



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00855

(22) Data de depozit: 18.11.2013

(41) Data publicării cererii:
30.07.2015 BOPI nr. 7/2015

(71) Solicitant:
• 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 VASILICĂ, 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

(54) COMPOZITE FEROELECTRIC-RĂȘINĂ EPOXIDICĂ CU
GRADIENT COMPOZIȚIONAL PENTRU ADAPTARE DE
IMPEDANȚĂ ÎN DOMENIUL 2-4 GHZ

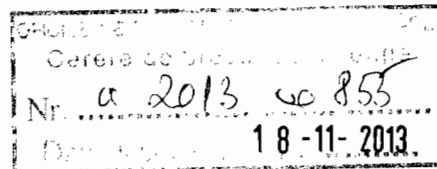
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite feroelectric-rășină epoxidică cu gradient compozițional pentru adaptarea de impedanțe în domeniul 2...4 GHz. Procedeu conform invenției constă în depunerea gravitațională a unor suspensii de $PbTiO_3$ într-o rășină epoxidică, din care rezultă compozite sub

formă de filme groase sau pastile cu 2,5...20% $PbTiO_3$ -rășină cu permitivități în domeniul 5...12 și pierderi sub 5% peste 500 kHz.

Revendicări: 2
Figuri: 3



**Titlul Invenției:****Compozite feroelectric-rasina epoxidica cu gradient compositional pentru adaptare de impedanta in domeniul 2 - 4 GHz**

Autori: Liliana Mitoseriu, Vasilica Pascariu, Cristina Elena Ciomaga

Facultatea de Fizica, Univ. „Al. I. Cuza” din Iasi, Bv. Carol I no. 11, Iasi 700506, Romania

Descriere:

Inventia se refera la dezvoltarea unei metode de turnarea gravitacionala pentru prepararea compozitelor de PbTiO_3 -rasina epoxidica cu gradient compositional de-a lungul unei directii (de-a lungul grosimii stratului, pe axa Oz) si aplicarea acestor materiale pentru adaptarea de impedante in microunde (2-4 GHz).

Realizarea de compozite formate din matrice polimerica si material multifunctional (feroelectric, feromagnetic, semiconductor, multiferoic, etc.) este o strategie pentru a combina avantajele polimerului (care este de regula bun izolator electric si termic, caracterizat prin tensiuni mari de strapungere, are caracter dielectric liniar si permitivitati relative de 2-5 si flexibilitate) cu proprietatile multifunctionale ale materialelor active (nanopulberi oxidice). Utilizarea nanopulberilor oxidice perovskitice (PbTiO_3 , PbZrTiO_3 , BaTiO_3) care au permitivitati mari, proprietati feroelectrice (comutare, histerezis al polarizatiei $P(E)$ si tunabilitate $\epsilon(E)$), precum si proprietati piezo si piroelectrice ca materiale active de umplere in matrici polimerice pot indeplini conditii de multifunctionalitate pentru aplicatii specifice, precum materiale flexibile cu permitivitati mari pentru electronica flexibila, supercapacitori sau pentru stocare de energie, elemente tunabile cu permitivitati de cateva sute si tunabilitate ridicata pentru aplicatii in microunde, ecranare electromagnetica, etc. [1-5].

Titanatul de plumb PbTiO_3 este un piezo/feroelectric cu structura de perovskit caracterizat printr-o distorsiune tetragonala, permitivitate si polarizatie spontana foarte mari la temperatura camerei, insa este imposibil de exploatat in aplicatii in stare de ceramica datorita sinterabilitatii reduse. Ca atare, PbTiO_3 sau solutii solide ale acestuia au fost propuse in structuri compozite cu matrice polimerica, in vederea unor aplicatii pentru elemente piro si piezoelectrice [6-10]. Materialele cu gradient

functional (FGM: functional graded materials) reprezinta o noua clasa de materiale in care o anumita proprietate variaza in mod continuu in volum, pe o suprafata sau pe o directie data, ca urmare a unei variatii compositionale [11-14]. Tinand cont de caracteristicile si potentialul $PbTiO_3$ sau al altor pulberi feroelectrice cu permitivitate mare care pot fi inglobate in material polimer, au fost efectuate calcule prin metoda elementului finit [15] si au fost preparate structuri compozite cu gradient compositionale pe baza de $PbTiO_3$ si PZT inglobate in rasina epoxidica [15,16]. Dintre acestea, metoda de preparare si compozitiile au fost optimizate pentru a obtine o adaptare de impedanta in vederea utilizarii compozitelor pentru suporturi de antene microstrip in domeniul microundelor (GHz).

Compozitele au fost preparate prin metoda depunerii gravitationale a suspensiilor de $PbTiO_3$ in rasina epoxidica (EPR Epofix termoset amestecat cu intaritor Epofix, produs de Struers – Ensuring Certainty, Denmark). Titanatul de plumb a fost preparat prin reactie in stare solida folosind nanopulberi oxidice (PbO - Fluka, TiO_2 - Merck). Punitatea fazei a fost confirmata prin difractogramele de radiatii X (Fig. 1), iar gradientul compositional obtinut prin metoda de turnare-separare gravitationala a fost confirmat prin analiza microstructurala cu microscop electronic cu baleiaj SEM (Fig. 2).

Datele dielectrice indica valori ale permitivitatii in domeniul (5-12) si pierderi sub 5% peste 500kHz pentru toate compozitiile ($PbTiO_3$ intre 2.5%-20%), iar compozitia cu 5% $PbTiO_3$ prezinta proprietati dielectrice optime (la 10kHz: $\epsilon_{mediu} = 6.8$, $tg\delta = 0.9\%$, iar la 50MHz: $\epsilon_{mediu} = 5.6$, $tg\delta = 2\%$ dar si in frecvente inalte (10^7 - 10^9) Hz pentru a fi utilizat in adaptarea de impedanta in microunde. Pentru a evidenta influenta gradientului compositional asupra proprietatilor in GHz, au fost determinate pierderile de retur intr-un analizor vectorial VNA cu cablu coaxial de 7/3 mm terminata cu o sarcina de 50Ω (impedanta spatiului liber), atunci cand esantionul este amplasat cu suprafata cu permitivitate mica/respectiv mare inspre analizor. Dependenta coeficientului de reflexie totala S_{11} in functie de frecventa indica faptul ca filmul compozit 5% $PbTiO_3$ -EPR (Fig. 3) actioneaza ca o adaptare naturala de impedanta cu spatiul liber, datorita gradientului compositional care creaza un gradient al permitivitatii de-a lungul grosimii acestuia. In concluzie, a fost realizat prin turnare gravitationala un material compozit cu gradient compositional in care variatia continua a permitivitatii permite realizarea unei bune adaptari de impedanta cu spatiul liber in domeniul 2-4 GHz.

Acknowledgement: Acest brevet a fost realizat in cadrul centrului de cercetare RAMTECH (162/15.06.2010 of POS CCE-A2-O2.1.2).

Bibliografie

[1] 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)
- [2] J. Robertson and D.A. Hall, Nonlinear dielectric properties of particulate barium titanate-polymer composites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 115407 (2008)
- [3] 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)
- [4] 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)
- [5] 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)
- [6] V.F. Janas, A. Safari, Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing, *J. Amer. Ceram. Soc.* 78, 2945 (1995)
- [7] 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)
- [8] C.R. Bowen, V.Yu. Topolov, Piezoelectric sensitivity of PbTiO₃-based ceramic/polymer composites with 0–3 and 3–3 connectivity, *Acta Mater.* 51, 4965 (2003)
- [9] S.V. Glushanin, V.Yu. Topolov, A.V. Krivoruchko, Features of piezoelectric properties of 0–3 PbTiO₃-type ceramic/polymer composites, *Mater. Chem. Physics* 97, 357 (2006)
- [10] A. Chandra, A. Best, W.H. Meyer, G. Wegner, P-V-T measurements on PMMA: PbTiO₃ polymer-ceramic composites with tunable thermal expansion, *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 2663 (2010)
- [11] 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)
- [12] 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)
- [13] W.M. Rubio, E.C.N. Silva, F. Buiochi, Manufacturing of PZT-nickel functionally graded piezoelectric ceramics, *AIP Conference Proceedings* 1433, 667 (2012)
- [14] 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
- [15] V. Pascariu, L. Padurariu, O. Avadanei, L. Mitoseriu, Dielectric properties of PZT–epoxy composite thick films, *J. Alloys & Compds.* 574, 591 (2013)

[16] V. Pascariu, O. Avadanei, P. Gasner, I. Stoica, A.P. Reverberi, L. Mitoseriu, Preparation and characterization of PbTiO₃-epoxy resin compositionally graded thick films, Phase Trans. 86, 715 (2013).

Compozite feroelectric-rasina epoxidica cu gradient compozitional pentru adaptare de impedanta in domeniul 2 - 4 GHz

Autori: Liliana Mitoseriu, Vasilica Pascariu, Cristina Elena Ciomaga

Facultatea de Fizica, Univ. „Al. I. Cuza” din Iasi, Bv. Carol I no. 11, Iasi 700506, Romania

Revendicări:

1. Metodă originala de preparare prin depunere gravitacionala, ce implică optimizarea parametrilor de procesare în vederea obținerii unor compozite formate din pulberi feroelectrice de PbTiO_3 inglobate in rasina epoxidica, cu gradient compozitional si functional. Pulberea feroelectrică oxidica a fost dispersata in solutii amestec de rasina epoxidica-intaritor la temperatura camerei, in diferite concentratii. Printr-o metoda de turnare gravitacionala s-au realizat esantioane cu porozitate redusa, omogenitate planara si cu gradient compozitional de-a lungul grosimii esantioanelor. Gradientul compozitional a fost confirmat prin microscopie electronica cu baleiaj. Au fost elaborate doua tipuri de structuri: filme groase si structuri masive (pastile).
2. Gasirea unui optim al gradientului compozitional (esantioanele cu 5% PbTiO_3) de-a lungul grosimii filmelor groase de PbTiO_3 -rasina epoxidica care asigura proprietati dielectrice superioare (ϵ in domeniul 5.5-12 si $\text{tg}\delta$ in domeniul 2-3.8% la 50MHz). Datorita variatiei continue a permitivitatii de-a lungul grosimii stratului, materialul compozit realizeaza o buna adaptare de impedanta cu spatiul liber in domeniul 2-4 GHz (care se manifesta prin pierderi mici datorate reflexiilor pe suprafete) si prezinta aplicabilitate in dispozitive cu microunde.

FIGURI

Compozite feroelectric-rasina epoxidica cu gradient compozitional pentru adaptare de impedanta in domeniul 2 - 4 GHz

Autori: Liliana Mitoseriu, Vasilica Pascariu, Cristina Elena Ciomaga

Facultatea de Fizica, Univ. „Al. I. Cuza” din Iasi, Bv. Carol I no. 11, Iasi 700506, Romania

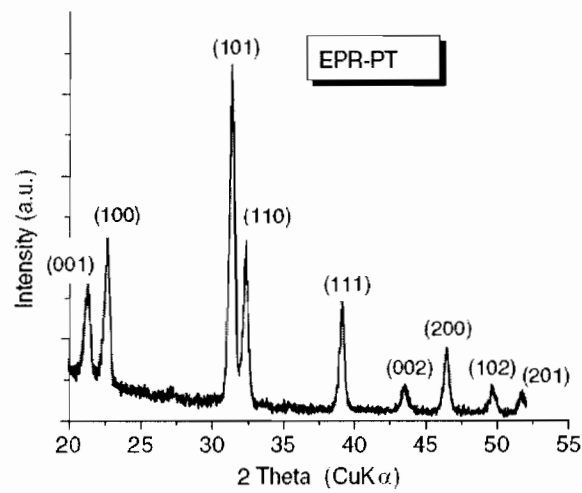


Fig. 1 Difractograma compozitului PbTiO₃-rasina epoxidica (EPR-PT).

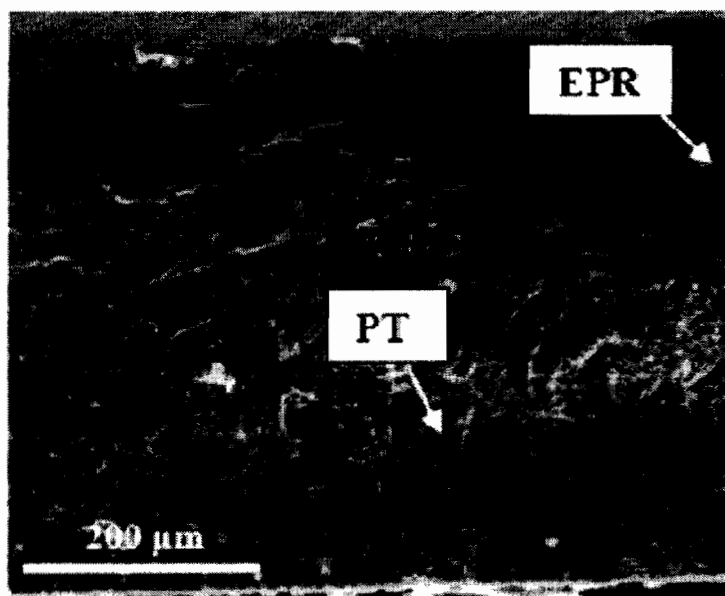


Fig. 2 Micrografii SEM in fractura care indica obtinerea gradientului compozitional (5% PbTiO₃-EPR).

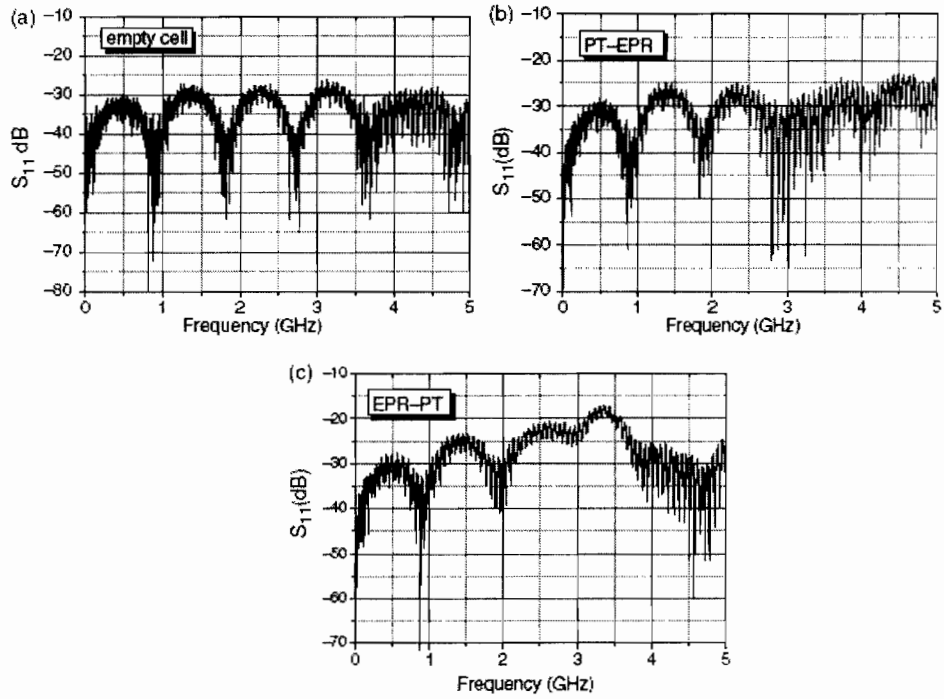


Fig. 3. Dependenta coeficientului de reflexie totala S_{11} in functie de frecventa pentru compozitul 5%PbTiO₃-EPR: (a) celula goala, (b) compozit plasat cu interfata cu permitivitate mica inspre analizor, (c) compozit plasat cu interfata cu permitivitate mare inspre analizor.