

## Comportamiento dieléctrico de compuestos epoxi/aluminio/BaTiO<sub>3</sub>

L. RAMAJO\*, M. M. REBORDO, M. S. CASTRO

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)  
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata)

Con el objetivo de mejorar el comportamiento dieléctrico de los compuestos epoxi/BaTiO<sub>3</sub>, en este trabajo se estudió la influencia de partículas metálicas de aluminio (Al), con forma de escamas y tamaño micrométrico, sobre las propiedades dieléctricas de sistemas epoxi / BaTiO<sub>3</sub>. El material compuesto fue obtenido por la técnica de inmersión o "dipping". La mezcla de los componentes fue llevado a cabo en mezclador ultrasónica y la deposición se realizó sobre sustratos de vidrio. Los materiales obtenidos presentaron buenas propiedades dieléctricas a temperatura ambiente, sin alcanzar el límite de percolación, y los fenómenos de relajación fueron generados por los dominios de la resina. Los valores obtenidos fueron comparados con los reportados en la bibliografía para sistemas similares.

*Palabras claves: Materiales compuestos, propiedades dieléctricas.*

### Dielectric behaviour of epoxy/aluminium/BaTiO<sub>3</sub> composites

In order to improve the dielectric behaviour of epoxy/BaTiO<sub>3</sub>, in this work the influence of micrometric aluminum metal flakes (Al), on the dielectric properties of epoxy / BaTiO<sub>3</sub> composites was studied. Epoxy resin, Al and BaTiO<sub>3</sub> were mixed using an ultrasonic mixer and composites were deposited onto glass substrates by dipping technique. Obtained materials presented good dielectric properties at room temperature, and relaxation process appeared due to the resin behaviour. Obtained results were compared with those reported in literature for similar systems.

*Keywords: Composites materials, dielectric properties.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos epoxi-BaTiO<sub>3</sub> se han convertido en materiales muy interesantes para ser empleados en la elaboración de condensadores integrados (CI) (1-4), dado que combinan la procesabilidad de las resinas epoxi con las propiedades dieléctricas del titanato de bario. No obstante, pese a la elevada constante dieléctrica del cerámico (5), la baja permitividad de la resina impide la fabricación de dispositivos con constantes dieléctricas superiores a  $60\epsilon_0$  (6-10).

Para solucionar este problema, se han comenzado a investigar sistemas híbridos que incorporan partículas metálicas de forma esférica y tamaño nanométrico al material compuesto con el objetivo de incrementar su permitividad (9). Básicamente, un compuesto con cargas metálicas puede suponerse como un sistema con un número infinito de pequeños condensadores, que se forman entre

las partículas metálicas y el material aislante. Esto puede resultar en un condensador con excelentes características, aunque limitado por la fracción en volumen de partículas.

La incorporación de grandes cantidades de relleno provoca efectos de percolación e impide conformar buenos materiales dieléctricos (9). Dicho fenómeno se mitiga añadiendo al sistema menor cantidad de relleno metálico junto con un tercer componente aislante o dieléctrico, que interactúa con las partículas metálicas evitando su percolación e incrementando la permitividad relativa de la matriz al conformar un compuesto.

El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia de incorporar partículas metálicas de aluminio, con forma de escamas y tamaño micrométrico, sobre las propiedades dieléctricas de compuestos preparados a partir de la dispersión de partículas de aluminio y BaTiO<sub>3</sub> en una

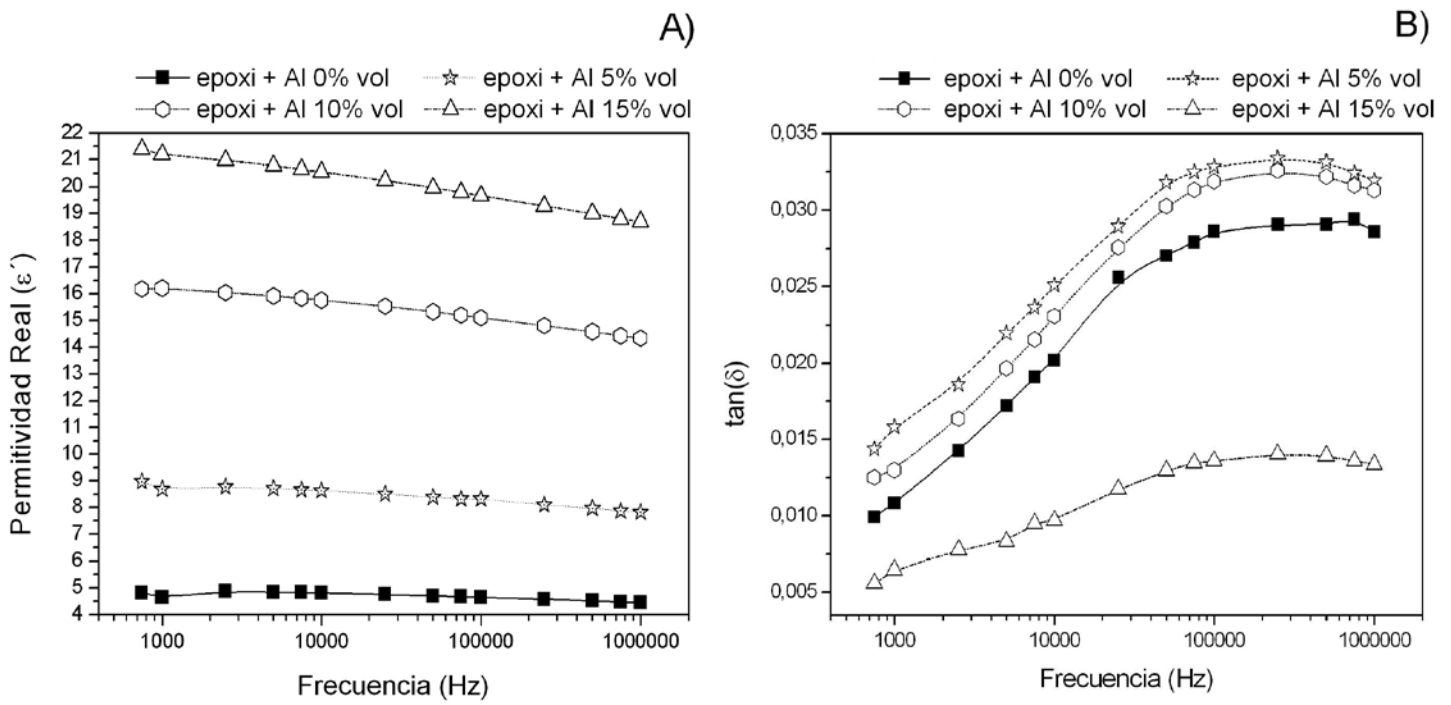


Figura 1. Permittividad real (A) y tangente de pérdidas (B) en función de la frecuencia para diferentes porcentajes de partículas metálicas (a 30°C).

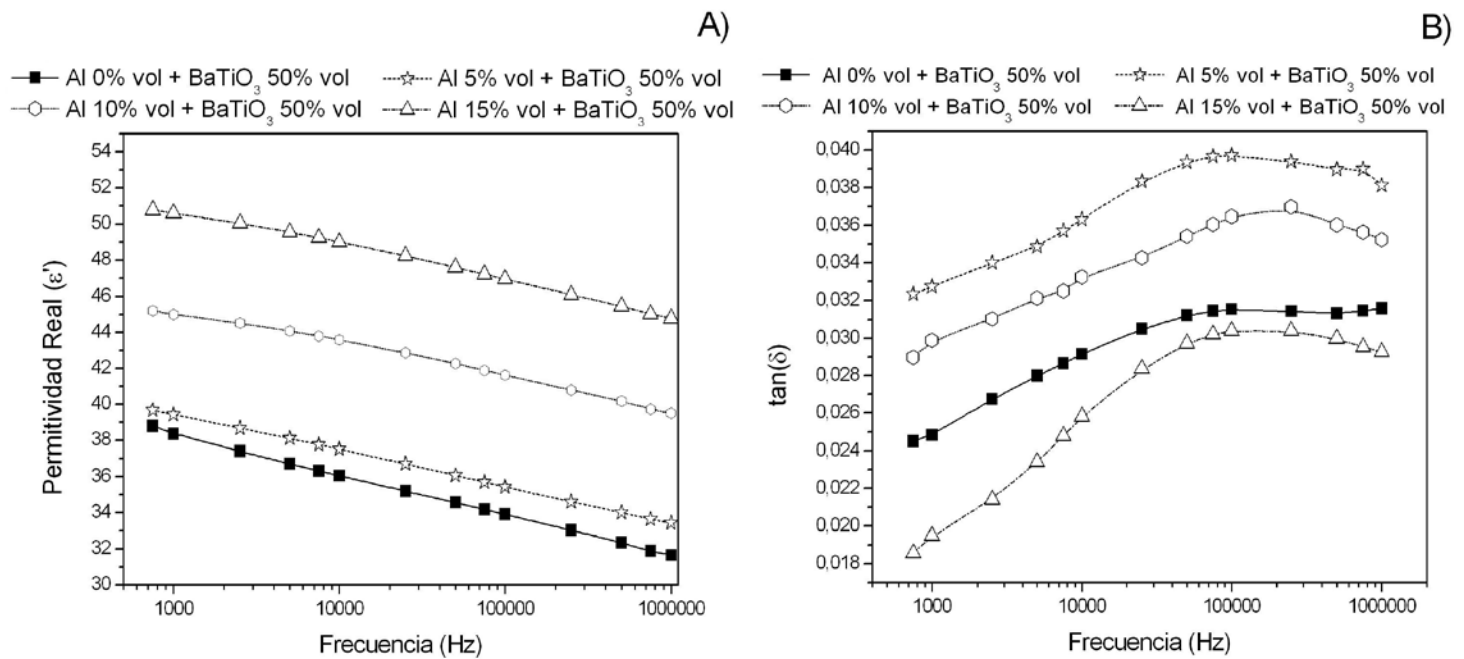


Figura 2. Permittividad real (A) y tangente de pérdidas (B) en función de la frecuencia para compuestos con 50% vol de BaTiO<sub>3</sub> y diferentes porcentajes de partículas de aluminio (a 30°C).

matriz epoxi sin alcanzar el límite de percolación. Los resultados obtenidos serán comparados con un sistema similar, estudiado por otros investigadores.

**2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Todos los componentes fueron de origen comercial, el aluminio fue provisto por Aldrich (99,9%; D<sub>max</sub> 44 μm; Área B.E.T. 6,3614 m<sup>2</sup>/g), el BaTiO<sub>3</sub> por TAM ceramics, la resina D.E.R. 325 y el agente de curado D.E.H. 24 por Dow Chemical. Para facilitar el proceso de mezclado la resina se diluyó con 75% p/p de tetrahidrofurano (THF – Dorwin).

A fin de mejorar el comportamiento dieléctrico, el titanato de bario fue dopado con la adición de 0,60% mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fluka A.G.) de grado analítico. Las materias primas fueron mezcladas en isopropanol mediante agitación a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el alcohol en estufa a 65°C hasta lograr peso constante del volumen de mezcla. Posteriormente, el polvo fue tratado térmicamente a 1350°C durante 3 horas, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/minuto. El material resultante fue molido en un molino planetario con bolas de circonia (Fritsch, Pulverisette 7) durante 1:30 horas, a fin de modificar la granulometría de partículas introducidas en los compuestos. El tamaño de partículas luego de la molienda fue 0,65μm; 1,4μm y 2,6μm para diámetros de partículas correspondientes a 20, 50 y 80% vol de la distribución (D20, D50 y D80, respectivamente).

El material compuesto fue obtenido mezclando las diferentes partículas con la matriz epoxi junto al agente de curado a diferentes porcentajes (0 a 15% vol. de Al y 50% vol. de BaTiO<sub>3</sub>), empleando un mezclador ultrasónico (Sonics vibra-cell). Por otra parte, el material compuesto fue procesado por *dipping* y posterior curado a 100°C durante 2 horas.

La caracterización microestructural de las muestras se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio JEOL 6460LV. El análisis dieléctrico fue llevado a cabo mediante la utilización de un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el intervalo de frecuencias de 20Hz a 1MHz y en el intervalo de temperaturas de 20 a 120°C.

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**3.1 Comportamiento dieléctrico**

En la figura 1 se aprecian los valores de permitividad real y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para compuestos con fracciones en volumen de aluminio (0 a 15%) y sin BaTiO<sub>3</sub>. Cabe destacar que estos resultados fueron reportados con anterioridad por Ramajo y colaboradores (11) y se exponen en este trabajo sólo a fin de mejorar la calidad del análisis.

En la figura se observa que tanto la permitividad real como la tangente de pérdidas fueron influenciadas por el contenido de partículas y la frecuencia. Los compuestos con mayor contenido de carga registraron los valores más altos de constante dieléctrica. Dicho comportamiento no se verificó en los valores de tangente de pérdida, dado que los sistemas con 15% vol de aluminio presentaron los valores más bajos. En este último caso, el aumento de la constante dieléctrica generado por el incremento del contenido de cargas metálicas, no produjo un aumento significativo de la permitividad imaginaria (ε''). Ello sugiere que tales sistemas se encuentran por debajo del límite de percolación y por lo tanto al incrementar la permitividad real y mantener constante la permitividad imaginaria (ε'') los valores de tangente de pérdidas registraron índices más bajos.

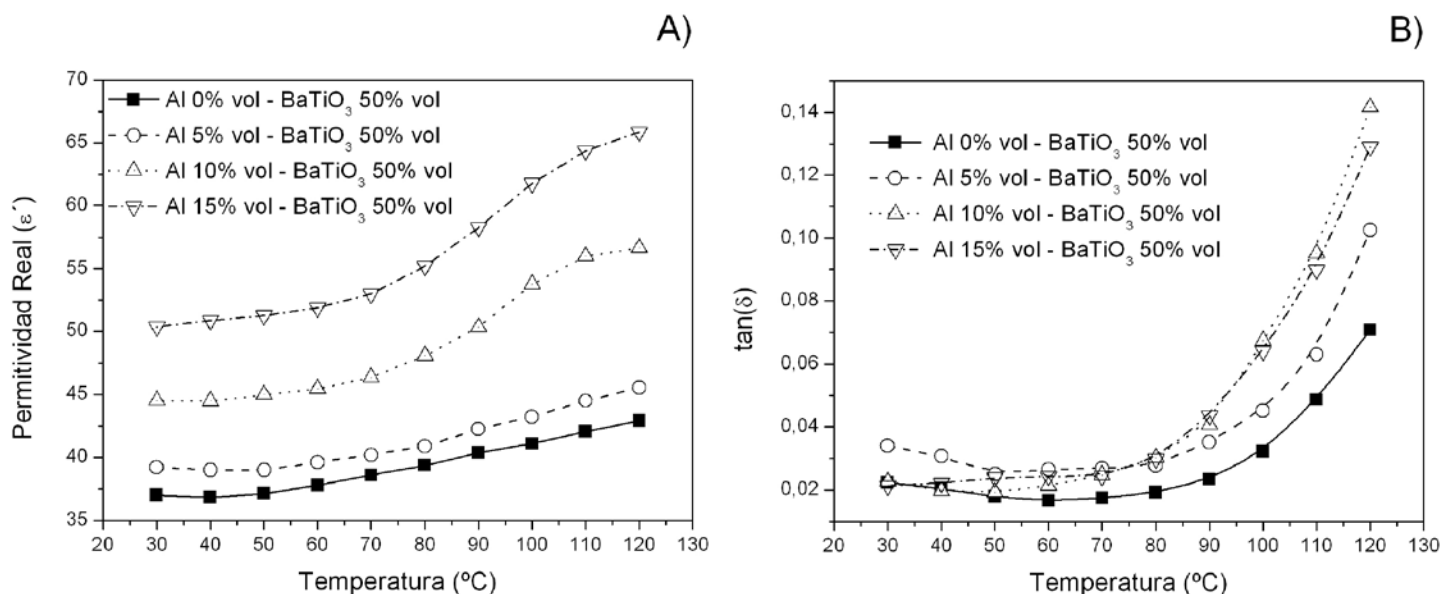


Figura 3. Permittividad real (A) y tangente de pérdidas (B) en función de la temperatura para compuestos con 50%vol de BaTiO<sub>3</sub> y diferentes porcentajes de partículas de aluminio (a 2500Hz).

En lo que respecta al comportamiento con la frecuencia, se puede observar que la permitividad real decrece con la frecuencia, mientras la tangente de pérdidas aumenta hasta alcanzar un máximo, luego del cual el efecto se revierte levemente. Lo que puede atribuirse a procesos de relajación tipo Debye (9-11).

En la Figura 2 se aprecian los valores de permitividad real y tangente de pérdidas en función de la frecuencia a 30°C para compuestos con fracciones en volumen de 0 a 15% vol de aluminio y 50% vol de BaTiO<sub>3</sub>. A medida que se incrementa el contenido de aluminio aumenta la permitividad real hasta alcanzar valores tan altos como 51ε<sub>0</sub> a 1000Hz, en contraste con valores de 39ε<sub>0</sub> registrados sin presencia de aluminio. Por otra parte, en la Figura 2B se puede observar que la presencia de partículas metálicas no afecta sensiblemente el factor de pérdidas dieléctricas. En general, el comportamiento con la frecuencia y el contenido de cargas fue similar al observado en compuestos epoxi/Al, aunque registran valores más altos de tangente de pérdidas.

Finalmente, en la Figura 3, se observa la influencia de la temperatura sobre los valores de permitividad real y tangente de pérdidas. La permitividad real crece ligeramente con la temperatura, mientras que la tangente de pérdidas aumenta abruptamente, a partir de los 80°C, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas cerca de la T<sub>g</sub> asociada con la relajación-α (12-13). Debido a que el material cerámico (BaTiO<sub>3</sub> dopado con 0.6%Nb) presenta una transición de fase difusa y a que sistemas epoxi sin la incorporación de partículas presentaron un comportamiento similar de

la constante dieléctrica con la temperatura (14), se puede suponer que los incrementos de las pérdidas del compuesto (epoxi/BaTiO<sub>3</sub>/Al) corresponden principalmente a efectos de la resina (T<sub>g</sub> de la resina 80°C).

Los sistemas con mayor contenido de partículas de aluminio presentan una mayor influencia de la temperatura, probablemente debido al incremento de la conductividad de las partículas metálicas. Es importante destacar, que estos sistemas mantienen sus propiedades dieléctricas relativamente estables con la temperatura hasta alcanzar la T<sub>g</sub>, lo cual implica que pueden ser empleados en un amplio intervalo de temperaturas.

### 3.2 Conductividad ac

La conductividad ac ( $\sigma_{ac} = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon''$ ) de los materiales compuestos depende directamente de la temperatura y la frecuencia. Esto se puede apreciar en la Figura 4, donde a baja frecuencia la influencia de la conducción dc (corriente continua) es muy importante y la dependencia con la frecuencia puede ser expresada a través de una ley de la potencia del tipo  $\sigma_{ac} \sim \omega^s$  ( $0 \leq s \leq 1$ ) (10). A temperatura constante, la conductividad ac puede expresarse como  $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^s$ , donde  $\sigma_{dc}$  es el valor límite ( $\omega \rightarrow 0$ ) de  $\sigma_{ac}$ . A y s son parámetros dependientes de la temperatura y el contenido de relleno.

En estos sistemas la conductividad es más alta en las muestras con mayor contenido de carga, lo que sugiere que el aluminio favorece la transferencia de cargas eléctricas en la interfase. Al mismo tiempo, los sistemas con mayores

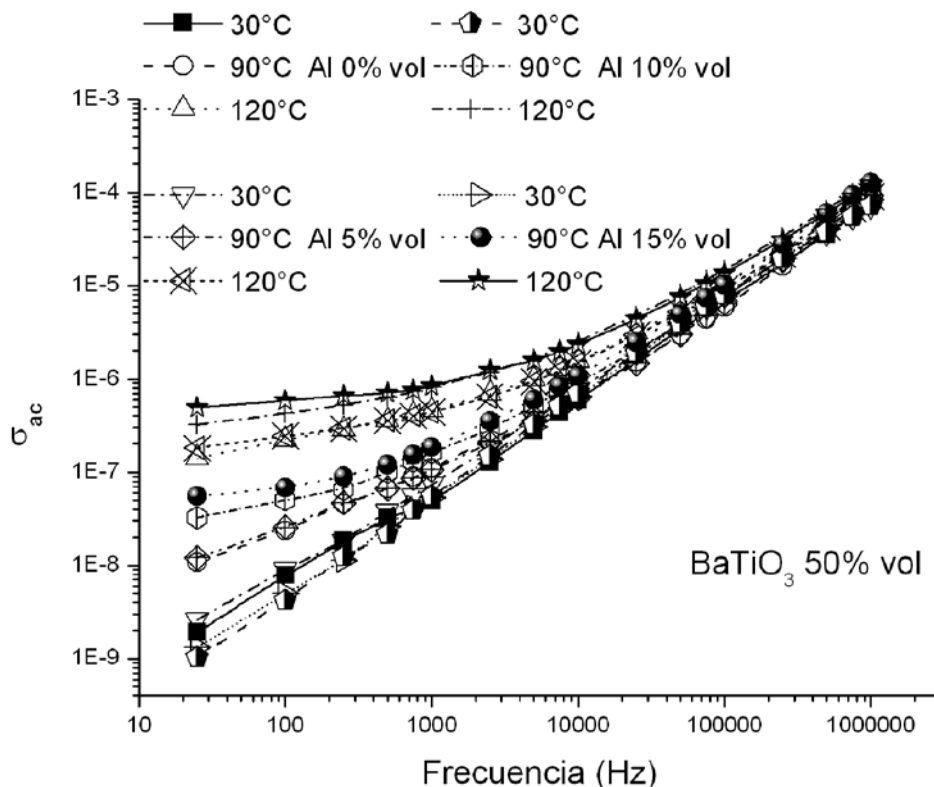


Figura 4. Conductividad ac ( $\sigma_{ac}$ ) en función de la frecuencia en compuestos con 0 a 15% vol de Aluminio y 50% vol de BaTiO<sub>3</sub> a 30, 90 y 120°C. ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m y  $\omega = 2\pi f$ ).

concentraciones de metal presentan conductividades levemente superiores a la de compuestos conformados sin cargas metálicas.

Los valores de conductividad se alternan por casi cuatro órdenes de magnitud con la temperatura, indicando la existencia de procesos activados térmicamente. Así, a bajas frecuencias el fenómeno es más notorio, debido a la acción del movimiento de las moléculas cerca de la  $T_g$ . Dicho comportamiento es similar al observado en los sistemas epoxi/BaTiO<sub>3</sub> debido a que es una consecuencia del incremento de movilidad de las cadenas poliméricas (3).

### 3.3 Microestructura

A fin de obtener información sobre la microestructura de los compuestos se realizaron micrografías de las muestras con concentración de aluminio de 10 y 15%vol (Figura 5A y B, respectivamente) en compuestos con 50%vol de BaTiO<sub>3</sub>. A partir del corte transversal de las mismas, se visualizan áreas sin relleno y pequeños rastros de microporosidad en los sistemas con mayor porcentaje de aluminio. En estos sistemas, la distribución de partículas no es homogénea y aparecen algunas aglomeraciones. Las partículas de aluminio se pueden diferenciar de las de BaTiO<sub>3</sub> por su forma achatada y su mayor tamaño.

Originalmente se supuso que la forma achatada de las partículas metálicas favorecería la formación de una serie eficiente de condensadores distribuidos sobre la matriz, incrementando de esa forma las propiedades dieléctricas hasta alcanzar valores de permitividad de 100 a 200 $\epsilon_0$ . No obstante, la incorporación de este tipo de partículas sólo modificó levemente la permitividad, a diferencia de los resultados obtenidos por Shri Prakash y colaboradores (9). Estos autores lograron preparar materiales híbridos Al/CCTO/epoxi con permitividades superiores a los 200 $\epsilon_0$  en un amplio intervalo de frecuencias, utilizando solamente un 15% vol de Al y 35% en vol de CCTO (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). Cabe destacar que en el citado trabajo se utilizan nanopartículas de aluminio ( $D_{50} < 100\text{nm}$ ) las cuales incrementaron la relación área volumen de la carga y que el CCTO puede alcanzar valores de constante dieléctrica del orden de 10<sup>5</sup> $\epsilon_0$ .

## 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede enunciar lo siguiente:

- Los resultados experimentales demuestran que la incorporación de bajas concentraciones de partículas metálicas permite incrementar la permitividad, sin aumentos importantes en las pérdidas dieléctricas.
- A altas temperaturas fueron notorios los aumentos en los valores de tangente de pérdidas por efectos de relajación de los dominios de la matriz.
- Las pérdidas dieléctricas pueden ser consideradas como la suma de las pérdidas debidas a los procesos de relajación tipo Debye y el incremento de la conductividad de los compuestos. A altas frecuencias, las pérdidas debidas a la polarización interfacial son despreciables y el comportamiento dieléctrico de los compuestos es gobernado por las pérdidas dieléctricas de la resina.
- Pequeñas cantidades de aluminio pueden ser empleadas para incrementar las propiedades dieléctricas de este tipo de materiales compuestos. No obstante, las propiedades finales del material dependerán de la cantidad, tamaño y forma de dichas partículas. En este sentido, a diferencia de los resultados reportados para otros sistemas, por Shri Prakash y colaboradores (9), no fue posible obtener sistemas con permitividades superiores a 100 $\epsilon_0$ .

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Se agradece la donación de material por parte de Dow Chemical gracias a las gestiones de Ariadna Spinelli y Alfredo Fahnle.

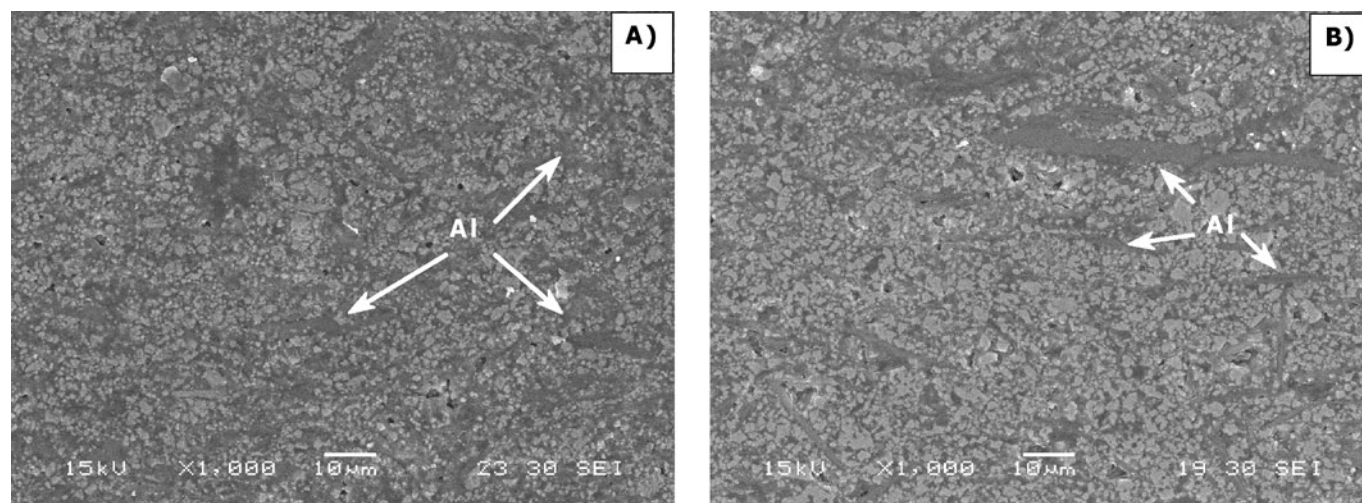


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de compuestos con 50% vol de BaTiO<sub>3</sub> y (A) 10% vol y (B) 15% vol de Aluminio. Barra 10 $\mu\text{m}$ .

## REFERENCIAS

1. K-C Cheng, C-M Lin, S-F Wang, S-T Lin, C-F Yang. «Dielectric properties of epoxy resin-barium titanate composites at high frequency». *Materials Letters* **61** [3] 757-760 (2007).
2. M. Jacksom, M. Pecht, S. Bok Lee, P. Sandborn. «Integral, Embedded, and Buried Passive Technologies». *www.calce.umd.edu* (2004).
3. L. Ramajo, M.M. Reborredo M.M., M.S. Castro. «Characterisation of epoxy/BaTiO<sub>3</sub> composite processed by dipping for integral capacitor films (ICF)». *Journal of Materials Science*, **42** [10] 3685-3691 (2007).
4. Z-M Dang, Y-F Yu, H-P Xu, J. Bai. «Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO<sub>3</sub>/epoxy resin composites». *Composites Science and Technology* **68** [1] 171-177 (2008).
5. M. Ramajo, E. Brzozowski, M.S. Castro, "Estudio del mecanismo de compensación de BaTiO<sub>3</sub> dopado con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, **43**, 3, 691-694 (2004).
6. H-L Chen, P. Yu, D-Q Xiao. «Research on preparation of BaTiO<sub>3</sub>/epoxy dielectric composites». *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, **39** [3] 367-370 (2008).
7. T. Hu, J. Juuti, H. Jantunen, T. Vilkmán. «Dielectric properties of BST/polymer composite». *Journal of the European Ceramic Society*, **27** [13-15] 3997-4001 (2007).
8. L. Ramajo, D. Santiago, D. Ramajo, M. Reborredo, M. Castro. «Computational approach of dielectric permittivities in BaTiO<sub>3</sub>-epoxy composites». *Journal of Composite Materials*, **42** [19] 2027-2037 (2008).
9. B. Shri Prakash, K.B.R. Varma. «Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites». *Composites Science and Technology* **67** [17] 2363-2368 (2007).
10. G. Tsangaris, G. Psarras. «The dielectric response of a polymeric three-component composite». *Journal of Materials Science*, **34** [9] 2151-2157 (1999).
11. L. Ramajo, M.M. Reborredo, M.S. Castro. «Fenómenos de relajación interfacial en compuestos epoxi/aluminio». *Revista Matéria*, **13** [2] 405 - 411 (2008).
12. G.C. Psarras. «Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites». *Composites Part A*, **37** [10] 1545-1553, 2006.
13. H Lee, K. Nevill. «Handbook of Epoxy Resin». McGraw-Hill, New York, 1967.
14. L. Ramajo, M.M. Reborredo, M.S. Castro «Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy with BaTiO<sub>3</sub> particles» *Composites Part A* **36** [9] 1267-1274, 2005.

Recibido: 10/10/2008

Aceptado: 24/03/2009

