



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2013 00855**

(22) Data de depozit: **18/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2015 BOPI nr. **7/2015**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA**
"ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI,
BD. CAROL I, NR.11, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **MITOȘERIU LILIANA,**
STR. OCTAV BĂNCILĂ NR.7, BL.CL 12,
SC.B, ET.6, AP.24, IAȘI, IS, RO;
• **PASCARIU VASILICA, STR. LACULUI**
NR. 22, BL. 661, SC. A, ET. 3, AP. 15, IAȘI,
IS, RO;
• **CIOMAGA CRISTINA ELENA,**
STR. TITU MAIORESCU NR. 24, SC. A,
ET. 1, AP. 5, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
INAAN M. ABDULMAJEED,
"SOME OF DIELECTRIC PROPERTIES OF
POLYMER/FERROELECTRIC
COMPOSITES", IRAQI JOURNAL OF
MECHANICAL AND MATERIAL
ENGINEERING", VOL. 12, PP. 63-72, 2012;
NIJESH KUNNAMKUZHAKKAL JAMES,
DAAN VAN DEN ENDE, UGO LAFONT
SYBRAND VAN DER ZWAAG,
"PIEZOELECTRIC AND MECHANICAL
PROPERTIES OF STRUCTURED
PZT-EPOXY COMPOSITES",
JOURNAL OF MATERIALS RESEARCHS,
2012

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A COMPOZITELOR**
FEROELECTRIC-RĂȘINĂ EPOXIDICĂ CU GRADIENT
COMPOZIȚIONAL PENTRU ADAPTARE DE IMPEDANȚĂ
ÎN DOMENIUL 2...4 GHZ, ȘI COMPOZITE ASTFEL OBȚINUTE



Invenția se referă la dezvoltarea unui procedeu de producere a compozitelor de PbTiO_3 -rășină epoxidică având gradient compozițional de-a lungul unei direcții (de-a lungul grosimii stratului), prin metoda de turnare gravitațională, și realizarea prin această metodă a unui compozit cu gradient compozițional, în vederea aplicării pentru adaptarea de impedanțe în domeniul microundelor (2...4 GHz).

Literatura de specialitate indică posibilitatea de a se obține permitivități ridicate, pierderi dielectrice mici și tensiuni de străpungere mari în polimeri pe bază de rășini epoxidice, dacă sunt funcționalizate prin realizarea de compozite cu particule oxidice care au proprietăți fero/piezo/piroelectrice, precum: BaTiO_3 [D. H. Kuo, C. C. Chang, T. Y. Su, W. K. Wang, B. Y. Lin, "*Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO_3 /epoxy composites*", J. Eur. Ceram. Soc. 21, 1171-1177 (2001); B. Luo, X. Wang, Q. Zhao, L. Li, "*Synthesis, characterization and dielectric properties of surface functionalized ferroelectric ceramic/epoxy resin composites with high dielectric permittivity*", Composites Sci. & Technol. 112, 1-7 (2015)], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [L.A. Ramajo, M. A. Ramirez, P. R. Bueno, M. M. Reboredo, M. S. Castro, "*Dielectric Behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Epoxy Composites*", Materials Research 11 [1], 85-88 (2008)], și, de asemenea, proprietăți mecanice și piezoelectrice superioare în compozite structurate realizate prin dielectroforeză pe bază de PZT [N. K. James, D. van den Ende, U. Lafont, S. van der Zwaag, "*Piezoelectric and mechanical properties of structured PZT-epoxy composites*", J. Mater. Res. 28 [4], 635-641 (2013)].

Realizarea de compozite formate dintr-o matrice polimerică și un material multifuncțional (feroelectric, feromagnetic, semiconductor, multiferoic etc.) este o strategie pentru a combina avantajele polimerului (flexibil, de regulă bun izolator electric și termic, având tensiuni mari de străpungere, și caracter dielectric liniar, cu permitivități relative cu valori de ordinul unității) cu proprietățile multifuncționale ale materialului de umplere (nanopulberi oxidice). Utilizarea nanopulberilor oxidice perovskitice (PbTiO_3 , PbZrTiO_3 , BaTiO_3) care au permitivități dielectrice mari, proprietăți feroelectrice (comutare, histerezis al polarizației $P(E)$ și tunabilitate $\epsilon(E)$), precum și proprietăți piezo- și piroelectrice, ca materiale active de umplere în matrice polimerice, pot îndeplini condiții de multifuncționalitate pentru aplicații specifice, precum materiale flexibile cu permitivități dielectrice mari pentru electronica flexibilă, supercapacitori sau pentru stocare de energie, elemente tunabile cu permitivități de câteva sute și tunabilitate ridicată pentru aplicații în microunde, ecranare electromagnetică, industria aerospațială, medicină, senzori, optoelectronică etc. [D. Fujiki, C. Jing, D.-T. van-Pham, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, "*Polymer materials with spatially graded morphologies: Preparation, characterization and utilization*", Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 1, 043003 (2010); J. Robertson and D. A. Hali, "*Nonlinear dielectric properties of particulate barium titanate-polymer composites*", J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 115407 (2008); M. Szczepanik, J. Stabik, M. Lazarczyk, and A. Dybowska, "Influence of graphite on electrical properties of polymeric composites", Arch. Mat. Sci. Eng. 37, 37 (2009); A. Pelaiz-Barranco and R. Lopez-Noda, "*Dielectric relaxation and electrical conductivity in ferroelectric ceramic/polymer composite based on modified lead titanate*", J. Appl. Phys. 102, 114102 (2007); J. Stabik, A. Dybowska, J. Pluszynski, M. Szczepanik, and L. Suchon, "*Magnetic induction of polymer composites filled with ferrite powders*", Arch. Mat. Sci. Eng. 41/1, 13 (2010); R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, M. Shukla and S. Pityana, "*Functionally Graded Material: An Overview*", Proceedings of the World Congress on Engineering (WCE) Vol. III (2012)].

Titanatul de plumb (PbTiO_3) este un material piezo/feroelectric cu structură de perovskit, caracterizat printr-o distorsiune tetragonală, permitivitate și polarizație spontană foarte mari la temperatura camerei, însă este imposibil de exploatat în aplicații în stare de ceramică, din cauza sinterabilității reduse. PbTiO_3 sau soluții solide ale acestuia au fost propuse recent ca material de umplere în structuri compozite cu matrice polimer, în vederea unor aplicații piezoelectrice, detectori piroelectrici în infraroșu [Y. Chan, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, **“Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 nanocomposites”**, J. Am. Ceram. Soc. 81, no. 5, 1231 (1998), termistori, optoelectronică, traductori cu ultrasunete etc. [V. F. Janas, A. Safari, **“Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing”**, J. Am. Ceram. Soc. 78, 2945 (1995); Y. Bai, Z. Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, Q. M. Zhang, **“High-dielectric-constant ceramic-polymer composites”**, Appl. Phys. Lett. 76, 3804 (2000); C. R. Bowen, V. Yu. Topolov, **“Piezoelectric sensitivity of PbTiO_3 -based ceramic/polymer composites with 0-3 and 3-3 connectivity”**, Acta Mater. 51, 4965 (2003); S. V. Glushanin, V. Yu. Topolov, A. V. Krivoruchko, **“Features of piezoelectric properties of 0-3 PbTiO_3 -type ceramic/polymer composites”**, Mater. Chem. Physics 97, 357 (2006); A. Chandra, A. Best, W. H. Meyer, G. Wegner, **“P-V-T measurements on PMMA: PbTiO_3 polymer-ceramic composites with tunable thermal expansion”**, J. Appl. Polym. Sci. 115, 2663 (2010)]. Datorită faptului că rășinile epoxidice prezintă rezistență electrică ridicată, permitivitate mică și elasticitate mare, se pot folosi ca matrice pentru noi tipuri de materiale compozite multifuncționale [J. P. Pascault, R.J.J. Williams, **“Epoxy Polymers: New Materials and Innovations”**, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010)]. Prin integrarea pulberilor oxidice perovskitice (PbTiO_3 , PbZrTiO_3 , BaTiO_3 etc.) în structuri compozit, se dorește obținerea de performanțe superioare față de cele ale fazelor constituente. Marea majoritate a compozitelor feroelectric-polimer în literatura de specialitate prezintă o distribuție omogenă a materialului de umplere în volumul matricei [Z. -M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, G.-H. Hu, **“Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites”**, Progr. Mater. Sci. 57, 660-723 (2012)].

Materialele cu gradient funcțional (FGM: functional graded materials) reprezintă o nouă clasă de materiale în care o anumită proprietate variază în mod continuu în volum, pe o suprafață sau pe o direcție dată, ca urmare a unei variații compoziționale

[R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, M. Shukla and S. Pityana, **“Functionally Graded Material: An Overview”**, Proceedings of the World Congress on Engineering (WCE) Vol. III (2012); M. Kurimoto, K. Kato, M. Hanai, Y. Hoshina, M. Takei, H. Okubo, **“Application of functionally graded material for reducing electric field on electrode and spacer interface”**, IEEE Trans. on Dielect. & Electr. Insul. 17, 256 (2010); W. M. Rubio, E. C. N. Silva, F. Buiochi, **“Manufacturing of PZT-nickel functionally graded piezoelectric ceramics”**, AIP Conference Proceedings 1433, 667 (2012); W. M. Rubio, S. L. Vatanabe, G. H. Paulino, E. C. N. Silva, **“Functionally Graded Piezoelectric Material Systems - A Multiphysics Perspective”**, pp. 301-339, in Adv. Comp. Mater. Modeling: From Classical to Multi-Scale Techniques, Eds. M. Vaz Jr., E. A. de Souza Neto, P. A. Munoz-Rojas, Wiley-VCH Verlag, 2011; H. J. Ju, K. C. Ko, S. K. Choi, **“Optimal Design of a Permittivity Graded Spacer Configuration in a Gas Insulated Switchgear”**, J. Kor. Phys. Soc. 55, 1803 (2009)]. Din punct de vedere electric, un material ce prezintă un gradient al polarizației sau permitivității electrice de-a lungul unei direcții date ar avea capacitatea de a realiza o adaptare de impedanță, și de a limita puternic pierderile prin reflexie în dispozitive cu microunde, ca, de exemplu, în

antene microstrip cu suport dielectric în domeniul GHz [P. Shanmugavel, G. B. Bhaskar, M. Chandrasekaran, P. S. Mani and S. P. Srinivasan, “*An overview of fracture analysis in functionally graded materials*”, Eur. J. Sci. Res. 68 No.3, 412-439 (2012)]. Într-un compozit, un gradient al permitivității se poate realiza prin variația pe o direcție dată a densității materialului de umplere cu permitivitate mare (feroelectric oxid), înglobat în matricea polimerică având permitivitate mică. Ținând cont de caracteristicile și potențialul PbTiO_3 , sau ale altor pulberi feroelectrice cu permitivitate mare, care pot fi înglobate în material polimer, au fost efectuate calcule prin metoda elementului finit [V. Pascariu, L. Padurariu, O. Avadanei, L. Mitoseriu, “*Dielectric properties of PZT-epoxy composite thick films*”, J. Alloys & Compds. 574, 591 (2013)] și au fost proiectate și realizate structuri compozite cu gradient compozițional pe bază de PbTiO_3 și $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ inclus în rășină epoxidică [V. Pascariu, O. Avadanei, P. Gasner, I. Stoica, A. P. Reverberi, L. Mitoseriu, “*Preparation and characterization of PbTiO_3 -epoxy resin compositionally graded thick films*”, Phase Trans. 86, 715 (2013); W. Yang, S. Yu, S. Luo, R. Sun, W.-H. Liao, C.-P. Wong, “*A systematic study on electrical properties of the BaTiO_3 -epoxy composite with different sized BaTiO_3 as fillers*”, J. Alloys & Compds. 620, 315-323 (2015)].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă constă în elaborarea unui procedeu de preparare a compozitelor de tip feroelectric-rășină epoxidică, cu un gradient compozițional controlat al particulelor feroelectrice în matricea polimer, și cu porozitate redusă, folosind echipamente simple și o metodă ieftină și reproductibilă, prin comparație cu metode mult mai complexe de depunere a structurilor multistrat cu gradient compozițional. Un astfel de material este propus ca material suport în antene microstrip, în domeniul microundelor (GHz), în vederea adaptării de impedanță și reducere a pierderilor prin reflexie.

Procedeu conform invenției constă într-o metodă de turnare gravitațională a suspensiilor de PbTiO_3 în precursorii rășinii epoxidice care va reprezenta matricea polimerică. Etapele procedurii propuse sunt următoarele:

1. Titanatul de plumb, materialul feroelectric activ de umplere, a fost preparat prin reacție în stare solidă, folosind ca precursori nanopulberi oxidice (PbO , TiO_2). Au rezultat particule oxidice în fază pură de perovskit, cu dimensiuni medii în domeniul 200...400 nm.

2. Pulberea mojarată de titanat de plumb a fost introdusă în proporții nominale de: 2,5; 5; 7,5; 10; 15 și 20% vol de PbTiO_3 , într-o soluție formată din amestecul de rășină EpoFix cu densitate de $1,1 \text{ gcm}^3$ și întăritor EpoFix în raport 7:1 ml (produse de Struers - Ensuring Certainty, Denmark).

3. Suspensia a fost amestecată în baie de ultrasunete timp de 7 min (2 min la 500 rot/min, 2 min la 2000 rot/min și 3 min la 800 rot/min), pentru obținerea unei distribuții omogene a particulelor feroelectrice, și evitarea formării porozității.

4. Suspensia feroelectric-rășină epoxidică având diferite concentrații de PbTiO_3 a fost depusă prin turnare gravitațională ca filme groase pe substraturi cu electrod de Al sau Cu, cât și sub formă de structuri masive (pastile), și uscate la temperatura camerei timp de 24 h.

5. Purity fazei eșantioanelor compozite polimer - PbTiO_3 a fost confirmată prin difractogramele de radiații X (fig. 1), iar gradientul compozițional obținut prin metoda de turnare-separare gravitațională a fost confirmat prin analiza microstructurală în fractură transversală a eșantioanelor, folosind un microscop electronic cu baleiaj (fig. 2).

6. Eșantioanele compozit feroelectric-rășină epoxidică au fost tăiate, șlefuite și pregătite pentru testarea proprietăților dielectrice în domeniul frecvențelor joase și înalte (Ghz).

7. Investigațiile dielectrice au indicat faptul că toate compozițiile au permitivități dielectrice în domeniul 5...12 și pierderi dielectrice sub 5% (peste 500 kHz), inferioare celor ale matricei polimerice. Au fost selectate eșantioane cu compoziția de 5% PbTiO_3 , care prezintă proprietăți dielectrice optime atât în domeniul frecvențelor joase (la 10 kHz: permitivitatea $\epsilon_{\text{mediu}} = 6, 8, 12$, tangenta unghiului de pierderi în dielectric $\text{tg}\delta = 0,9\%$, iar la 50 MHz: $\epsilon_{\text{mediu}} = 5,6$, $\text{tg}\delta = 2\%$), cât și în domeniul frecvențelor înalte (107...109 Hz), ceea ce îl face utilizabil în adaptarea de impedanță în domeniul microundelor.

8. Eșantioanele compozite cu proprietăți dielectrice optime selectate (compoziția de 5% vol PbTiO_3) au fost folosite pentru realizarea de antene microstrip cu substrat dielectric funcțional în domeniul 2...4 GHz. Au fost determinate pierderile de reflexie ale eșantionului plasat cu suprafața cu permitivitate mică, respectiv, mare, spre un analizor de rețea vectorial completat cu o celulă de măsurare tip ghid de undă coaxial de 7/3 mm, terminată cu o sarcină adaptată de 50 Ω . Dependența coeficientului de reflexie totală, S_{11} , în funcție de frecvență a indicat faptul că filmul compozit 5% PbTiO_3 -EPR (fig. 3) acționează ca o adaptare naturală de impedanță cu spațiul liber, datorită gradientului compozițional care creează un gradient al permitivității de-a lungul grosimii acestuia.

În concluzie, soluția tehnică de realizare a compozitelor pe bază de rășină epoxidică, prin turnare gravitațională, prezintă următoarele avantaje:

- metodă rapidă de obținere de materiale compozite cu gradient compozițional controlat (timp de prepararea a suspensiilor compozit 1 h, compozitul final în 24 h);
- încorporarea relativ ușoară a pulberilor oxidice perovskitice în matricea polimerică, și realizarea unui gradient compozițional și funcțional de-a lungul grosimii stratului, menținând omogenitate compozițională planară;
- material compozit 5% PbTiO_3 -EPR cu proprietăți dielectrice superioare față de cele existente (la 10 kHz: $\epsilon_{\text{mediu}} = 6,8$, $\text{tg}\delta = 0,9\%$, iar la 50 MHz: $\epsilon_{\text{mediu}} = 5,6$, $\text{tg}\delta = 2\%$), care pot fi folosite pentru adaptare de impedanță electromagnetică între antenă și spațiul liber în domeniul de frecvențe de 2...4 GHz.

Revendicări

1

3

5

7

9

11

13

15

1. Procedeu de preparare a materialelor compozite formate din pulbere feroelectrică de titanat de plumb, înglobată în rășină epoxidică, **caracterizat prin aceea că** se prepară titanatul de plumb prin reacție în stare solidă, folosind precursori de nanopulberi oxidice de PbO și TiO₂ cu particule de dimensiuni cuprinse în intervalul 200...400 nm, pulberea rezultată se introduce într-o soluție formată din amestecul de rășină EpoFix cu densitate de 1,1 gcm³ și întăritor EpoFix în raport 7:1 ml, într-o baie de ultrasunete, timp de 7 min, suspensia obținută a fost depusă prin turnare gravitațională sub formă de filme groase, pe substraturi cu electrod de Al sau Cu, cât și sub formă de structuri masive (pastile), și uscate la temperatura camerei timp de 24 h, iar gradientul compozițional obținut prin metoda de turnare-separare gravitațională a fost confirmat prin analiza microstructurală în fractură transversală a eșantioanelor.

2. Material compozit obținut prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă proprietăți dielectrice superioare: permitivitatea ϵ : 5,5...12, tangenta unghiului de pierderi în dielectric tg δ : 2...3,8% la 50 MHz, ce realizează o bună adaptare de impedanță electromagnetică cu spațiul liber în domeniul 2...4 Ghz.

(51) Int.Cl.

G01K 3/04 (2006.01);

H01L 23/12 (2006.01);

H01L 41/193 (2006.01)

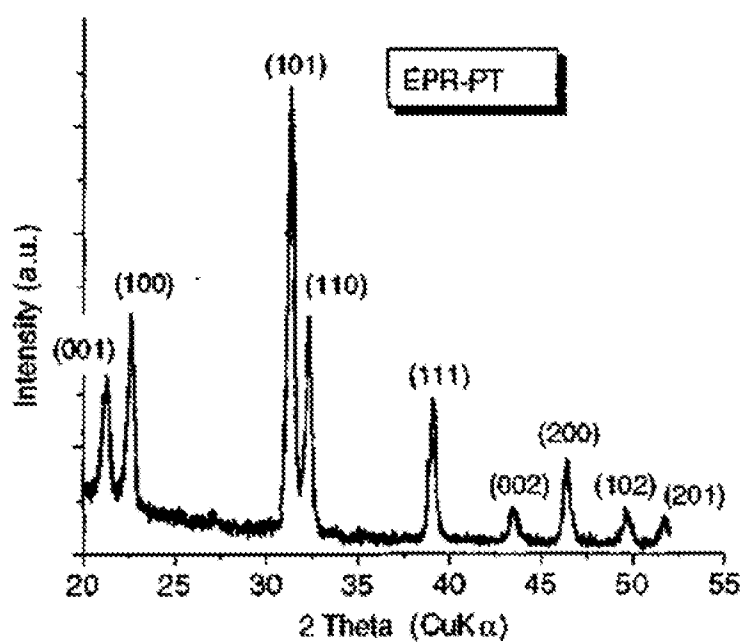


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01K 3/04 (2006.01);

H01L 23/12 (2006.01);

H01L 41/193 (2006.01)

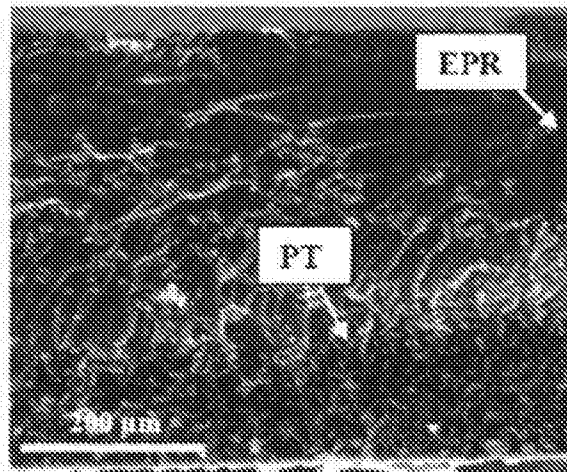


Fig. 2

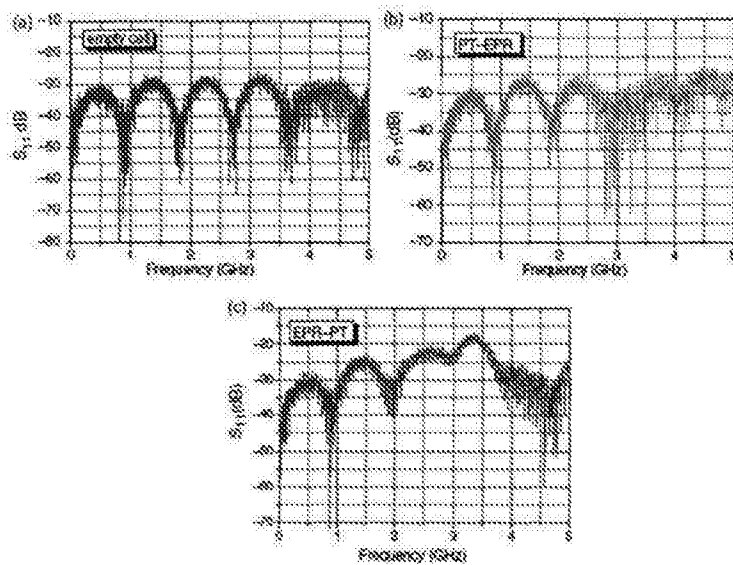


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 177/2018