(优选地大于3+)对八面体或四面体位置进行掺杂可容许较多的钙被引入到十二面体位置以补偿电荷，这进而将导致钇含量的进一步降低。

[0042] 改性合成石榴石合成物

[0043] 本文中公开了这样的改性合成石榴石：其具有非常高的介电常数，同时另外具有高的磁化强度水平，使得它们对于高频应用是特别有用的。特别地，可将提高量的铋，与来自其它元素的平衡电荷一起，加入到晶体结构中以改善石榴石的所述磁电性质，同时不降低其它磁电性质。

[0044] 在一些实施方式中，所述改性合成石榴石合成物可通过如下的一般组成定义：$Bi_xCa_yGd_zY_{3-x-y-z}Fe_{5-y}Zr_yO_{12}$，其中$0 \leqslant x \leqslant 2.5$，$0 \leqslant y \leqslant 1.0$并且$0 \leqslant z \leqslant 1.0$。在一些实施方式中，$0 \leqslant x \leqslant 2.5$，$0 \leqslant y \leqslant 1.0$并且$0 \leqslant z \leqslant 2.0$。在一些实施方式中，$1.0 < x < 2.0$，$0.1 < y < 0.8$并且$0.2 < z < 1.9$。然而，本公开内容的一些实施方式可不受以上组成限定。

[0045] 在一些实施方式中，可用约1.4个式单位的铋(Bi)取代十二面体位置上的钇(Y)的一些。在一些实施方式中，可用大于约1.4个式单位的铋(Bi)取代十二面体位置上的钇(Y)

的一些。在一些实施方式中，可用约1.4-约2.5个式单位的铋(Bi)取代十二面体位置上的钇(Y)的一些。在一些实施方式中，可用最高达3.0个式单位的铋(Bi)取代十二面体位置上的钇(Y)的一些。可导致有利性质的高的铋水平可如以下讨论的通过包括某些原子和制造方法而实现。

[0046] 另外，如例如在上式中所示的，电荷平衡可通过钙(Ca)或锆(Zr)取代剩余钇(Y)的一些或全部而实现。在一些实施方式中，添加相等量的Ca和Zr以保持电荷稳定性，因为Ca具有+2的形式电荷且Zr具有+4的形式电荷。另外，为了平衡通过包括铋(Bi)而导致的在所述结构上的不同应力，可将钆(Gd)或其它大的稀土离子引入到石榴石结构的十二面体位置中。例如，可添加Gd以代替Y，这可改善温度稳定性。另外，Gd本身可使介电常数提高。

[0047] 下表1说明不同的合成石榴石合成物以及它们的制造参数的列表。另外，表2公开了由表1的合成物实现的相应性质。

[0048] 表1说明合成物和制造参数的列表

[0049]

No.	合成物
1.	$Bi_{1.6}Ca_{.65}Y_{.79}Fe_{4.29}Zr_{.65}O_{11.97}$ 950C/72h
2.	$Bi_{1.6}Ca_{.65}Y_{.79}Fe_{4.29}Zr_{.65}O_{11.97}$ 895C/100h
3.	$Bi_{1.6}Ca_{.65}Gd_{.79}Fe_{4.29}Zr_{.65}O_{11.9}$ 950/72h
4.	$Bi_{1.6}Ca_{.65}Gd_{.79}Fe_{4.29}Zr_{.65}O_{11.97}$ 895C/100h
5.	$Bi_{1.9}Ca_{.65}Gd_{.45}Fe_{4.35}Zr_{.65}O_{12}$ 900C/100h
6.	$Bi_{1.9}Ca_{.65}Gd_{.45}Fe_{4.35}Zr_{.65}O_{12}$ 900C/100h
7.	$Bi_{1.9}Ca_{.65}Gd_{.45}Fe_{4.35}Zr_{.65}O_{12}$ 895C/100h
8.	$Bi_{1.9}Ca_{.65}Gd_{.45}Fe_{4.35}Zr_{.65}O_{12}$ 895C/100h
9.	$Bi_{1.9}Ca_{.65}Gd_{.45}Fe_{4.35}Zr_{.65}O_{1}$

[0050] 表2说明表1的合成物的性质

[0051]

No.	磁化强度 ($4\pi M_s$) (高斯)	3dB 线宽 (奥斯特)	居里温度	介电常数	9 GHz 介电损耗角正切	存在的相	密度 (g/cc)
1.	1784	98		33.47	.00306	石榴石	6.007
2.	1812	97	184	34.12	.00290	石榴石	6.079
3.	1614	69	183	34.59	.00265	石榴石	6.383

[0052]

4.	1596	57	179	33.89	.00274	石榴石	6.379
5.	1052	505	133	39.2	.00075	石榴石钙钛矿可能有软铋矿	6.421
6.	1091	370	158	40.6	.00166	石榴石钙钛矿可能有软铋矿	6.534
7.	1072	347		37.59	.00260	未知	6.459
8.	1893	316				未知	6.322
9.	1050	503		40.74	.00223	石榴石钙钛矿	6.492

[0053] 如上表中所示，使用所公开的合成石榴石的实施方式，可实现非常高的介电常数。例如，在一些实施方式中，合成物的介电常数可大于或等于31、33、35、37、39或40。另外，3dB线宽可被最小化，其中一些实施方式具有低于100、90、80、70或60的3dB线宽。

[0054] 由于铋的尺寸大于其所代替的钇的尺寸，将铋插入到石榴石结构中可导致在石榴石结构中显著的晶格畸变。通常，在石榴石结构分解之前，仅存在可插入到石榴石结构中的那么多的铋，使得其对于射频应用是不太有用的。例如，如果将太多的铋添加到石榴石结构中，则所述结构将排斥铋，并且被称作软铋矿的富含铋的相将形成。当软铋矿形成时，所述材料的3dB线宽可大幅度增加，例如在上表2中所示的，从而使得所述材料难以用于射频应用。

[0055] 软铋矿是这样的结构：其非常富含铋并且倾向于形成晶界。虽然软铋矿可不总是被检测到，但是由于其可形成玻璃或者具有差的结晶性，因此3dB线宽通常随着软铋矿而急剧增加，并且因此，对于显著高的3dB线宽，例如以上合成物5和6中所示的，可设想存在软铋矿。另外，反常地高的介电常数导致存在软铋矿的设想。此外，大的3dB线宽可为具有氧或阳离子空位的缺陷石榴石结构的结果。

[0056] 由于难以将过多的铋插入到石榴石中，因此可插入其它原子以充当将结构打开的化学补偿物。例如，可使钆(Gd)原子取代到结构中，并且由于钆原子的较大尺寸，可以较高的铋含量形成较稳定的石榴石结构，从而容许改善的性质例如介电常数。钆，特别地，可具有有用的磁性和射频性质。例如，钆不是快速弛豫体(relaxer)，这不同于其它稀土原子。快速弛豫体由于它们稳定的7f或4f电子层而将使3dB线宽增加。然而，可使用钆而不导致线宽的显著增加。

[0057] 也可使用其它大的原子例如La、Pr、Nd、Sm、Dy、Yb和Ho代替钆。这些的一些是快速弛豫体并且可使3dB线宽增加。

[0058] 表III说明可在石榴石的晶体结构中使用增加量的铋形成的其它合成石榴石合成物、以及它们分别的性质。在一些实施方式中，可将铪(Hf)和钛(Ti)引入到晶格的八面体位

置中。此外，稀土离子(例如La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Tb、Ho、Er、Tm、Lu和Yb)以及较小的离子(例如Mn、In、Sc、Zr、Hf、Zn和Mg)均可被引入到石榴石结构的十二面体位置中。在一些情况下，总的电荷可需要用其它取代物来平衡。

[0059] 表III：合成石榴石的组成和性质

[0060]

合成物	烧制密度(g/cc)	3 dB线宽	磁化强度	介电常数	介电损耗	居里温度
$Bi_{1.4}Ca_{.55}Y_{1.05}Fe_{4.45}Ti_{.55}O_{12}$						
$Bi_{1.4}Ca_{.55}Y_{1.05}Fe_{4.45}Zr_{.495}Ti_{.055}O_{12}$	5.439	412	1296	30.65	0.00324	133.93
$Bi_{1.4}Ca_{.55}Y_{1.05}Fe_{4.45}Zr_{.44}Ti_{.11}O_{12}$	5.142	749	1175			142.19
$Bi_{1.4}Ca_{.55}Y_{1.05}Fe_{4.45}Zr_{.385}Ti_{.165}O_{12}$						128.6
$Bi_{1.4}Ca_{.55}Y_{1.05}Fe_{4.45}Zr_{.33}Ti_{.22}O_{12}$						150.67
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Ti_{.53}O_{11.97}$	5.849	525	1501	39.38	0.00233	
$Bi_{1.4}Sr_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Ti_{.53}O_{11.97}$	5.655	865	1512	27.21	0.00283	
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Zr_{.26}Ti_{.27}O_{11.97}$	5.573	698	1422	36.86	0.00199	
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Zr_{.477}Ti_{.053}O_{11.97}$	5.335	243	1745	26.67	0.00113	
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Zr_{.424}Ti_{.106}O_{11.97}$	5.359	665	1596	19.18	0.00371	
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	5.71	240	1767	25.86	0.00275	
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Hf_{.424}Ti_{.106}O_{11.97}$	5.564		1136	28.82	0.00167	
$Bi_{1.4}Ca_{.26}Sr_{.27}Y_{1.07}Fe_{4.45}Zr_{.53}O_{11.97}$	5.326	848	1422	28	0.00329	
$Bi_{1.4}Ca_{.26}Sr_{.27}Y_{1.07}Fe_{4.45}Zr_{.26}Ti_{.27}O_{11.97}$	4.639		1001	26.2	0.00309	
$Bi_{1.4}Ca_{.26}Sr_{.27}Gd_{1.07}Fe_{4.45}Zr_{.53}O_{11.97}$	5.676		1165	29.13	0.00293	
$Bi_{1.4}Ca_{.53}Y_{1.07}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	5.745	210	1793	25.28	0.0027	
$Bi_{1.46}Ca_{.53}Y_{1.01}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.065	102	1884	29.41	0.00297	
$Bi_{1.52}Ca_{.53}Y_{0.95}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.339	44	1961			
$Bi_{1.58}Ca_{.53}Y_{0.89}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.411	59	1951			
$Bi_{1.64}Ca_{.53}Y_{0.83}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.47	124	1859			
$Bi_{1.7}Ca_{.53}Y_{0.77}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.53		1624	35.33	0.00294	
$Bi_{1.76}Ca_{.53}Y_{0.71}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.585	365	1528	36.04	0.00281	
$Bi_{1.82}Ca_{.53}Y_{0.65}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.64	204	1760	38.03	0.00267	
$Bi_{1.88}Ca_{.53}Y_{0.59}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.697	447	1407	38.12	0.00254	
$Bi_{1.94}Ca_{.53}Y_{.53}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.751		1334	38.99	0.00216	
$Bi_{1.75}Ca_{.55}Gd_{0.7}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.545	281	1376	38.79	0.00261	

[0061]

$Bi_{1.50}Ca_{.55}Gd_{0.95}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.374	39	1627	33.56	0.00066	
$Bi_{1.50}Ca_{.55}Gd_{0.95}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.397	22	1648			
$Bi_{1.60}Ca_{.65}Gd_{0.75}Fe_{4.33}Zr_{.65}O_{11.97}$	6.353	52	1592	35.62	0.00208	
$Bi_{1.60}Ca_{.65}Gd_{0.75}Fe_{4.33}Zr_{.65}O_{11.97}$	6.359	51	1609			
$Bi_{1.75}Ca_{.55}Gd_{0.7}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.545	275	1387	39.2	0.00246	183.66
$Bi_{1.70}Ca_{.55}Gd_{0.75}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.497	186	1468	36.85	0.00273	186.15
$Bi_{1.72}Ca_{.57}Gd_{0.71}Fe_{4.41}Zr_{.57}O_{11.97}$	6.53	259	1384	38.4	0.00254	183.08
$Bi_{1.65}Ca_{.55}Gd_{0.80}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.49	156	1515	37.1	0.00275	193.41
$Bi_{1.67}Ca_{.57}Gd_{0.76}Fe_{4.41}Zr_{.57}O_{11.97}$	6.476	166	1505	36.89	0.00268	188.38
$Bi_{1.69}Ca_{.59}Gd_{0.72}Fe_{4.39}Zr_{.59}O_{11.97}$	6.519	265	1404	38.15	0.00263	189.92
$Bi_{1.60}Ca_{.55}Gd_{0.85}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.461	97	1582	35.46	0.00287	196.13
$Bi_{1.62}Ca_{.57}Gd_{0.81}Fe_{4.41}Zr_{.57}O_{11.97}$	6.451	114	1562	35.9	0.00283	191.01
$Bi_{1.64}Ca_{.59}Gd_{0.77}Fe_{4.39}Zr_{.59}O_{11.97}$	6.437	124	1551	35.94	0.00281	186.49
$Bi_{1.66}Ca_{.61}Gd_{0.73}Fe_{4.37}Zr_{.61}O_{11.97}$	6.449	148	1508	36.15	0.00278	174.22
$Bi_{1.55}Ca_{.55}Gd_{0.90}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.417	37	1634	34.79	0.00224	202
$Bi_{1.57}Ca_{.57}Gd_{0.86}Fe_{4.46}Zr_{.57}O_{11.97}$	6.418	50	1625	35.31	0.00283	190.33
$Bi_{1.59}Ca_{.59}Gd_{0.82}Fe_{4.49}Zr_{.59}O_{11.97}$	6.425	67	1612	35.61	0.00286	189.38
$Bi_{1.61}Ca_{.61}Gd_{0.78}Fe_{4.47}Zr_{.61}O_{11.97}$	6.419	86	1579	35.97	0.00281	180.05
$Bi_{1.63}Ca_{.63}Gd_{0.74}Fe_{4.35}Zr_{.63}O_{11.97}$	6.414	104	1521	36.21	0.00282	171.64
$Bi_{1.50}Ca_{.55}Gd_{0.95}Fe_{4.43}Zr_{.55}O_{11.97}$	6.403	31	1649	33.94	0.00068	200.89
$Bi_{1.52}Ca_{.57}Gd_{0.91}Fe_{4.41}Zr_{.57}O_{11.97}$	6.397	33	1665	33.79	0.00086	195.26
$Bi_{1.54}Ca_{.59}Gd_{0.87}Fe_{4.39}Zr_{.59}O_{11.97}$	6.392	31	1665	34.24	0.0008	186.62
$Bi_{1.56}Ca_{.61}Gd_{0.83}Fe_{4.37}Zr_{.61}O_{11.97}$	6.383	51	1648	34.89	0.00082	189.99
$Bi_{1.58}Ca_{.63}Gd_{0.79}Fe_{4.35}Zr_{.63}O_{11.97}$	6.381	39	1637	35.99	0.00161	179.54
$Bi_{1.60}Ca_{.65}Gd_{0.75}Fe_{4.33}Zr_{.65}O_{11.97}$	6.369	34	1634	35.24	0.00211	170.17
$Bi_{1.4}Ca_{.6}InZn_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.047	443	1618	31.5	0.0032	
$Bi_{1.4}Ca_{.6}InMg_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	5.885	422	1475	22.98	0.00421	
$Yb_{1.4}In_{.35}Bi_{1.25}Fe_5O_{12}$	7.047	760	1167	30.49	0.00278	
$Yb_{1.05}In_{.70}Bi_{1.25}Fe_5O_{12}$	6.939		781	29.31	0.00051	
$Yb_{.7}In_{1.05}Bi_{1.4}Fe_5O_{12}$	6.636	976	435	25.64	0.00378	
$Yb_{.35}In_{1.4}Bi_{1.25}Fe_5O_{12}$	6.403		142	22.68	0.00438	
$In_{1.75}Bi_{1.25}Fe_5O_{12}$	5.963		25	21.21	0.00468	
$Bi_{1.32}Yb_{1.56}Ca_{.12}Zr_{.12}Fe_{4.88}O_{12}$	7.03	405	1612	30.43	0.00309	
$Bi_{1.39}Yb_{1.37}Ca_{.24}Zr_{.24}Fe_{4.76}O_{12}$	6.912	255	1774	31.59	0.003	
$Bi_{1.46}Yb_{1.18}Ca_{.36}Zr_{.36}Fe_{4.64}O_{12}$	6.78	187	1842	31.15	0.00315	
$Bi_{1.53}Yb_{.99}Ca_{.48}Zr_{.48}Fe_{4.52}O_{12}$	6.623	183	1757	32.15	0.00297	
$Bi_{1.6}Yb_{.8}Ca_{.6}Zr_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.486	381	1666	33.51	0.00306	
$Bi_{1.32}In_{1.56}Ca_{.12}Zr_{.12}Fe_{4.88}O_{12}$	6.125		27	26.13	0.00368	
$Bi_{1.39}In_{1.37}Ca_{.24}Zr_{.24}Fe_{4.76}O_{12}$	6.097		32	25.67	0.0028	
$Bi_{1.46}In_{1.18}Ca_{.36}Zr_{.36}Fe_{4.64}O_{12}$	6.074		37	26.48	0.00287	
$Bi_{1.53}In_{.99}Ca_{.48}Zr_{.48}Fe_{4.52}O_{12}$	6.113		41	27.82	0.00356	
$Bi_{1.6}In_{.8}Ca_{.6}Zr_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.14		43	30.76	0.00245	
$Bi_{1.6}Yb_{.64}In_{.16}Ca_{.6}Zr_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.185	288	918	32.42	0.00313	
$Bi_{1.6}Yb_{.48}In_{.32}Ca_{.6}Zr_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.293	327	584	33.29	0.00288	
$Bi_{1.6}Yb_{.32}In_{.48}Ca_{.6}Zr_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.315	326	298	32.45	0.00228	
$Bi_{1.6}Yb_{.16}In_{.64}Ca_{.6}Zr_{.6}Fe_{4.4}O_{12}$	6.217		104	31.17	0.0028	
$Bi_{1.52}Ca_{.53}Y_{0.95}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.315	42	1954	32.21	0.0014	
$Bi_{1.58}Ca_{.53}Y_{0.89}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.401	58	1960	32.75	0.00292	
$Bi_{1.64}Ca_{.53}Y_{0.83}Fe_{4.45}Hf_{.53}O_{11.97}$	6.446	129	1708	33.42	0.00302	

[0062] 如表3中所示，另外的元素可用于合成石榴石的形成。例如，可将铪(Hf)、锶(Sr)、

铟(In)或镱引入到合成石榴石中以改善性质。组成的变化可部分地是由于变化的电荷平衡方案。在一些实施方式中，所述材料可包含一些钇。在一些实施方式中，所述材料可不含钇，例如当所述材料已经被彻底取代时。

[0063] 如上表中所示，所述合成石榴石的实施方式可实现非常高的介电常数。例如，所述合成石榴石的实施方式可实现高于35、高于36、或者约38(或者高于约35、高于约36、或者高于约38)的介电常数。因此，器件例如循环器和隔离器与具有32的介电常数的器件相比在直径方面可小约5％-10％。这容许所述器件总体上较小的占用空间，从而容许将更多的所述器件定位在集中的区域中。

[0064] 此外，本公开内容的实施方式可具有非常高的磁化强度以及高的介电常数，这容许将它们在特定频率范围内使用。如上所示，与先前一直使用的1500相对，所述合成石榴石的实施方式可高于1600、1700、1800或1900(或者高于约1600、约1700、约1800或约1900)。这容许将引入这样的材料的器件在较高频率范围内使用。

[0065] 改性合成石榴石合成物的制备：

[0066] 所述改性合成石榴石材料的制备可通过使用已知的陶瓷技术实现。工艺流程的具体实例示于图3中。

[0067] 如图3中所示，该工艺以称取原材料的步骤106开始。所述原材料可包括氧化物和碳酸盐例如氧化铁(Fe_2O_3)、氧化铋(Bi_2O_3)、氧化钇(Y_2O_3)、碳酸钙($CaCO_3$)、氧化锆(ZrO_2)、氧化钆(Gd_2O_3)、五氧化二钒(V_2O_5)、钒酸钇(YVO_4)、铌酸铋($BiNbO_4$)、二氧化硅(SiO_2)、五氧化二铌(Nb_2O_5)、氧化锑(Sb_2O_3)、氧化钼(MoO_3)、氧化铟(In_2O_3)、或其组合。在一些实施方式中，原材料基本上由如下构成：约35-40重量％、更优选地约38.61重量％氧化铋；约10-12重量％、更优选地约10.62重量％氧化钙；约35-40重量％、更优选地约37重量％氧化铁，约5-10重量％、更优选地约8.02重量％氧化锆；约4-6重量％、更优选地约5.65重量％氧化钒。此外，基于有机物的材料可以用于乙醇盐的凝胶溶胶工艺使用和/或可采用基于丙烯酸盐或柠檬酸盐的技术。作为获得所述材料的方法，也可采用本领域中的其它已知方法例如氢氧化物的共沉淀、溶胶-凝胶、激光烧蚀。原材料的量和选择取决于具体配方。

[0068] 在称取原材料之后，将它们在步骤108中使用与陶瓷领域的现有技术一致的方法共混，所述方法可包括使用混合用螺旋桨的水相共混(含水共混，aqueous blending)、或者使用具有钢或者氧化锆介质的振动磨机的水相共混。在一些实施方式中，可使用甘氨酸硝酸盐或者喷雾热解技术来将原材料共混和同时使其反应。

[0069] 经共混的氧化物随后在步骤110中干燥，其可通过将浆料倒在方格(盘子)中并且在烘箱中、优选地在100-400℃之间干燥或者通过喷雾干燥或者通过本领域中已知的其它技术而实现。

[0070] 将经干燥的氧化物共混物在步骤112中通过筛子进行加工，其使粉末均化并且使可在煅烧之后导致致密颗粒的软的聚集体破碎。

[0071] 随后将所述材料在步骤114中通过预烧结煅烧进行加工。优选地，将所述材料装载于容器例如氧化铝或者堇青石烧箱中并且在约800-1000℃的范围内热处理。在一些实施方式中，可使用在约500-1000℃范围内的热处理。在一些实施方式中，可使用在约900-950℃范围内的热处理。在一些实施方式中，可使用在约500-700℃范围内的热处理。优选地，烧制温度是低的，因为较高的烧制温度对线宽具有不利影响。

[0072] 在煅烧之后，将所述材料在步骤116中，优选地以振动磨机、磨盘式磨机、射流磨机或其它标准粉碎技术研磨以将中值粒度减小到约0.01-0.1微米的范围中，尽管在一些实施方式中也可使用较大的尺寸例如0.5微米-10微米。研磨优选地以基于水的浆料进行，但是也可在乙醇或者另外的基于有机物的溶剂中进行。

[0073] 随后将所述材料在步骤118中喷雾干燥。在喷雾干燥过程期间，可使用本领域中已知的技术向浆料添加有机添加剂例如粘结剂和增塑剂。将所述材料喷雾干燥以提供易于压制的、优选地尺寸在约10微米-150微米范围内的粒料(granule)。

[0074] 随后将所述经喷雾干燥的粒料在步骤120中压制，这优选地通过单轴或者等压压制进行以将压制密度实现为尽可能接近x射线理论密度的60％。此外，也可采用其它已知方法例如带式流延、带式压延或者挤出以形成未烧制体。

[0075] 随后将经压制的材料在步骤122中通过煅烧过程进行加工。优选地，将经压制的材料放置在由不容易与石榴石材料反应的材料例如氧化铝制成的垫板(setter plate)上。将所述垫板在间歇窑或隧道窑中在空气或压力氧气中在约850℃-1000℃之间的范围内加热以获得致密的陶瓷压实体。在一些实施方式中，可使用在约500-1000℃范围内的热处理。在一些实施方式中，可使用在约500-700℃范围内的热处理。在该步骤中也可使用其它已知的处理技术例如感应加热、热压、快速烧制、或者辅助快速烧制。在一些实施方式中，可实现具有>98％的理论密度的密度。

[0076] 将所述致密的陶瓷压实体在步骤124中机加工以实现适合于具体应用的尺度。

[0077] 引入超高介电常数石榴石的器件

[0078] 利用合成石榴石合成物例如以上公开的那些的射频(RF)应用可包括具有相对低的磁共振线宽的铁氧体器件。RF应用还可包括具有或涉及拥有降低的或者基本上0的降低的(稀)土含量的石榴石合成物的器件、方法、和/或系统。如本文中所述，这样的石榴石合成物可配置成产生相对高的介电常数；并且这样的特征可用于提供有利的功能性。将理解，参照上文而描述的合成物、器件、和方法的至少一些可应用于这样的实施。

[0079] 图4显示射频(RF)器件200，其具有例如本文中公开的石榴石结构和化学性质，并且因此具有多个十二面体结构、八面体结构和四面体结构。器件200可包括由这样的十二面体、八面体、和四面体结构形成的石榴石结构(例如，石榴石结构220)。本文中公开了十二面体位置212、八面体位置208、和四面体位置204可如何被不同离子填充或者取代以产生一种或多种对于RF器件200而言期望的性质的多种实例。这样的性质可包括，但不限于可用于制作RF器件200的陶瓷材料的期望的RF性质和制造的成本划算性。举例来说，本文中公开了具有相对高的介电常数并且具有降低的或者基本上0的稀土含量的陶瓷材料。

[0080] 现在描述用于实现这样的特征的一些设计考虑因素。还描述了实例器件和相关的RF性能比较。还描述了这样的器件的实例应用、以及制作实例。

[0081] 铋石榴石：

[0082] 过去已经生长了具有式$Bi_{(3-2x)}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$的单晶材料，其中x为1.25。获得了约600高斯的$4\pi M_s$值(其适合于在1-2GHz范围内的一些可调滤波器和共振器)，线宽为约1奥斯特，表明对于所述系统而言低的固有磁损耗。然而，在式中，Bi取代水平仅为约0.5。

[0083] 制造与所述单晶材料类似的单相多晶材料(具有式$Bi_{3-2x}Ca_{2x}V_xFe_{5-x}O_{12}$)的尝试仅在x>0.96的区域中是成功的，其实际上(有效地)将$4\pi M_s$限制为小于约700奥斯特并且导致

差的线宽(大于100奥斯特)。少量的Al^{+3}使线宽减小至约75奥斯特,但是增加的Al^{+3}使$4\pi M_s$降低。在这些材料的式中,Bi取代仅为约0.4。

[0084] 对于法拉第旋转器件,法拉第旋转可基本上与石榴石中的Bi取代水平成比例,从而提升了对提高取代水平的兴趣。各向异性通常对于光学应用不是主要因素,因此在八面体和四面体位置上的取代可基于使所述旋转最大化。因此,在这样的应用中,将尽可能多的Bi^{+3}引入到十二面体位置中可为期望的。Bi^{+3}的最大水平可受十二面体稀土三价离子的尺寸的影响。

[0085] 在一些情况下,Bi^{+3}取代水平可受其它位置上的取代的影响。由于Bi^{+3}是非磁性的,因此其可通过其对四面体和八面体Fe^{+3}离子的影响而影响法拉第旋转。由于这被认为是其中Bi^{+3}使存在的Fe^{+3}对跃迁改变的自旋轨道相互作用,因此可预期在Fe^{+3}离子的各向异性方面的变化以及包括大的法拉第旋转在内的光学效应两者。在低的Bi^{+3}取代下,Bi^{+3}取代的YIG的居里温度也可提高。

[0086] 具有无稀土或者稀土减少的石榴石的器件的实例:

[0087] 如此处描述的,可形成具有降低的稀土含量或者无稀土含量的石榴石,并且这样的石榴石可具有对于在用于例如RF应用的应用的器件中的使用而言期望的性质。在一些实施中,这样的器件可配置成利用Bi^{+3}离子的独特性质。例如,Bi^{+3}离子上的"孤对"电子可使离子极化率和因此介电常数提高。

[0088] 进一步地,由于以分裂极化(split polarization)横磁(TM)模式运行的铁氧体器件(例如石榴石盘(disk))的中心频率与$1/(\varepsilon)^{1/2}$成比例,因此使介电常数(ε)加倍可使频率降低为根号2(约1.414)分之一。如本文中更详细地描述的,将介电常数提高为例如2倍可导致铁氧体盘的横向尺寸(例如,直径)降低为根号2分之一。因此,铁氧体盘的面积可降低为2分之一。这样的在尺寸方面的降低可为有利的,因为器件在RF电路板上的占用空间面积可降低(例如,当使介电常数提高为2倍时降低为2分之一)。虽然关于提高为2倍的实例进行了描述,但是在涉及多于或少于2倍的配置中可实现类似优点。

[0089] 具有拥有高的介电常数的铁氧体的减小尺寸的循环器/隔离器

[0090] 如此处描述的,具有拥有降低的或者无稀土含量的石榴石的铁氧体器件可配置成包括高的介电常数性质。现在描述应用于RF应用时的有关介电常数的多种设计考虑因素。在一些实施中,利用具有高的介电常数的石榴石的这样的设计可或者可不必须涉及无稀土配置。

[0091] 微波铁氧体石榴石和尖晶石的介电常数的值对于致密的多晶陶瓷材料而言通常落在12-18的范围内。这样的石榴石由于它们低的共振线宽而典型地用于在例如UHF和低微波区域中的上(above)铁磁共振应用。这样的尖晶石由于它们较高的磁化强度而典型地在例如中到高的微波频率下用于下(below)共振应用。使用这样的铁氧体器件的大多数(如果不是基本上全部的话)的循环器或隔离器被设计成具有三平板/带状线或波导结构。

[0092] 低线宽石榴石的介电常数值典型地在14-16的范围内。这些材料可基于具有大约16的值的钇铁石榴石(YIG),或者该化学物质(chemistry)的具有如下的取代形式:铝、或者例如锆/钒组合,其可将所述值降低至约14。虽然例如基于锂钛的尖晶石铁氧体以最高达接近20的介电常数存在,但是这些通常不具有窄的线宽;并且因此不适合于许多RF应用。然而,如以上详细描述的,使用取代钇的铋制成的石榴石可具有高得多的介电常数。

[0093] 在一些实施方式中，对于包含铋的合成物(包括在八面体和四面体位置的任一种或两种上具有其它非磁性取代物(例如，分别地锆或钒)的那些)而言，可保持介电常数的提高。通过使用较高极化的离子，可进一步提高介电常数。例如，可使铌或钛取代到八面体或四面体位置中；并且钛可潜在地进入这两种位置。

[0094] 在一些实施方式中，铁氧体器件尺寸、介电常数、和运行频率之间的关系可如下表示。存在可表征不同的传输线表示(transmission line representation)的不同方程。例如，在上共振(above-resonance)带状线配置中，铁氧体盘的半径R可表征为

[0095] $R=1.84/[2\pi(\text{有效磁导率})x(\text{介电常数})]^{1/2}$ (1)

[0096] 其中$(\text{有效磁导率})=H_{dc}+4M_s/H_{dc}$，其中$H_{dc}$为磁场磁偏(bias)。方程1显示，对于固定的频率和磁偏，半径R与介电常数的平方根成反比。

[0097] 在另一实例中，在下共振(below-resonance)带状线配置中，与方程1类似的对于铁氧体盘半径R的关系可用于弱耦合的四分之一波循环器，其中低磁偏磁场对应于下共振操作。对于下共振波导配置(例如，以盘或者棒波导形式)，铁氧体的横向尺寸(例如，半径R)和厚度d可影响频率。然而，半径R仍可表示为

[0098] $R=\lambda/[2\pi(\text{介电常数})^{1/2}][((\pi R)/(2d))^2+(1.84)^2]^{1/2}$ (2)

[0099] 其在R和介电常数的关系方面与方程1类似。

[0100] 方程2的实例关系是关于圆盘形状的铁氧体而言的。对于三角形状的共振器，可使用相同的波导表达式，但是在此情况下，应用等于$3.63x\lambda/2\pi$的A(三角的高度)代替圆盘情况下的半径。

[0101] 在所有的前述实例情况中，可看到，通过提高介电常数(例如，提高至2倍)，可预期将铁氧体(例如，圆盘或三角)的尺寸降低为根号2分之一，并且因此将铁氧体的面积降低为2分之一。如参照方程2描述的，还可降低铁氧体的厚度。

[0102] 在其中使用铁氧体器件作为RF器件的实施中，这样的RF器件的尺寸也可降低。例如，在带状线器件中，器件的占用空间面积可受所使用的铁氧体的面积支配。因此，可预期将实现器件尺寸的相应减小。在波导器件中，所使用的铁氧体的直径可为在决定尺寸方面的限制因素。然而，针对铁氧体直径所提供的减小可被在结的金属部分中保持与波长有关的尺度的需要所抵消。

[0103] 减小尺寸的铁氧体的实例

[0104] 如此处所描述的，可通过提高与石榴石结构有关的介电常数而显著地降低铁氧体尺寸。而且如此处所描述的，可通过合适的铋取代而形成具有降低的钇和/或降低的非Y稀土含量的石榴石。在一些实施方式中，这样的石榴石可包括无钇或无稀土石榴石。参照图5A-6B描述具有拥有提高的介电常数和无钇石榴石的铁氧体器件的RF器件。

[0105] 图5A和5B总结了此处描述的实例铁氧体尺寸减小。如此处描述和图5A中显示的，铁氧体器件250可为具有减小的直径2R'和厚度d'的圆形盘。厚度可减小或者可不减小。如参照方程1描述的，圆形铁氧体盘的半径R可与铁氧体的介电常数的平方根成反比。因此，铁氧体器件250的提高的介电常数被显示为产生其减小的直径2R'。

[0106] 如此处描述和图5B中显示的，铁氧体器件250也可为具有降低的边尺度S'和厚度d'的三角形盘。厚度可减小或者可不减小。如参照方程2描述的，三角形铁氧体盘的高度A(其可由边尺度S得到)可与铁氧体的介电常数的平方根成反比。因此，铁氧体器件250的提

高的介电常数被显示为产生其减小的直径S'。

[0107] 虽然关于实例圆形和三角形铁氧体进行了描述，但是也可在其它形状铁氧体中实施本公开内容的一个或多个特征。

[0108] 图6A和6B显示循环器300的实例，循环器300具有设置在一对圆柱形磁体306,316之间的一对铁氧体盘302,312。铁氧体盘302,312各自可为具有本文中所述的一个或多个特征的铁氧体盘。图6A显示实例循环器300的一部分的未组装视图。图6B显示实例循环器300的侧视图。

[0109] 在所示实例中，第一铁氧体盘302被显示为安装至第一接地平面304的下侧。第一接地平面304的上侧被显示为限定这样的凹槽：其尺度被定成接收和保持(固定)第一磁体306。类似地，第二铁氧体盘312被显示为安装至第二接地平面314的上侧；并且第二接地平面314的下侧被显示为限定这样的凹槽：其尺度被定成接收和保持(固定)第二磁体316。

[0110] 以前述方式排列的磁体306,316可产生通过铁氧体盘302,312的总体上轴向的磁力线。穿过铁氧体盘302,312的磁场通量可通过由320、318、308和310提供的返回路径而完成其回路以增强施加至铁氧体盘302,312的场。在一些实施方式中，返回路径部分320和310可为具有比磁体316,306的直径大的直径的盘；和返回路径部分318和308可为具有通常匹配返回路径盘320,310的直径的内径的中空圆柱体。返回路径的前述部分可作为单块形成或者可为多个块的组件。

[0111] 实例循环器器件300可进一步包括设置在两个铁氧体盘302,312之间的内部通量导体(本文中也称作中央导体)322。这样的内部导体可配置成起到共振器和使网络与端口(未示出)匹配的作用。

[0112] 在此处描述了新型石榴石系统和涉及其的器件的多种实例。在一些实施方式中，这样的石榴石系统可包含高水平的铋，这可容许低损耗铁氧体器件的形成。进一步地，通过其它元素的选择添加，可降低或消除石榴石(包括商业石榴石)的稀土含量。这样的稀土含量的降低或消除可包括，但不限于钇。在一些实施方式中，此处描述的石榴石系统可配置成使非Bi石榴石的介电常数显著提高(例如，加倍)，从而提供使与常规石榴石有关的铁氧体器件的印刷电路“占用空间”显著减小(例如，减半)的可能性。

[0113] 在一些实施方式中，可将具有如本文中所述的一个或多个特征的基于铁氧体的循环器器件实施为封装的模块式器件。图7显示实例封装器件400，其具有安装在封装平台404上并且被壳结构402围封的(例如如图6B中所示的)循环器器件300。实例平台404被描绘为包括多个这样的孔408：其尺度被定为容许封装器件400的安装。实例封装器件400被显示为进一步包括配置成促进电连接的实例端子406a-406c。

[0114] 在一些实施方式中，可将封装的循环器/隔离器3002(例如图7的实例)实施于如图17中所示的电路板或模块3004中。这样的电路板可包括配置成进行一个或多个射频(RF)相关操作的多个电路。所述电路板还可包括配置成容许RF信号和功率在所述电路板和在所述电路板外部的部件之间传输的许多连接特征。

[0115] 在一些实施方式中，前述实例电路板可包括与RF设备的前端模块有关的RF电路。如图8中所示，这样的RF设备可包括配置成促进RF信号的发射和/或接收的天线512。这样的信号可由收发器514产生和/或由收发器514处理。对于发射，收发器514可产生被功率放大器(PA)放大且被过滤(Tx滤波器)的发射信号用于通过天线512发射。对于接收，从天线512

接收的信号在传递至收发器514之前可被过滤(Rx滤波器)和被低噪声放大器(LNA)放大。在这样的Tx和Rx路径的实例范围中,可将具有如本文中所述的一个或多个特征的循环器和/或隔离器500在例如PA电路和LNA电路处或者与其结合实施。

[0116] 在一些实施方式中,可将具有如本文中所述的一个或多个特征的器件和电路实施于RF应用例如无线基站中。这样的无线基站可包括一个或多个配置成促进RF信号的发射和/或接收的天线512,例如参照图8描述的实例。这样的天线(一个或多个)可耦接至具有一个或多个如此处描述的循环器/隔离器的器件和电路。

[0117] 如本文中使用的,术语“循环器”和“隔离器”可互换地或者单独地使用,这取决于如通常理解的应用。例如,循环器可为用于RF应用中以使RF信号选择性地途经天线、发射器、和接收器之间的被动器件。如果正使信号途经发射器和天线之间,则接收器优选地应被隔离。因此,这样的循环器有时也被称作隔离器;并且这样的隔离性能可表示循环器的性能。

[0118] RF器件的制造

[0119] 图9-13显示可如何制作具有如本文中所述的一个或多个特征的铁氧体器件的实例。图9显示可实施以制作具有前述性质的一种或多种的陶瓷材料的工艺20。在方框21中,可制备粉末。在方框22中,可由所制备的粉末形成成型物体。在方框23中,可将成形物体烧结。在方框24中,可对烧结的物体进行精加工(finish)以产生具有一种或多种期望的性质的经精加工的陶瓷物体。

[0120] 在其中所述经精加工的陶瓷物体为器件的一部分的实施中,在方框25中,可组装所述器件。在其中所述器件或者经精加工的陶瓷物体为产品的一部分的实施中,在方框26中,可组装所述产品。

[0121] 图9进一步显示实例工艺20的步骤的一些或全部可基于设计、规格等。类似地,所述步骤的一些或全部可包括或经历测试、质量控制等。

[0122] 在一些实施中,图9的粉末制备步骤(方框21)可通过参照图14描述的实例工艺进行。以这样的方式制备的粉末可包括一种或多种如本文中描述的性质,和/或促进具有一种或多种如本文中描述的性质的陶瓷物体的形成。

[0123] 在一些实施中,可将如本文中所描述那样制备的粉末通过不同的成形工艺形成为不同的形状。举例来说,图10显示可实施以由如本文中所描述那样制备的粉末材料压制形成成型物体的工艺50。在方框52中,可将成型模具用期望量的粉末填充。在图11中,配置60将成型模具显示为61,成型模具限定了尺度被定为接收粉末63和容许这样的粉末被压制的容积62。在方框53中,可将模具中的粉末压缩以形成成型物体。配置64显示,随着活塞65被压(箭头66)入到由模具61限定的容积62中处于中间压实形式67的粉末。在方框54中,可将压力从所述模具除去。在方框55中,可将活塞(65)从模具(61)除去以打开容积(62)。配置68显示模具(61)的容积(62)打开,从而容许将成形物体69从所述模具移除。在方框56中,可将成形物体(69)从模具(61)移除。在方框57中,可存储成形物体用于进一步的加工。

[0124] 在一些实施中,可将如此处所描述那样制作的成形物体烧结以产生作为陶瓷器件的期望的物理性质。图12显示可实施以烧结这样的成形物体的工艺70。在方框71中,可提供成形物体。在方框72中,可将所述成形物体引入到窑中。在图13中,显示将多个成形物体69装载到烧结用托盘80中。实例托盘80被显示为限定这样的凹槽83:其尺度被定为将成形物

体69保持在表面82上，使得所述托盘的上部边缘高于成形物体69的上部部分。这样的配置容许将所装载的托盘在烧结过程期间堆叠。实例托盘80被进一步显示为限定在侧壁处的切口83以容许热空气在凹槽83内处的改善的循环，即使当所述托盘堆叠在一起时也是如此。图13进一步显示多个所装载的托盘80的堆叠体84。可提供顶盖85，使得装载于顶部托盘中的物体大体上经历与在下部托盘中的那些类似的烧结条件。

[0125] 在方框73中，可向所述成形物体施加热以产生经烧结的物体。热的这样的施加可通过使用窑而实现。在方框74中，可将经烧结的物体从窑移除。在图13中，具有多个所装载的托盘的堆叠体84被描绘为被引入到窑87中(阶段86a)。可基于期望的时间和温度曲线使这样的堆叠体移动通过所述窑(阶段86b,86c)。在阶段86d中，堆叠体84被描绘为被从所述窑移除以冷却。

[0126] 在方框75中，可将经烧结的物体冷却。这样的冷却可基于期望的时间和温度曲线。在方框206中，经冷却的物体可经历一个或多个精加工操作。在方框207中，可进行一种或多种测试。

[0127] 各种形式的粉末和各种形式的成型物体的热处理在此处被描述为煅烧、烧制、退火、和/或烧结。将理解，这样的术语在一些合适情况下、在上下文特定的方式中、或者在其某一组合中可为可互换地使用的。

[0128] 通信基站

[0129] 可将具有如本文中所述的一个或多个特征的器件和电路实施于RF应用例如无线基站中。这样的无线基站可包括配置成促进RF信号的发射和/或接收的一个或多个天线。这样的天线(一个或多个)可耦接至具有一个或多个如本文中描述的循环器/隔离器的器件和电路。

[0130] 因此，在一些实施方式中，可将以上公开的材料引入到例如用于手机网络和无线通讯的通信基站的不同部件中。基站2000的实例透视图示于图14中，其包括手机发射塔2002和电子元件建筑2004两者。手机发射塔2002可包括许多天线2006，其典型地面向不同方向以使服务最优化，其可用于接收和发射手机信号，而电子元件建筑2004可固定电子部件例如以下讨论的滤波器、放大器等。天线2006和电子部件均可引入所公开的陶瓷材料的实施方式。

[0131] 图11显示例如示于图14中的基站的示意图。如所显示的，该基站可包括配置成促进RF信号的发射和/或接收的天线412。这样的信号可由收发器414产生和/或由收发器414处理。对于发射，收发器414可产生被功率放大器(PA)放大并且被过滤(Tx滤波器)的发射信号用于通过天线412发射。对于接收，从天线412接收的信号在传递至收发器414之前可被过滤(Rx滤波器)并且被低噪声放大器(LNA)放大。在这样的Tx和Rx路径的实例范围中，可将具有如本文中所述的一个或多个特征的循环器和/或隔离器400在例如PA电路和LNA电路处或者与其结合实施。所述循环器和隔离器可包括本文中所公开的材料的实施方式。进一步地，所述天线可包括本文中所公开的材料，从而容许它们基于较高频率范围工作。

[0132] 图15说明硬件2010，其可用于电子元件建筑2004中并且可包括以上对于图11讨论的部件。例如，硬件2010可为基站子系统(BSS)，其可为移动系统处理交通信号(traffic and signaling)。

[0133] 图16说明以上讨论的硬件2010的进一步的细节。具体地，图16描绘可引入到基站

中的空腔滤波器/组合器(合成仪)2020。空腔滤波器2020可包括,例如,带通滤波器例如引入所公开材料的实施方式的那些,并且可容许将基于不同频率的两个或更多个发射器的输出组合。

[0134] 由前述描述,将领会,公开了创造性的石榴石以及制造方法。虽然已经以一定程度的特殊性描述了若干种部件、技术和方面,但是明显的是,在不背离本公开内容的精神和范围的情况下,可在以上在本文中描述的具体设计、构造和方法中进行许多变化。

[0135] 本公开内容中关于单独的各实施描述的某些特征也可在单个实施中组合实施。反过来,关于单个实施描述的多个特征也可单独地或者以任意合适的子组合在多个实施中实施。此外,虽然特征在上文中可被描述为以某些组合进行作用,但是来自所声明组合的一个或多个特征在某些情况下可从所述组合删去,并且所述组合可被声明为任意子组合或者任意子组合的变型。

[0136] 此外,虽然方法可为以特定次序在附图中描绘或者在说明书中描述的,但是这样的方法无需以所示的特定次序或者以顺序的次序进行,并且为了实现期望的结果,不需要进行所有的方法。未描绘或者描述的其它方法可被引入到实例方法和工艺中。例如,在所描述的方法的任意者之前、之后、同时、或者之间,可进行一个或多个另外的方法。进一步地,所述方法在其它实施中可被重新排列或者重新排序。而且,所述实施中的各种系统部件的分离(隔开)不应被理解为在所有实施中都需要这样的分离,并且应理解,所描述的部件和系统可通常一起被集成在单个产品中或者封装到多个产品中。另外,其它实施在本公开内容的范围内。

[0137] 条件语言例如“可以”、“能够”、“可能”或者“可”。除非另有具体说明,或者在如使用的上下文内以其它方式理解,否则通常意图传达,某些实施方式包括或不包括某些特征、要素(元件)和/或步骤。因此,这样的条件语言通常绝不意图暗示,特征、要素(元件)、和/或步骤是一个或多个实施方式所需要的。

[0138] 连接语言例如短语“X、Y、和Z的至少一个(种)”,除非另有具体说明,否则对于所使用的上下文通常理解为传达,项目、项等可为X、Y、或Z。因此,这样的连接语言通常不意图暗示,某些实施方式需要存在X的至少一个(种)、Y的至少一个(种)、和Z的的至少一个(种)。

[0139] 本文中使用的程度语言例如如本文中使用的术语“大约”、“约”、“通常(大体上、总体上)”、和“基本上”表示仍然发挥期望的功能或者实现期望的结果的接近于所陈述的值、量或特性的值、量或特性。例如,术语“大约”、“约”、“通常(大体上、总体上)”和“基本上”可指与所陈述的量的偏差不超过小于或等于10%、不超过小于或等于5%、不超过小于或等于1%、不超过小于或等于0.1%、和不超过小于或等于0.01%的量。如果所陈述的量为0(例如,无、没有),则以上所叙述的范围可为具体范围,而不是与所述值的偏差不超过特定%。例如,与所陈述的量的偏差不超过小于或等于10wt./vol.%、不超过小于或等于5wt./vol.、不超过小于或等于1wt./vol.%、不超过小于或等于0.1wt./vol.%、和不超过小于或等于0.01wt./vol.%。

[0140] 已经结合附图描述了一些实施方式。所述图是按比例绘制的,但是这样的比率不应为限制性的,因为除了所示之外的尺度和比例是所思虑的并且在所公开的发明的范围内。距离、角度等仅是说明性的并且不一定显示与所示器件的实际尺度和布局的精确关系。可添加、除去和/或重新排列部件。进一步地,关于各种实施方式的任何具体特征、方面、方

法、性质、特性、品质、属性、要素(元件)等的本文中的公开内容可用于本文中阐述的所有其它实施方式中。另外,将认识到,本文中描述的任意方法可使用适合于进行所叙述的步骤的任何器件实践。

[0141] 虽然已经详细地描述了许多实施方式和其变型,但是使用其的其它改动和方法对于本领域技术人员来说将是明晰的。因此,应理解,在不背离本文中的独特且创造性的公开内容或者权利要求的范围的情况下,可由等同物构成多种应用、改动、材料、和替代。

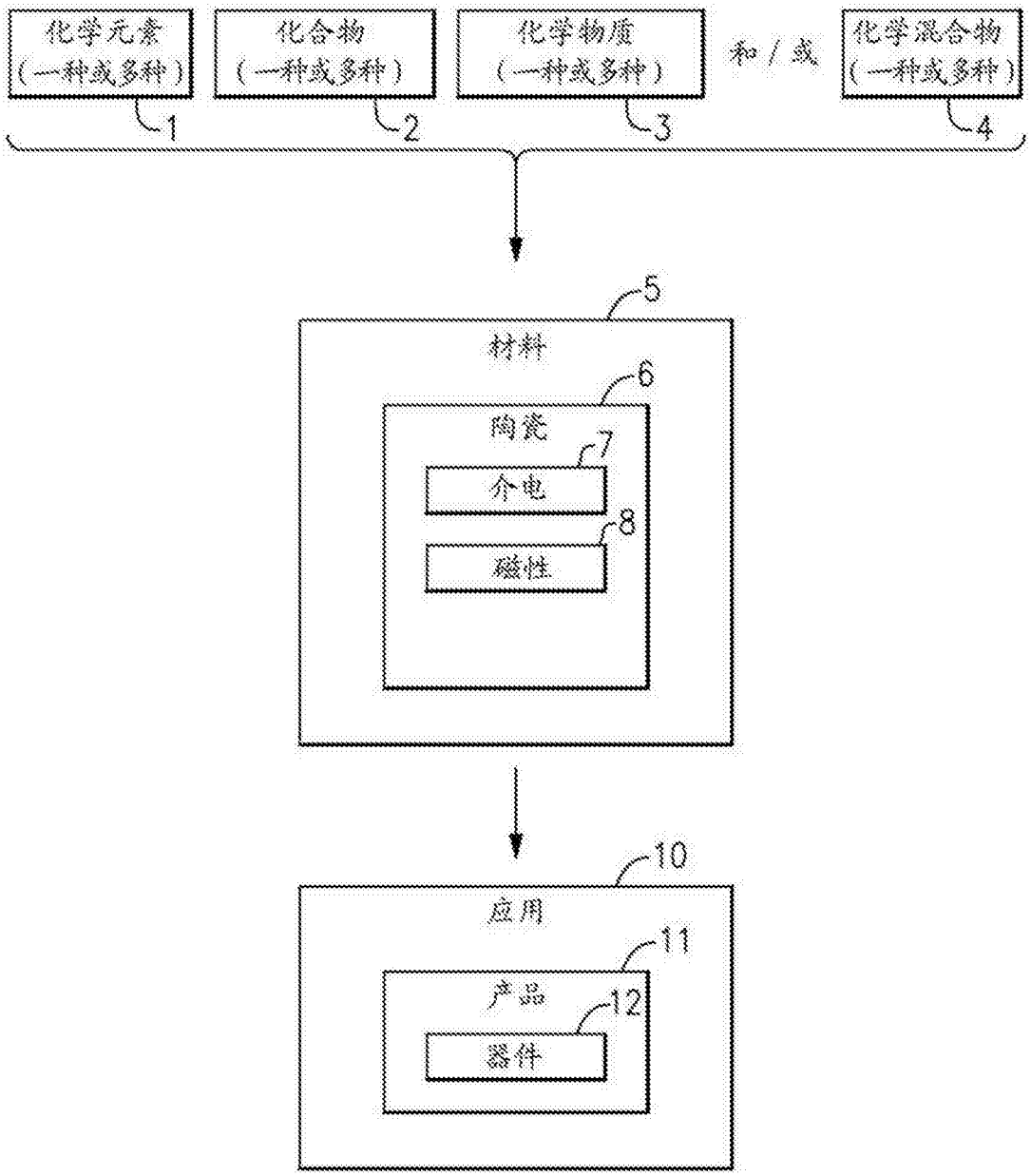

化学元素
（一种或多种）
1
化合物
（一种或多种）
2
化学物质
（一种或多种）
3
和/或
化学混合物
（一种或多种）
4
5
材料
6
陶瓷
7
介电
8
磁性
10
应用
11
产品
12
器件

图1

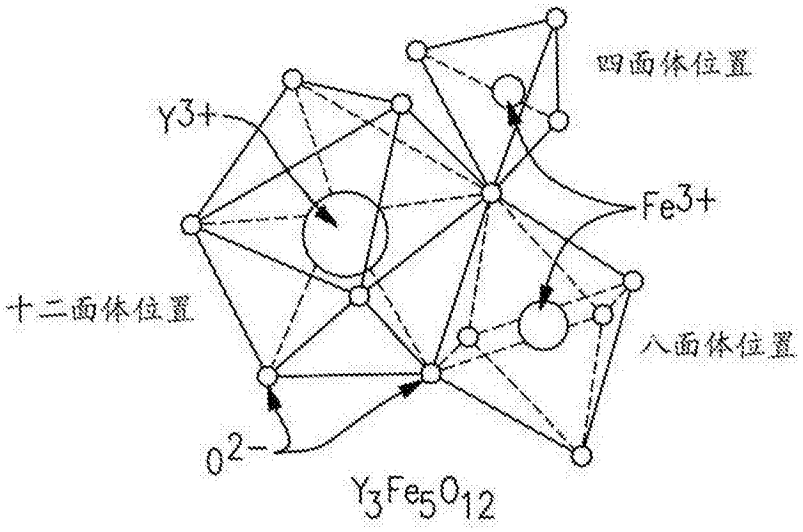


图2

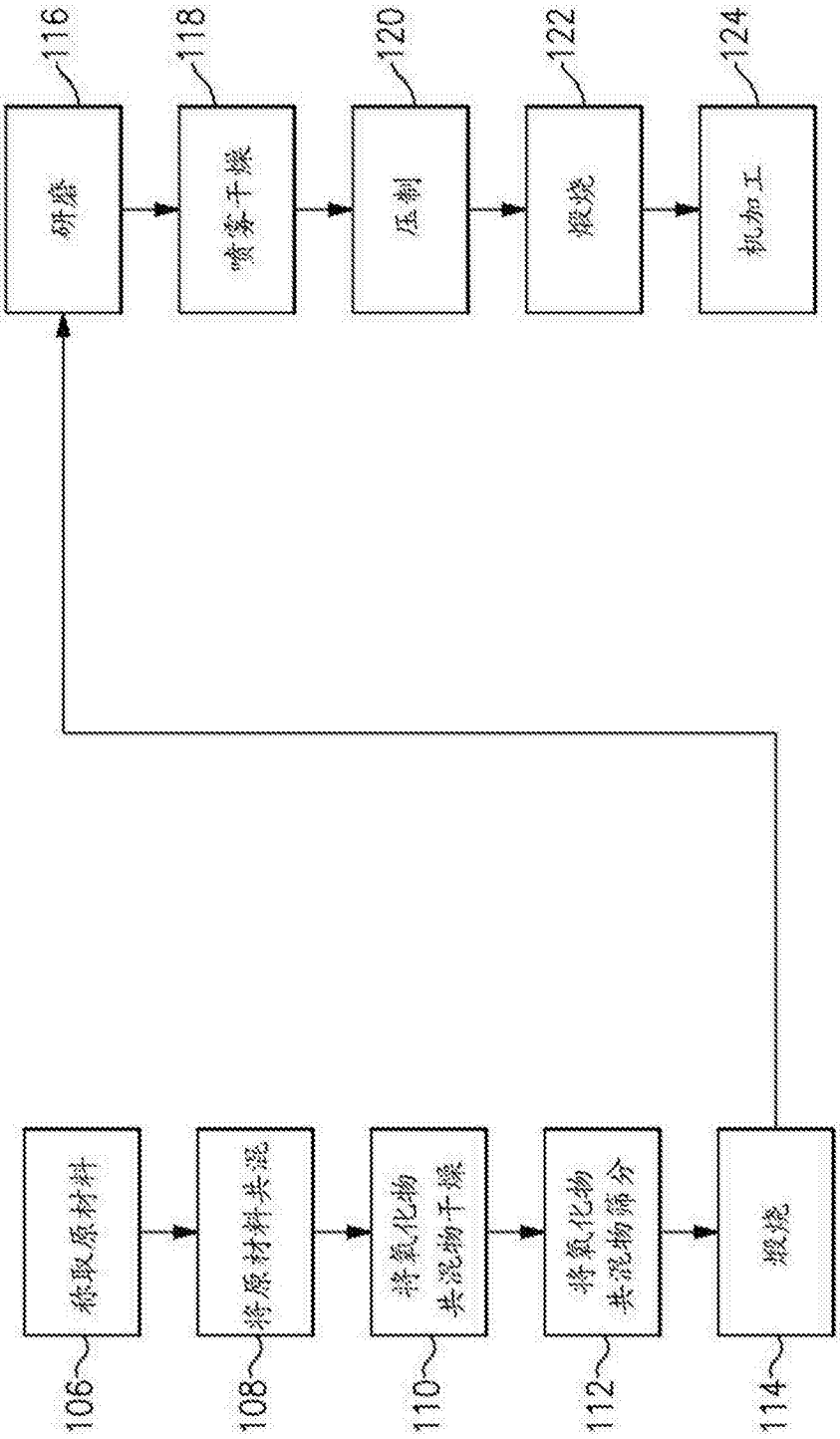

116
118
120
122
124
研磨
喷雾干燥
压制
煅烧
机加工
称取原材料
将原材料共混
将氧化物共混物干燥
将氧化物共混物筛分
煅烧
106
108
110
112
114

图3

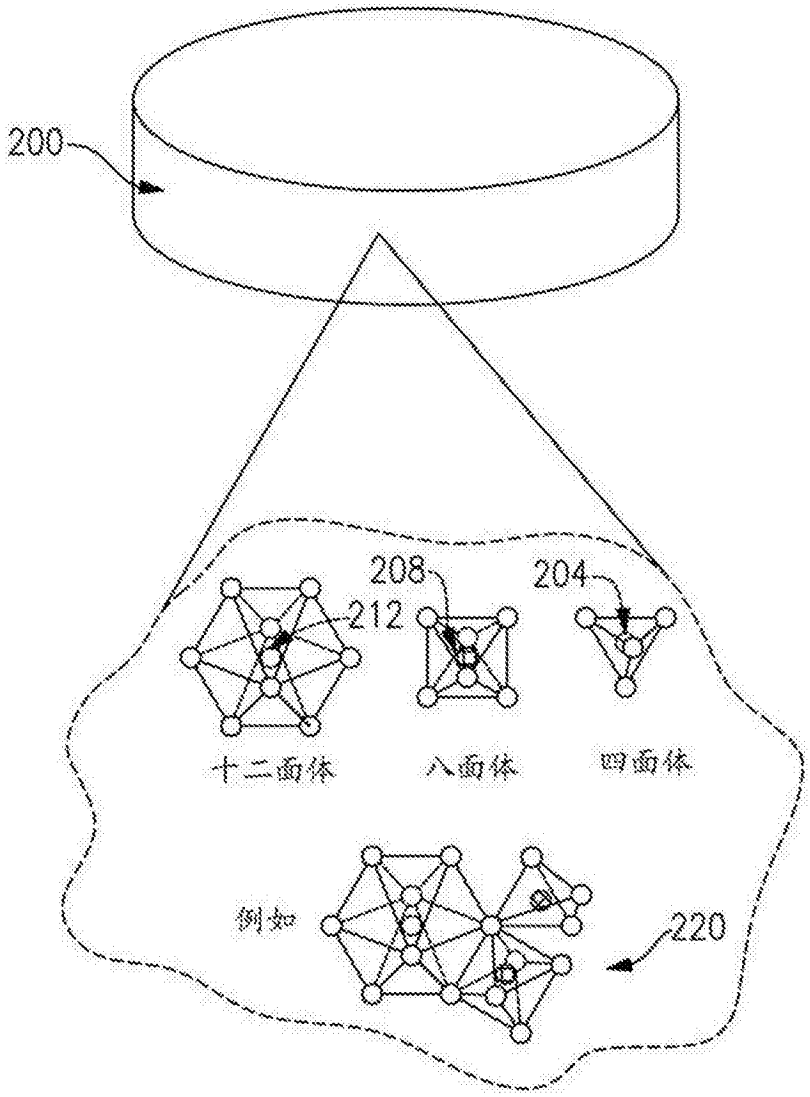


图4

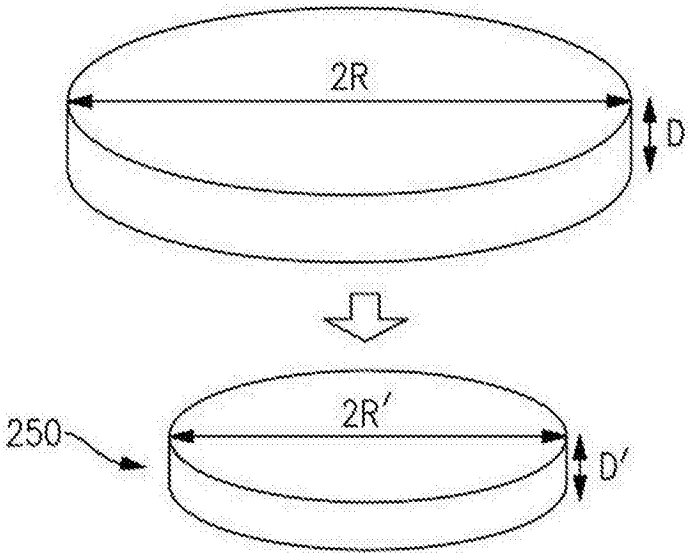


图5A

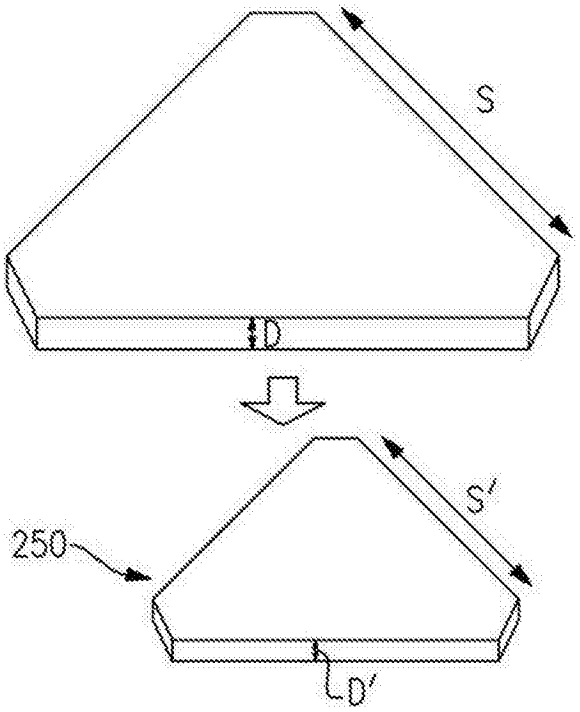


图5B

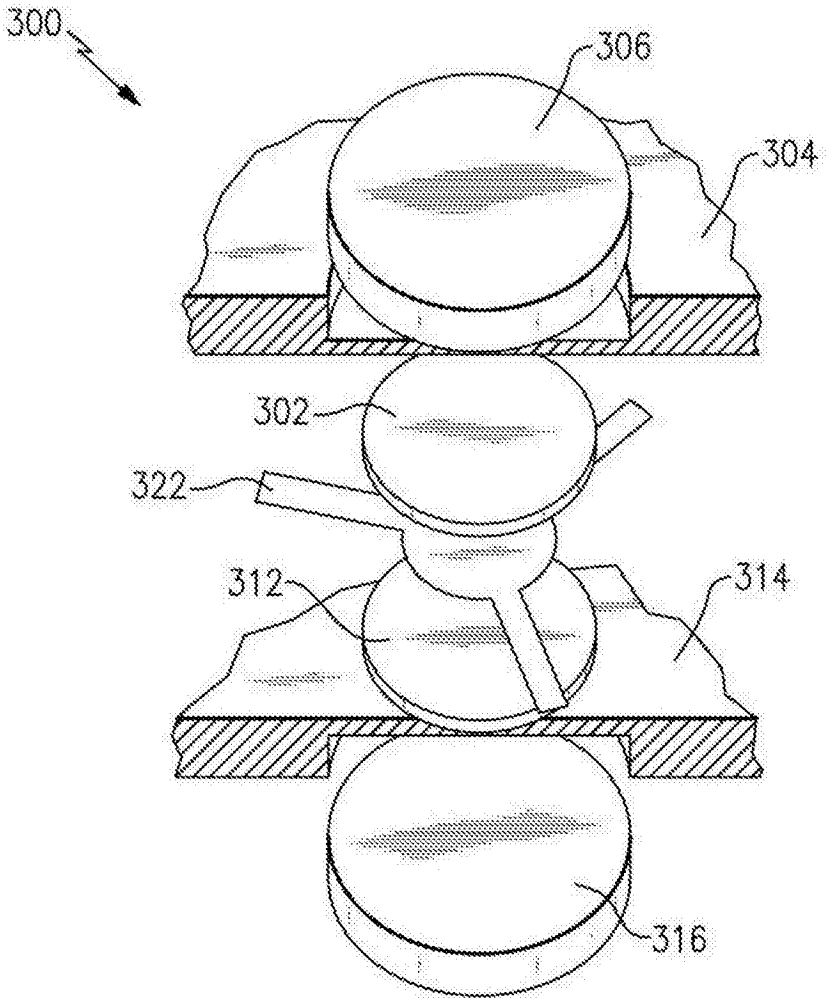

300
306
304
302
322
312
314
316

图6A

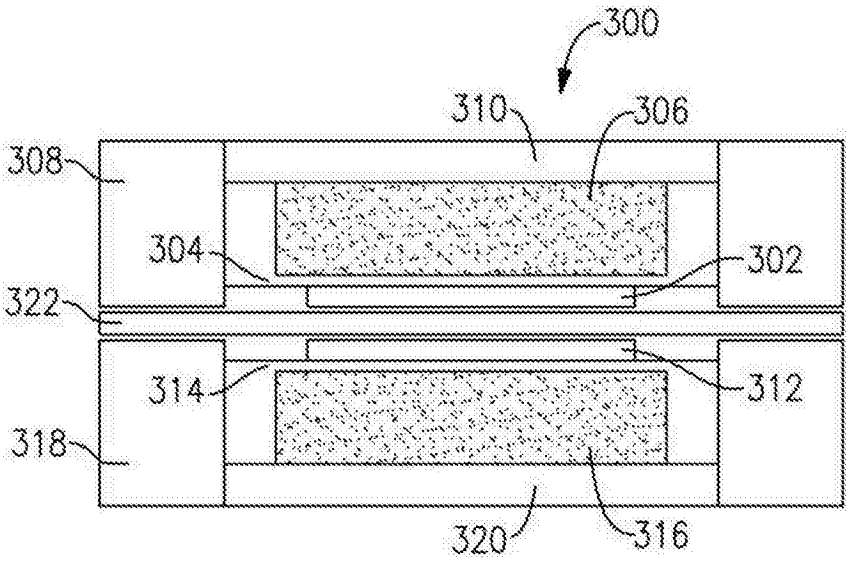

300
310
306
308
304
302
322
314
312
318
320
316

图6B

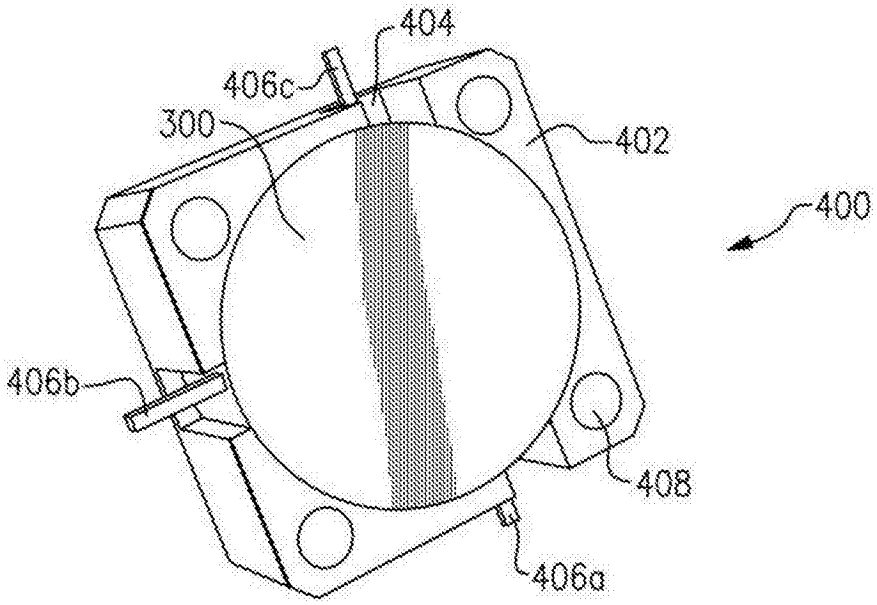

404
406c
300
402
400
406b
408
406a

图7

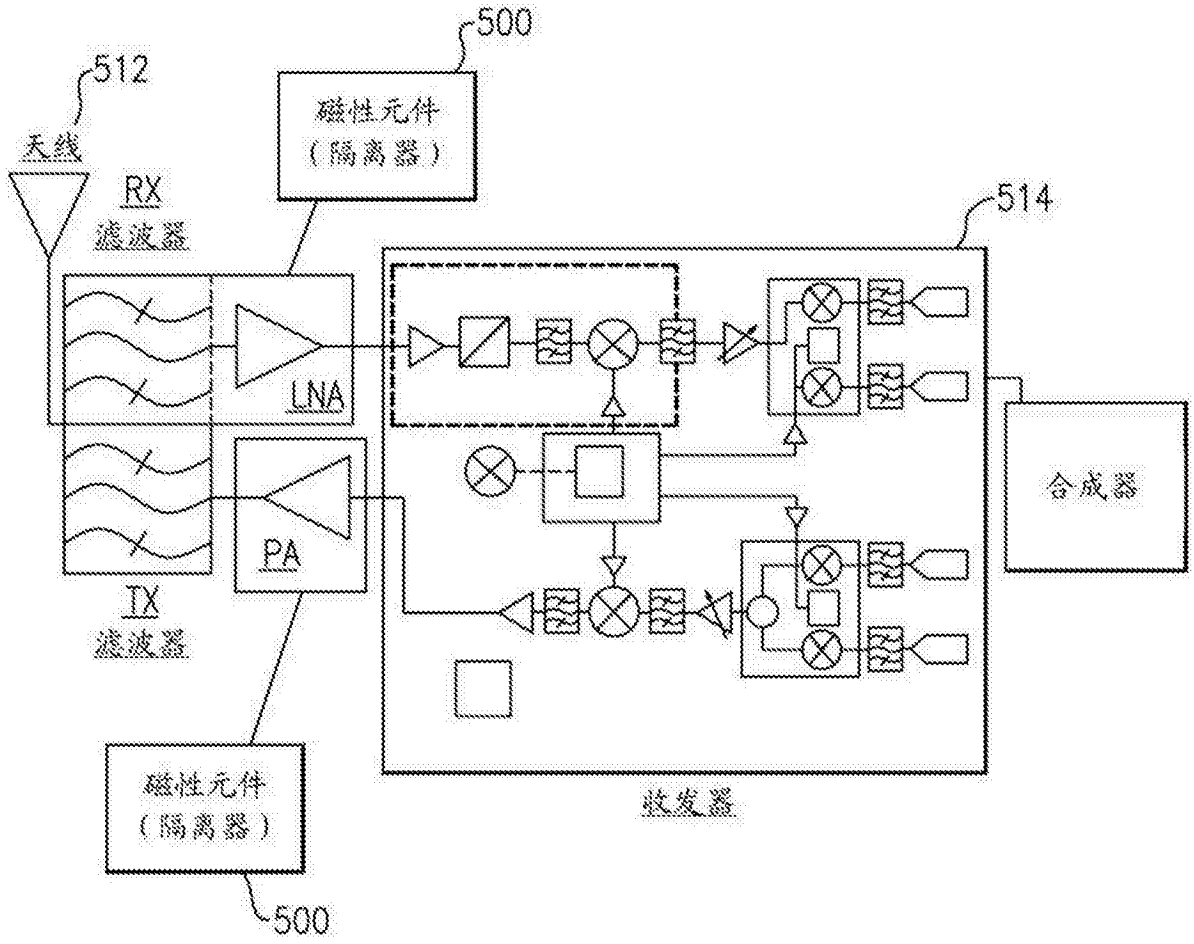

500
512
天线
磁性元件
(隔离器)
RX
滤波器
514
LNA
PA
合成器
TX
滤波器
磁性元件
(隔离器)
收发器
500

图8

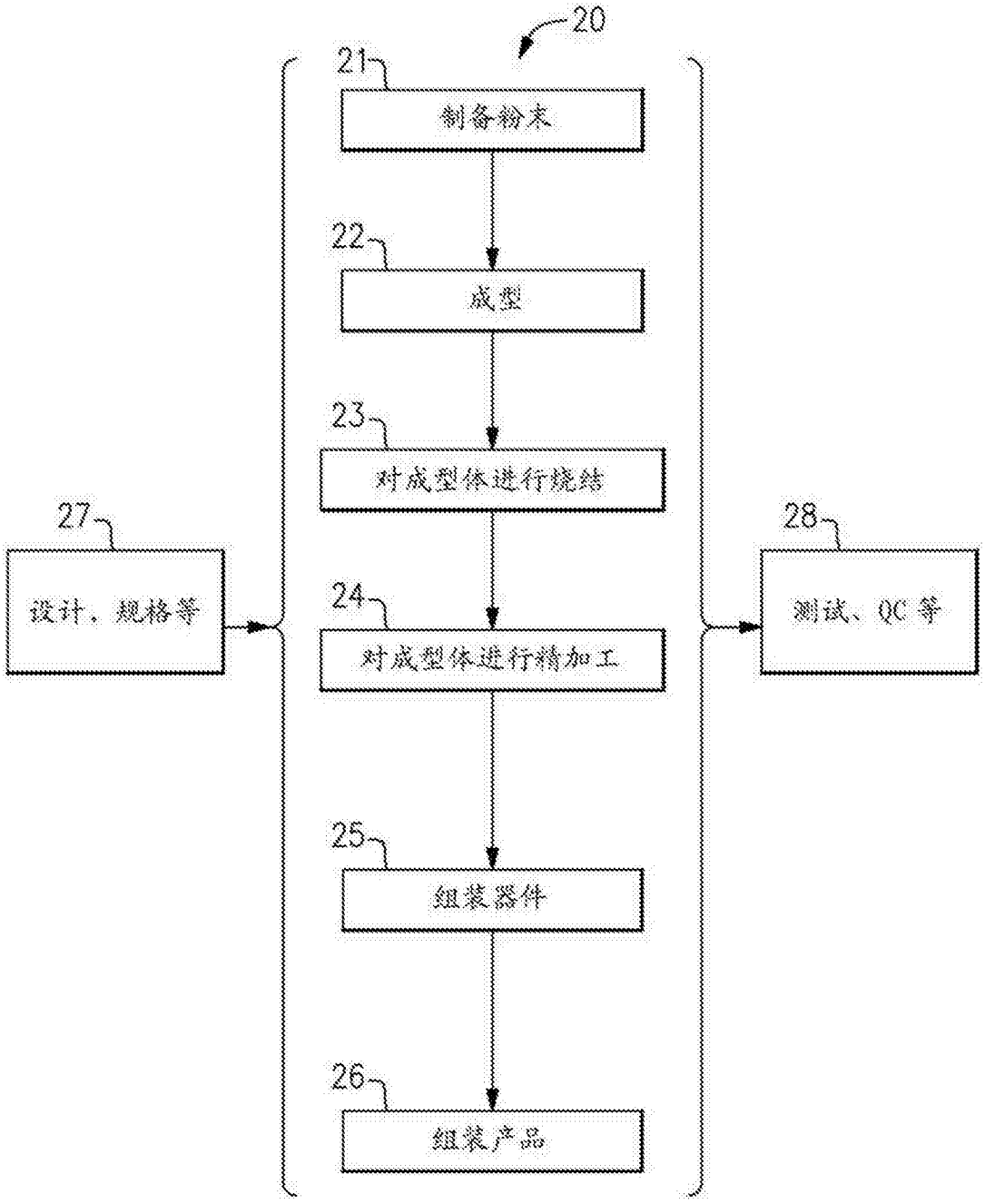

20
21
制备粉末
22
成型
23
对成型体进行烧结
27
设计，规格等
24
对成型体进行精加工
28
测试、QC 等
25
组装器件
26
组装产品

图9

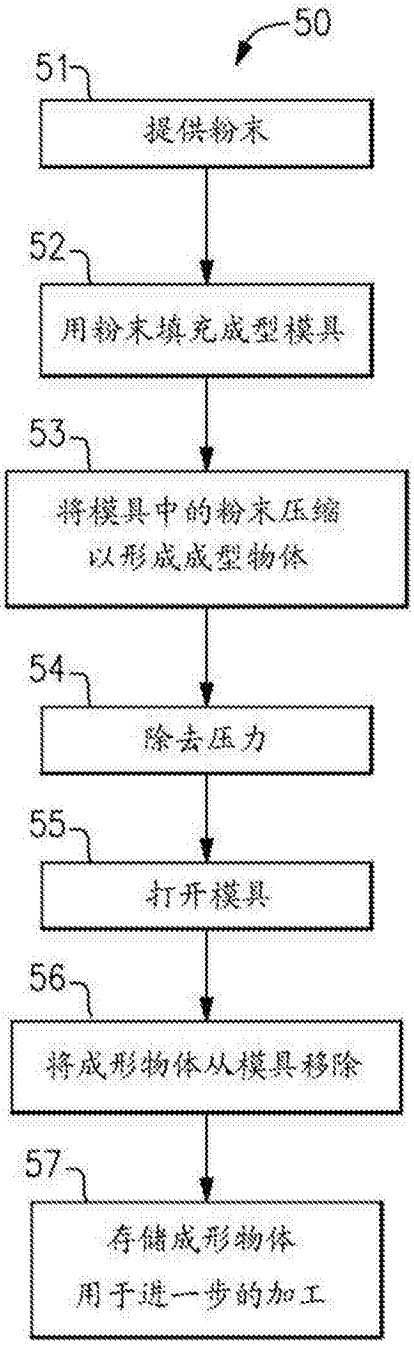

50
51
提供粉末
52
用粉末填充成型模具
53
将模具中的粉末压缩
以形成成型物体
54
除去压力
55
打开模具
56
将成形物体从模具移除
57
存储成形物体
用于进一步的加工

图10

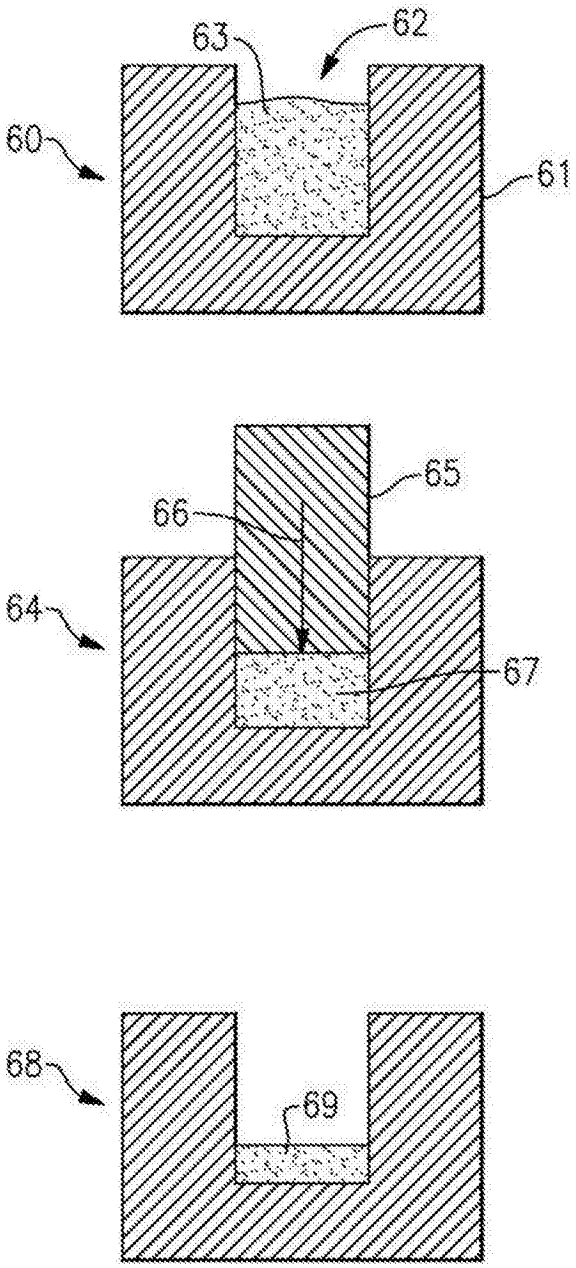

63
62
60
61
65
66
64
67
68
69

图11

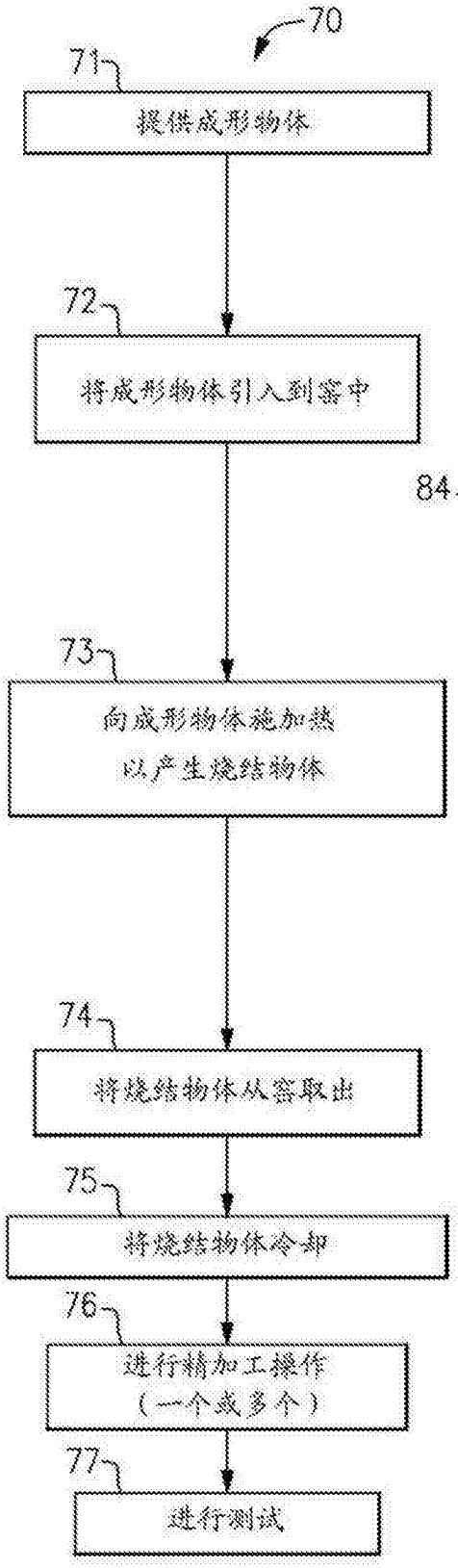

70
71
提供成形物体
72
将成形物体引入到窑中
73
向成形物体施加热
以产生烧结物体
74
将烧结物体从窑取出
75
将烧结物体冷却
76
进行精加工操作
（一个或多个）
77
进行测试

图 12

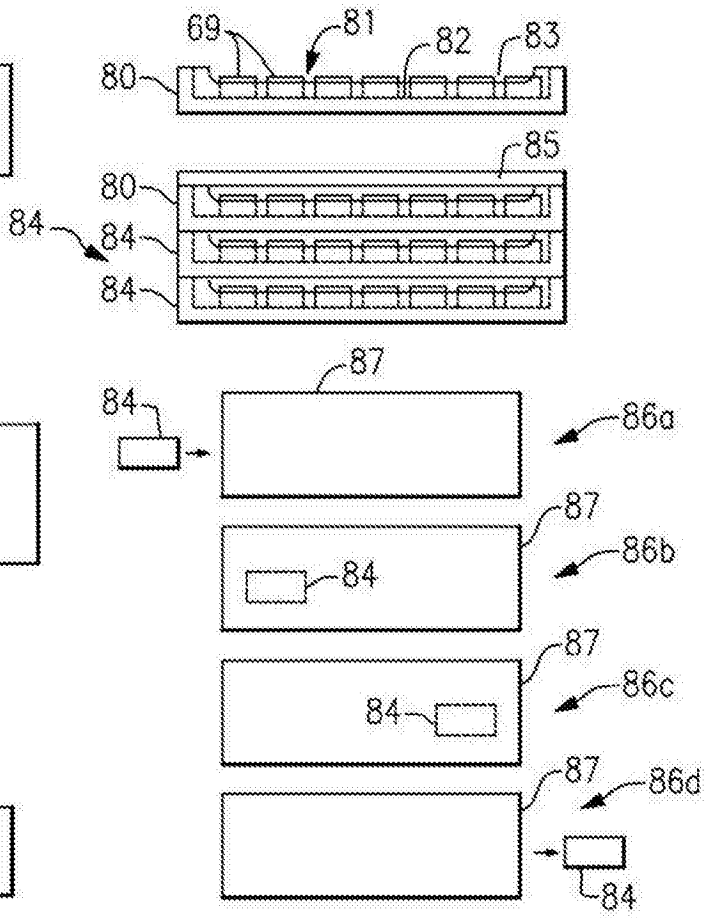

69
81
82
83
80
85
80
84
84
84
87
84
86a
87
86b
84
87
86c
84
87
86d
84

图 13

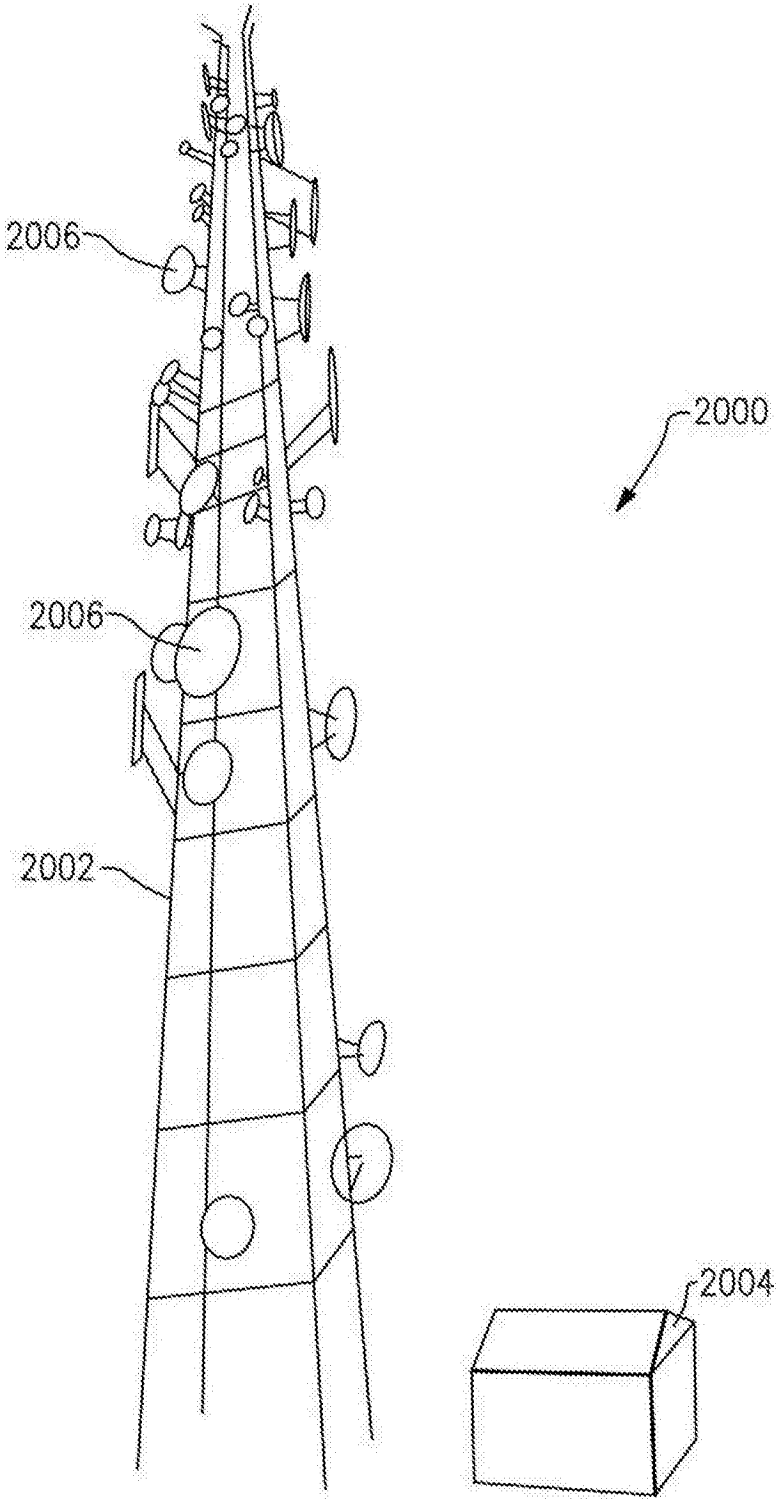


图14

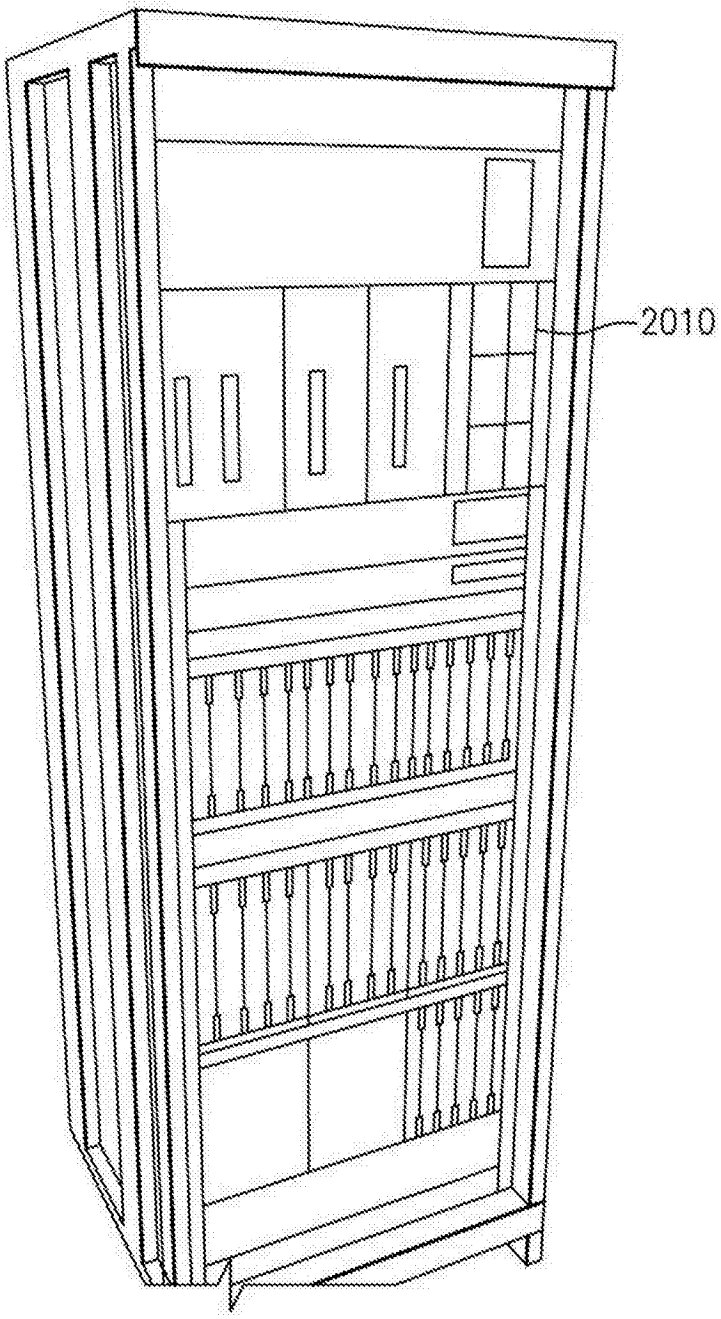


图15

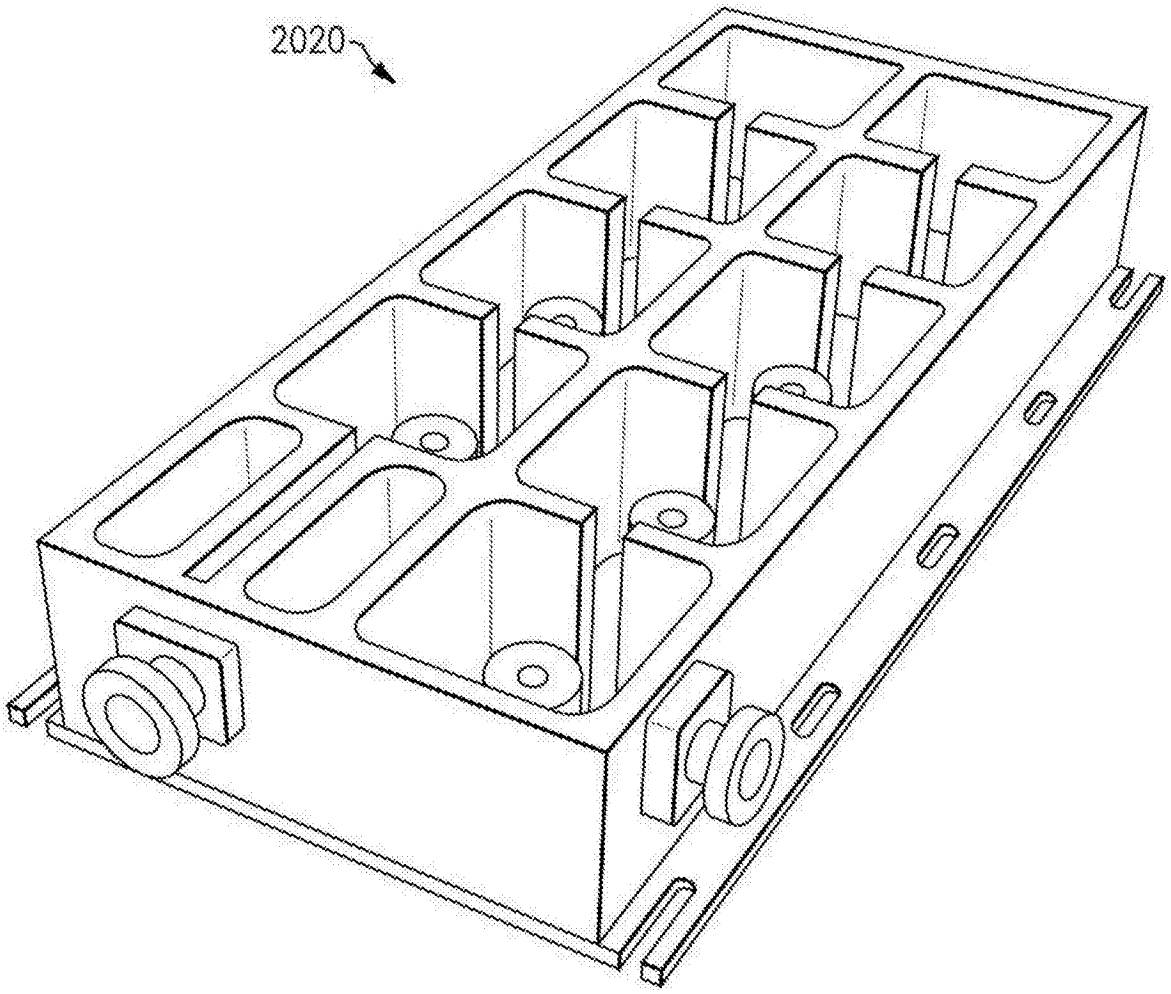


图16

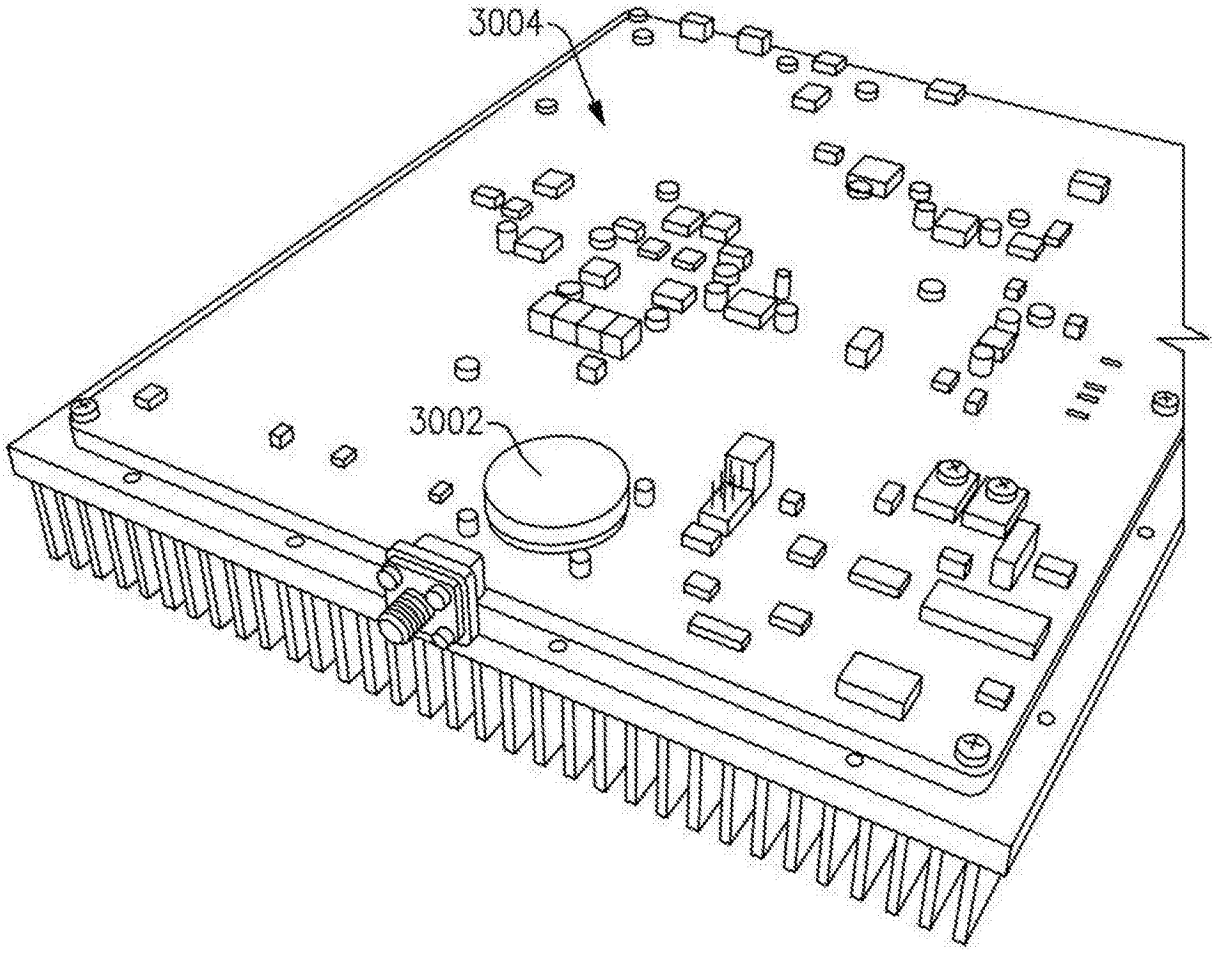


图17