



No. 13-252711-00009-0000

Fecha: 2015-07-02 16:59:06 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve 379 FASENACIONALII
Act 523 RESPUESTA Folios: 29

Carlos R. Olarte
Juan G. Moure

Alexander Agudelo
Carlos A. Parra
Juan F. Acosta
Mónica Guevara
Andrés Alvarado
María C. Calderón
Mauricio Ávila
Gina Cáceres
Isabella Herrera
Zaava Ravid
Alejandro Moure
Miguel F. Porras
Camila Vásquez
Catalina Amaya
Laura M. Escobar
Lorena Andrade
Sergio Arboleda
Catalina Jiménez
Daniela González
Maritza Sierra
Gina A. Arias
Guillermo Parra
Erika Jhisset Suárez
Liliana Galindo

Medellín

Maria C. Múnera
Eddie Manotas
Adrián Santamaría
Camilo A. Bernal
Daniela Lopera

Barranquilla

Gina De Echeona
José J. Dangond

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

Re: Expediente N°. 13-252.711

Solicitud de Patente de Invención titulada: "ARTÍCULO, DOCUMENTO O ELEMENTO DE SEGURIDAD Y MÉTODO PARA DETERMINAR LA AUTENTICIDAD DE LOS MISMOS"

Solicitante: FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE-REAL CASA DE LA MONEDA y CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS, C.S.I.C.

Nuestra Ref.: P2013/000177

RESPUESTA AL OFICIO No. 1766, NOTIFICADO POR FIJACIÓN EN LISTA No. 008

DE FECHA 24 DE FEBRERO DE 2015

(SEGUNDO EXAMEN DE FONDO)

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá, identificado tal como aparece al pie de mi firma, en mi carácter de apoderado de la sociedad solicitante, me permito manifestar lo siguiente ante el auto emanado por ese Despacho, dentro del plazo legal de prórroga previsto en el artículo 45 de la Decisión 486, en los siguientes términos:

1. En primer lugar, con el ánimo de brindar mayor claridad a la materia reivindicada, me permito presentar un **Capítulo Reivindicatorio Modificado**, que reemplaza en su totalidad el Capítulo Reivindicatorio presentado al momento de radicar la respuesta al primer examen de fondo. Así entonces, el Capítulo Reivindicatorio Modificado adjunto contiene los siguientes cambios:

- se elimina la expresión "en una proporción entre 1:1 y 20:1 en peso" de las Reivindicaciones 1 y 2;
- en las Reivindicaciones 10 y 13 se ha trasladado del preámbulo a la parte caracterizadora, la siguiente expresión: "que comprende una composición que

comprende una combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 μ m, y donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen propiedades de adsorción de ondas de RF según están descritos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 76”;

Valga anotar que las modificaciones efectuadas al Capítulo Reivindicatorio cumplen a cabalidad con lo estipulado en el Artículo 34 de la Decisión 486, ya que éstas de ninguna manera implican una ampliación de la protección correspondiente a la divulgación contenida en la solicitud inicial. Por el contrario, éstas corresponden a una drástica limitación de la materia reivindicada.

2. a- La Examinadora objeta la claridad de las reivindicaciones de la siguiente manera:

i) Las reivindicaciones 1 y 2 divulgan una composición que incluye “...una proporción entre 1:1 y 20:1 en peso...”, lo no se podría aplicar al caso pues la composición comprendería más de dos tipos de partículas, por lo que no es claro.

ii) Las reivindicaciones 1 a 4, 10, mencionan términos imprecisos y/o relativos como: “dos o más”, “al menos”, “uno o más”, ya que dichos términos no permiten establecer un intervalo puntual para cada una de las características técnicas, no siendo estas precisas y por lo tanto no claras.

iii) La Examinadora objeta las reivindicaciones 1 a 6 por considerar que los siguientes términos son imprecisos por ser de carácter general:

- “*materiales óxidos inorgánicos*” en las reivindicaciones 1, 2, 5 y 6;
- “*misma composición química*” en la reivindicación 3;
- “*frecuencias concretas*” en la reivindicación 4;
- “*metales de transición*” en la reivindicación 2; y
- “*elemento lantánido*” en las reivindicaciones 1 y 2.

La Examinadora solicita, por tanto, eliminar estos términos y sustituirlos por otros más concretos.

iv) La Examinadora mantiene su objeción a las Reivindicaciones 1 y 10 debido a que la composición presenta “propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia” y “al menos dos bandas de absorción de radiofrecuencia a frecuencias concretas”. Según la Examinadora, esto no son características técnicas de la invención, sino el efecto que se espera conseguir con la composición de la invención, por lo que no las tiene en cuenta como objeto de estudio.

v) La Examinadora mantiene su objeción a la Reivindicación 10, dirigida al método para determinar la autenticidad del artículo, documento o elemento de seguridad, por estar definido respecto a la composición a medir y no respecto a la serie de etapas que lo componen. De igual manera, la Examinadora considera que dicha reivindicación presenta características funcionales, que si bien pueden ser parte de las reivindicaciones, su función es brindar mayor comprensión de la materia reivindicada, por lo cual no le pueden dar novedad o nivel inventivo a la invención.

vi) La Examinadora mantiene su objeción sobre la Reivindicación 10 por presentar una falsa dependencia de las reivindicaciones 2 a 9. La Examinadora argumenta que no es posible que una reivindicación se refiera a otra sin que dependa de ella, por cuanto las reivindicaciones dependientes con particularidades de las independientes. Lo anterior, por cuanto es posible su redacción sin incurrir en falta de unidad de invención. La Examinadora sugiere modificar la Reivindicación 10 haciéndola independiente de tal manera que haya unidad de invención.

vii) Las Reivindicaciones 10 y 13 presentan más de un enlace gramatical, lo que no deja claro cuál es el objeto caracterizante que pretende proteger, pues según la Examinadora, la estructura de una reivindicación está compuesta por un preámbulo, un enlace gramatical y la parte caracterizante, donde el enlace gramatical puede ser del tipo “caracterizado por”, “que comprende”, “que consiste en”. La Examinadora sugiere restringir el número de enlaces para brindar mayor claridad a la reivindicación.

b- Con el ánimo de facilitar el trámite de la solicitud, me permito llamar la atención de la Examinadora sobre las modificaciones realizadas en el Capítulo Reivindicatorio Modificado adjunto, tal y como lo mencioné en el numeral 1 del presente memorial. En relación con las objeciones de claridad, me permito señalar lo siguiente:

i) Se ha eliminado la expresión "...y en una proporción entre 1:1 y 20:1 en peso..." de las reivindicaciones objetadas. Sin embargo, me permito señalar a la Examinadora que la proporción entre ambos componentes no es esencial para la invención, sino que lo esencial es la presencia de dos o más tipos de partículas (presente en las Reivindicaciones 1 y 2), tal y como reconoce la propia Examinadora en la sección 3 del presente Examen de Fondo sobre la unidad de invención, independientemente de la proporción entre ellos.

ii) En relación con el término "*al menos*" considero que se trata de un error, ya que dicho término fue substituido por los términos "*dos o más*" y "*uno o más*" como respuesta al primer Examen de Fondo por lo que dicho término no está presente en el capítulo reivindicatorio bajo examen.

Respecto al término "*dos o más*" o "*uno o más*", me permito señalar que dichas expresiones o similares, establecen un alcance perfectamente entendible para cualquier persona medianamente versada en la materia, puesto que indica inequívocamente la cantidad mínima necesaria de elementos que deben estar presentes en la invención reclamada. El uso de estos términos y otros análogos que indican la posibilidad de obtener la invención en diversas modalidades, es una práctica aceptada a nivel mundial en el ámbito de las patentes, ya que como la Examinadora debe saberlo, una patente de invención no se limita a una única modalidad, si no que cubre un concepto inventivo global que abarca diferentes modalidades (diversas materializaciones de la invención) ligadas por un efecto técnico común que finalmente delimita el alcance de la invención. Por lo tanto, no debería existir problema alguno en el uso de las expresiones "uno o más" o "dos o más", pues es perfectamente entendible por cualquier persona medianamente versada en la materia, de tal manera que a la luz del Capítulo Descriptivo, es perfectamente claro el alcance y los límites de la protección solicitada.

Adicionalmente, me permito señalar a la Examinadora que la invención funciona siempre y cuando se incorporen en el documento de seguridad "dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos" con las características y limitaciones mencionadas en las citadas reivindicaciones, tal y como reconoce la propia Examinadora en la sección 3 del presente Examen de Fondo (unidad de invención). Me permito resaltar a la Examinadora que el inventor tiene el derecho legítimo a ampliar el ámbito de protección, sin tener que limitar a un número específico de tipos de materiales óxidos inorgánicos, dado que la invención también funcionaría con más de dos tipos de materiales óxidos inorgánicos puesto que, a partir de dicho número, siempre habría asociada una variación en las propiedades de absorción de cada partícula fuera de la combinación y que permite aumentar la fiabilidad de los sistemas de seguridad así como

dificultar la identificación del sistema de seguridad por parte de falsificadores (página 3, líneas 25-31, y página 4, líneas 1-8).

iii) En relación con los términos supuestamente imprecisos por ser de carácter general, me permito señalar que aún sin entender el fundamento de la Examinadora, la objeción es excesiva.

A partir de la lectura de las reivindicaciones, se entiende que el ámbito de protección reivindicado no se dirige de manera general a cualquier material óxido inorgánico, metal de transición o elemento lantánido, sino a aquellas combinaciones con las características y limitaciones mencionadas en las citadas reivindicaciones, es decir:

- dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos;
- donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología;
- donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 μm ;
- donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula;
- donde los materiales óxidos inorgánicos contienen uno o más metales de transición o elementos lantánidos;
- con propiedades de absorción de ondas de RF;
- con estructura cristalina; y
- con estructura de tipo wurtzita, espinela, ferrita, granate o perovskita.

Respecto al término "*misma composición química*", me permito señalar de nuevo que como respuesta al primer Examen de Fondo, el experto versado en la materia sabría determinar claramente si los distintos tipos de partículas que forman la composición tienen o no la misma composición química. Sin embargo, parece ser que la Examinadora no ha tenido en cuenta mis argumentos, y por lo tanto me permito insistir que el término objetado es bien conocido en el estado de la técnica y que el experto versado en la materia sabría claramente que el término objetado hace referencia a la composición química de cada tipo de partícula dentro de la composición y que por tanto sabría determinar claramente si los distintos tipos de partículas que forman la combinación tienen o no la misma composición química. Por ejemplo, el experto versado en la materia sabría claramente que en la combinación de partículas en el ejemplo 1 de la presente solicitud que consiste en partículas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{8\pm\delta}$ y partículas de

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{8\pm\delta}$ no tendrían la misma composición química mientras que la combinación de partículas en el ejemplo 2 de la presente solicitud que consiste en nanohilos de Fe_3O_4 y nanohojas de Fe_3O_4 sí tendrían la misma composición química.

Respecto a la objeción para el término “*frecuencias concretas*”, me permito señalar a la Examinadora que dicho término es perfectamente claro en el sentido de que un experto versado en la materia podría determinar sin lugar a dudas su ámbito de protección, es decir, el hecho de que una composición absorba ondas de RF implica que debe tener unas determinadas características estructurales que no es posible definir de forma precisa de otra manera. Además, la persona medianamente versada en la materia sabría o podría comprobar fácilmente si los materiales que forman esa composición absorben o no ondas de RF. Por tanto, considero que el alcance de protección de la Reivindicación 4 sí está bien definido y cualquier persona medianamente versada en la materia podría determinar sin lugar a dudas si una determinada composición cae o no dentro de su ámbito de protección.

iv) Ahora bien, respecto a las expresiones “*propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia*” y “*al menos dos bandas de absorción de radiofrecuencia a frecuencias concretas*” en las Reivindicaciones 1 y 10, me permito señalar que aparentemente la Examinadora desatendió mis argumentos, pues como lo mencioné, el hecho de que una composición absorba ondas de RF implica que debe tener unas determinadas características estructurales que no son posibles definir de forma precisa de otra manera. Así, la persona medianamente versada en la materia sabría si un compuesto presenta esta propiedad o podría comprobarlo claramente.

De acuerdo a lo anterior, y con el ánimo de explicar la esencia técnica de dichas características, la Solicitante aporta ahora argumentos y referencias bibliográficas para demostrar el hecho de que un material absorba ondas de RF implica que debe tener unas determinadas características estructurales.

En particular la Solicitante desea señalar a la Examinadora que es conocido en el campo de la técnica que los materiales absorbentes de RF funcionan permitiendo que la onda de RF penetre en una región donde los campos eléctricos y/o magnéticos experimentan pérdida, es decir, aquellos materiales que presentan portadores electrónicos con alta movilidad experimentan pérdidas dieléctricas al absorber ondas de RF y transforman en calor dicha energía. Por ello, los materiales en forma de óxidos inorgánicos que son capaces de absorber ondas electromagnéticas en la región de RF están limitados por sus características físicas, en particular por la parte real de

la constante dieléctrica o de la permeabilidad magnética. Por ejemplo, en los materiales con elevado valor de la parte real de la constante dieléctrica ϵ' o de la permeabilidad magnética μ' , se necesitan valores elevados de espesor (por ejemplo 25 mm de una ferrita) para producir la absorción (ver documento adjunto de Petrov *et al.*). Otra limitación son los bajos valores de las propiedades de permeabilidad de materiales en rangos altos de RF por ejemplo en microondas. Recientemente se ha publicado la absorción de ondas de RF en el rango de microondas mediante materiales con nanopartículas de tierras raras menores de 5 nm embebidas en matrices vítreas debido a una alta repuesta magneto-dieléctrica, es decir, acoplamiento entre parte dieléctrica y magnética (ver documento adjunto de Mukherjee *et al.*). Sin embargo no hay información en el estado de la técnica de que nanopartículas aglomeradas de materiales dieléctricos y/o magnéticos presenten absorción de ondas electromagnéticas.

Por tanto, como se ha demostrado anteriormente, para que un material absorba ondas de RF implica que debe tener unas determinadas características estructurales y el experto versado en la materia sabría si un compuesto presenta esta propiedad o podría comprobarlo claramente.

v) Considero superada la objeción a la Reivindicación 10 sobre la supuesta definición del método por elementos distintos a etapas que lo componen, me permito recordar a la Examinadora que como respuesta al primer Examen de Fondo, se incluyó las etapas concretas de la Reivindicación original 11 en la Reivindicación 10.

En el presente caso, se ha modificado la Reivindicación 10 moviendo el concepto común inventivo, es decir, *“una composición que comprende una combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 μ m, y donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen propiedades de adsorción de ondas de RF según están descritos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 76”* del preámbulo a la parte caracterizadora (ver capítulo reivindicatorio modificado adjunto).

vi) Me permito señalar que a la vista de la objeción de la Examinadora, la presente objeción sobre la falsa dependencia iría en contradicción con la sección 3 sobre la unidad de invención del presente memorial, donde la Examinadora sí reconoce la unidad de invención de la Reivindicación 10 con las Reivindicaciones 1 a 9. No obstante, considero superada esta objeción en tanto las modificaciones realizadas al preámbulo y parte caracterizante

de la reivindicación se modificaron como se explicó en el punto anterior (ver capítulo reivindicatorio enmendado adjunto).

vii) Considero superada la objeción a las Reivindicaciones 10 y 13 sobre el número de enlaces gramaticales, pues el Capítulo Reivindicatorio Modificado restringió dicho número de enlaces gramaticales (ver capítulo reivindicatorio enmendado adjunto).

viii) Teniendo en cuenta todo lo anterior, considero respetuosamente que el Capítulo Reivindicatorio Modificado adjunto cumple con los requisitos de claridad y concisión establecidos en la Decisión 486, y a la luz del Manual Andino de Patentes (MAP) y el Instructivo de la SIC, permitiéndole a la persona medianamente versada en la materia comprender inequívocamente el alcance de la materia reclamada.

3. a- La Examinadora insiste en que la solicitud no cumple con el requisito de unidad de invención, puesto que comprende dos grupos de invenciones, a saber:

- Grupo I: Reivindicaciones 1 a 12, dirigidas a la composición, artículo, documento o elemento de seguridad y método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad;
- Grupo II: Reivindicación 13, dirigida a un aparato para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad.

La Examinadora argumenta que la Reivindicación 13 no presenta conceptos que sean comunes con la composición o los elementos de seguridad, por tanto persiste la falta de unidad de invención.

b- En este punto, me permito recordar a la Examinadora que el aparato de la Reivindicación 13 está especialmente diseñado para determinar la autenticidad del artículo, documento o elemento de seguridad que comprenden la composición reclamada en las Reivindicaciones 2 a 9. Así, el **concepto común inventivo** residiría, por tanto, en dichos artículos, documentos o elementos de seguridad.

Sin embargo, en el presente Examen de Fondo, la Examinadora discrepa y señala que en su opinión que el concepto común inventivo es la “composición que comprende la combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología”. La Examinadora señala que el

concepto común inventivo no se encuentra como característica técnica esencial en las Reivindicación 13.

En este sentido, difiero de la opinión de la Examinadora dado que el aparato de la Reivindicación 13 está especialmente diseñado para determinar la autenticidad del artículo, documento o elemento de seguridad que comprenden la composición a la que hacen referencia las Reivindicaciones 1 a 9, al igual que el método para determinar la autenticidad de los mismos (Reivindicaciones originales 10 a 12) de la que sí se reconoce la unidad de invención.

No obstante, y a la vista de la objeción de la Examinadora, la Reivindicación 13 ha sido modificada de tal manera que incluye el concepto común inventivo en la parte caracterizadora de la reivindicación (*"composición que comprende la combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 µm, y donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen propiedades de adsorción de ondas de RF según están descritos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 76"*) (ver capítulo reivindicatorio modificado adjunto).

Por tanto, la Examinadora debe conceder que existe unidad de invención según el Artículo 25 de la Decisión 486.

4. a- La Examinadora considera que el documento US 2011/0018252 (D1) afecta la novedad de las Reivindicaciones 1 a 9. En particular, la Examinadora considera que la Reivindicación 1 dirigida a la composición no cumple con el requisito de novedad frente a D1. Así mismo, la Examinadora considera que la Reivindicación 2, dirigida al artículo, documento o elemento de seguridad tampoco cumple con el requisito de novedad frente a D1.

b- En el presente Examen, la Examinadora mantiene que las Reivindicaciones 1 a 4 y 6 a 9 no cumplen con el requisito de novedad frente a D1.

Me permito recordarle a la Examinadora que D1 se refiere a un pigmento de seguridad que tiene un elemento de seguridad consistente en una matriz inorgánica transparente y al menos un material particulado embebido en la matriz. Como matriz inorgánica transparente se mencionan, entre otros, dióxido de titanio y/o dióxido de titanio hidratado. Como material particulado se mencionan materiales que absorben, reflejan y/o emiten bajo la influencia de radiación

electromagnética. De forma particular, se hace referencia, por ejemplo, a dióxido de titanio, óxido de zinc, óxidos de hierro, óxido de cromo, CoAl_2O_4 , ZnCO_2O_4 , la espinela $(\text{Co,Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$ o mezclas de dos o más de ellos. También se mencionan oxisulfuros de lantánidos o mezclas de dos o más de ellos.

De acuerdo a lo anterior, me permito recordar a la Examinadora que D1 no menciona si las partículas de dióxido de titanio y de dióxido de titanio hidratado presentan o no propiedades de absorción de ondas de RF. D1 tampoco menciona si los materiales particulados descritos presentan o no propiedades de absorción de ondas de RF. Tan sólo se describe que tienen un color visible bajo la influencia de radiación de al menos una región del espectro electromagnético y, de forma específica, bajo la influencia de radiación visible, infrarroja y/o ultravioleta. Sin embargo, la Examinadora no ha aceptado los argumentos presentados ya que considera que las propiedades de absorción de ondas de RF no son características técnicas esenciales de la invención, sino el efecto que se espera conseguir con la composición de la invención.

De acuerdo a lo anterior, me permito señalar respetuosamente, que discrepo de la opinión de la Examinadora y solicito reconsideración en base a los argumentos y referencias bibliográficas presentados anteriormente (sección 4 del Examen de Fondo; objeción sobre las reivindicaciones 1 y 10) y que demuestran que es conocido en el campo de la técnica que para que un material absorba ondas de RF implica que debe tener unas determinadas características estructurales que no son posibles definir de forma precisa de otra manera.

Por tanto, las **propiedades de absorción de ondas de RF son características técnicas estructurales y esenciales de la invención y no el efecto que se espera conseguir con la composición de la invención.**

Por tanto, las reivindicaciones 1-4 y 6-9 sí cumplirían con el requisito de novedad a la vista de D1.

5. a- La Examinadora argumenta que D1 junto con el documento US 2007/0005367 (D2) afectan el nivel inventivo de las Reivindicaciones 10 a 12.

La SIC sostiene que los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 10 porque divulga un método para determinar la autenticidad de un documento, artículo.

Específicamente, la Examinadora considera la diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 10 y el método de D2 consiste en que este último no hace mención a que el método sea para determinar la autenticidad de específicamente elementos, artículos o documentos de seguridad, y en este sentido, asegura que no se evidencia un efecto técnico inesperado con el hecho que el método para determinar la autenticidad sea para un elemento, artículo o documento de seguridad, por cuando D2 ya había solucionado el problema técnico al divulgar sistemas y métodos para determinar certificados de autenticidad en la banda de radiofrecuencia del espectro de radiación electromagnética, el cual consisten en un agente de dispersión que consta de uno o más materiales dispersos en un sustrato 3D o matriz para formar una estructura física única. En dicha estructura el agente de dispersión refleja y refracta las ondas de radio, creando un patrón reproducible (párrafos 14 y 15).

Según la Examinadora, el problema técnico consistiría en ¿cómo modificar de forma alternativa el método divulgado en D2?. Sin embargo, estos métodos ya eran conocidos en el estado del arte, ya que D1 divulga un método para detectar la autenticidad de elementos de seguridad como billetes, cheques, tarjetas bancarias o de crédito, tarjetas de cheques, títulos utilizando radiación electromagnética.

Por lo tanto, la Examinadora argumenta que una persona versada en la materia estaría motivada a utilizar el método de D2 para determinar la autenticidad de elementos de seguridad como billetes, cheques, tarjetas bancarias, divulgados en D1, para así llegar a la invención de la Reivindicación 10, concluyendo que la invención reclamada no es inventiva.

Así mismo, la Examinadora objeta el nivel inventivo de la Reivindicación 11, ya que enseña pasos para determinar la absorción de la radiación de radiofrecuencia utilizado en la práctica habitual en el campo de radiaciones electromagnéticas.

La Examinadora considera que las Reivindicaciones 6 y 12 son afectadas con el conocimiento del técnico, el cual en su conocimiento general sobre el estado de la técnica y realiza las comparaciones con su apreciación en conjunto, determinando que con tales conocimientos existentes se llega a la invención reivindicada.

b- En respuesta a lo anterior, la Examinadora mantiene también que la reivindicación 5 no cumple con el requisito de actividad inventiva frente al documento D1 y las reivindicaciones 10-12 frente al documento US 2007/0005367 (D2).

Dado que el solicitante considera todas las reivindicaciones del capítulo reivindicativo enmendado nuevas, a continuación se analiza la actividad inventiva de todas las reivindicaciones siguiendo la aproximación problema-solución.

D1 se considera el documento más cercano del estado de la técnica, dado que describe un pigmento de seguridad que tiene un elemento de seguridad consistente en una matriz inorgánica transparente y al menos un material particulado embebido en la matriz. Según el documento, este pigmento se puede emplear para identificar o verificar la autenticidad de productos y se pueden utilizar en la preparación de productos o documentos de seguridad. Como material particulado se mencionan materiales que absorben, reflejan y/o emiten bajo la influencia de radiación electromagnética, y, de forma específica, bajo la influencia de radiación visible, infrarroja y/o ultravioleta.

Como hemos señalado anteriormente, la diferencia entre la invención reivindicada y D1 reside en que la composición del artículo, documento o elemento de seguridad de la invención comprende partículas que presentan **propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia**.

El efecto técnico derivado de dicha diferencia técnica es un **mayor poder de penetración** dentro de los documentos de seguridad que otro tipo de radiaciones, tales como la radiación UV o radiación IR.

Por lo tanto, a la vista del documento más cercano del estado de la técnica, el problema técnico objetivo es proporcionar una composición alternativa para preparar o marcar un documento de seguridad y que permita la detección de los marcadores:

- de forma **más precisa** dentro de los documentos de seguridad;
- mediante un simple sistema de **no-contacto**; y
- hasta a varios **metros de distancia**.

D1 no describe o sugiere el problema técnico a resolver, es decir, la provisión de una composición alternativa que permita la detección de los marcadores de forma más precisa dentro de los documentos de seguridad sin necesidad de contacto, y a varios metros de distancia.

Además, a partir de D1, la persona medianamente versado en la materia, en busca de composiciones que permita la detección de los marcadores de forma más precisa dentro de los

documentos de seguridad sin contacto y a varios metros de distancia, no habría considerado el uso de la composición de la invención con propiedades de absorción de radiofrecuencia ya que estas propiedades particulares no se mencionan ni se sugieren en D1. De hecho, la luz visible, radiación UV o radiación IR se mencionan como modos de detección en D1 (párrafo [0010] de D1).

Por consiguiente, se afirma que las reivindicaciones 1 y 2 del capítulo reivindicatorio enmendado, así como las reivindicaciones 3 a 9 del capítulo reivindicatorio enmendado dependientes de dicha reivindicación 2, cumplen con el requisito de actividad inventiva. Igualmente, el método (reivindicaciones 10 a 12 del capítulo reivindicatorio enmendado) y el aparato (reivindicación 13 del capítulo reivindicatorio enmendado) de autenticación de un documento de seguridad que comprende la composición según dichas reivindicaciones 2 a 9, también cumplen con el requisito de actividad inventiva.

6. Por todo lo anterior, considero que las objeciones presentadas por la Examinadora en su examen de fondo han sido resueltas y por consiguiente solicito respetuosamente que el Despacho tenga por cumplidos los requisitos de patentabilidad y proceda con la concesión de la patente.

Atentamente,



CARLOS R. OLARTE

C.C. No. 79.782.747 de Bogotá

T.P. 74.295

Anexos:

- Capítulo Reivindicatorio Modificado
- ANEXO 1: Artículo titulado "Microwave absorbing materials" de Petrov et al.
- ANEXO 2: Artículo titulado "Searching for high-k RE₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ glass matrix" de Mukherjee et al.

CAPÍTULO REIVINDICATORIO MODIFICADO

(Segundo Examen de Fondo)

1. Composición que comprende la combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 μm , y donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula, , y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen uno o más elementos lantánidos, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.
2. Artículo, documento o elemento de seguridad que comprende una composición que comprende la combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 μm , y donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula, , y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen uno o más metales de transición o elementos lantánidos, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.
3. Artículo, documento o elemento de seguridad según la Reivindicación 2, donde los dos o más tipos de partículas presentan la misma composición química.
4. Artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 3, donde la composición presenta dos o más bandas de absorción de ondas de RF a frecuencias concretas.
5. Artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 4, donde los materiales óxidos inorgánicos presentan estructura cristalina.
6. Artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 5, donde los materiales óxidos inorgánicos presentan estructura de tipo wurtzita, espinela, ferrita, granate o perovskita.
7. Artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 6, donde las partículas, o el agregado de las partículas, presentan un tamaño promedio de entre 1 y 45 μm .

8. Artículo o documento de seguridad según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 7, seleccionado de entre documentos de identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas y entradas.
9. Elemento de seguridad según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 7, seleccionado de entre papel de seguridad, masa de papel, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, tintas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas, sustratos poliméricos.
10. Método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad que comprende las etapas de:
 - (a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad que comprende una composición que comprende la combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde el tamaño medio está comprendido entre 1 nm y 50 μ m, y donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20 % del tamaño medio de partícula, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen propiedades de adsorción de ondas de RF según están descritos en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6 con radiación de radiofrecuencia; y
 - (b) determinar la absorción de la radiación de radiofrecuencia que atraviesa el documento o artículo de seguridad.
11. Método según cualquiera de la Reivindicación 9, que comprende:
 - (a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación de radiofrecuencia;
 - (b) medir la intensidad de la radiación de radiofrecuencia tras atravesar el documento, artículo o elemento de seguridad;
 - (c) medir la intensidad de la radiación de radiofrecuencia tras atravesar una región de espacio libre; y
 - (d) comparar la intensidad de las señales de las etapas (b) y (c), para determinar la absorción de la radiación de radiofrecuencia que atraviesa el documento, artículo o elemento de seguridad.
12. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 10 y 11, donde la radiación de radiofrecuencia con que se irradia el documento, artículo o elemento de seguridad tiene una frecuencia entre 3KHz y 300GHz.

13. Aparato para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad, que comprende:
- una antena emisora (2) de radiación de radiofrecuencia,
 - una primera antena receptora (3) de señal de radiación de radiofrecuencia,
 - una segunda antena receptora (1) de referencia para la recepción de radiación de radiofrecuencia,
- donde la primera y segunda antenas receptoras (1, 3) están dispuestas a uno y otro lado de la antena emisora (2) y donde entre la antena emisora (2) y la primera antena receptora (3) hay unos medios de soporte (4) del documento (5) a analizar, que comprende una composición que comprende la combinación de dos o más tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los dos o más tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen propiedades de adsorción de ondas de RF según están descritos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de tal modo que en modo operativo, cuando el documento (5) se encuentra en dicho soporte (4), el documento (5) queda interpuesto entre la antena emisora (2) y la primera antena receptora (3) y donde además el aparato dispone de:
- unos medios de cálculo (6),
 - unos primeros medios de lectura de la señal (7) conectados con la primera antena receptora (3) y adaptados para entregar el valor de la señal medida a los medios de cálculo (6),
 - unos segundos medios de lectura de la señal (8) conectados con la segunda antena receptora (1) y adaptados para entregar el valor de referencia medido a los medios de cálculo (6),
- donde los medios de cálculo (6) disponen de una salida (9) y están adaptados para determinar si la diferencia de valores entre el valor de la señal medida en la primera antena receptora (3) y el valor de la señal de referencia medida en la segunda antena receptora (1) se encuentra en un rango preestablecido entregando dicho resultado en la salida (9).

Microwave Absorbing Materials

V. M. Petrov and V. V. Gagulin

Karpov Research Institute of Physical Chemistry (Russian State Scientific Center),
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Received October 25, 1999; in final form, February 2, 2000

Abstract—Available data on microwave absorbing materials finding engineering applications or potentially attractive for use in dielectric, magnetic, and ferroelectric–seignettomagnetic absorbers are summarized.

INTRODUCTION

Progress in the engineering of antennas and electromagnetic shielding systems depends crucially on the development of materials absorbing electromagnetic radiation in a broad range, from meter to millimeter waves. The high absorbance of such materials must be combined with low reflectance in the same frequency range.

Various systems with an optically “soft” input are used as nonreflecting microwave absorbers—cone-shaped, spinelike, pyramidal, and other structures fabricated from high-resistivity semiconductor materials [1]. The large thickness of such absorbers (at least half of the maximum operating wavelength) and their high aerodynamic resistance present no problems in stationary applications (anechoic rooms for antenna measurements, echo-rejecting systems and permanent echo sources in ports and airdromes, attenuators, etc.). However, such absorbers are unsuitable for shielding a moving object—ship, plane, or rocket.

The absorbers for moving objects must have a smooth surface in the form of a microwave absorbing coating applied to the metallic surface of the object. There are both purely dielectric absorbers with a magnetic permeability equal to unity and magnetic dielectrics with both dielectric (ϵ') and magnetic (μ') permeabilities differing from unity [1]. Absorbing coatings may consist of one, two, or several layers of different materials or may be graded.

Matched multilayer coatings and shielding walls are difficult to fabricate, because of the stringent requirements on the thickness of the deposited layers, and possess insufficiently wide ranges of working frequencies. The thickness of one-layer coatings and walls of porous absorbing dielectrics with $\epsilon' \sim 1$ must be on the order of the working wavelength λ in a free space, so that they can be used only on the short-wavelength side of the microwave region. Purely dielectric coatings from high-loss resins and rubbers or consisting of a polymer binder and absorbing filler (graphite, black, metallic fillings, or conductive fibers of length $\lambda/2$) are insuffi-

ciently wide-band, and their thickness is too large, particularly for use in the microwave region.

Ceramic ferroelectrics such as barium titanate and lead zirconate titanate possess a high dielectric permeability ($\epsilon' = 10^3$ – 10^4) and very high dielectric losses ($\tan \delta = 0.1$ – 0.6) in the microwave region [2]. In view of this, even thin (on the order of $\lambda/\sqrt{\epsilon'}$) layers of these ferroelectrics ensure sufficiently strong absorption. However, because of the high ϵ , they have a high reflection coefficient at the interface with air and cannot be used as such. They are used as additions in multilayer [3–5] and composite [6] coatings and walls.

The thinnest and most broadband microwave absorbing coatings were produced with the use of magnetic materials, primarily ferrites [7–9]. They comprise a mixture of a magnetic powder (iron ferrite) and a dielectric binder, which is applied in the form of paste or ink to the surface to be shielded. To broaden their absorption range, a few magnetic materials are introduced [10], and, to reduce their thickness, ferroelectric ceramics are added [6].

The efficiency of magnetodielectric absorbers is high because the real parts (ϵ' and μ') of their complex dielectric ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$) and magnetic ($\mu = \mu' - j\mu''$) permeabilities differ from unity and are, occasionally, large, and the imaginary parts (ϵ'' and μ'') differ from zero. As a result, the coating thickness, on the order of the wavelength in the material ($\lambda/\sqrt{\epsilon'\mu'}$), decreases by $\sqrt{\epsilon'\mu'}$ times, and the dielectric (ϵ'') and magnetic (μ'') losses ensure complete absorption of the incident radiation.

In this paper, we present a brief survey of microwave absorbing materials finding engineering applications at frequencies above 1 GHz. A detailed review concerned with absorbing materials and electromagnetic shielding devices operating at frequencies below 1 GHz was presented by Mottahed and Manoochchri [11]. The results of early works dealing with microwave absorbers were summarized in [1, 12–14].

DIELECTRIC ABSORBERS

Dielectric absorbers are conventional dielectrics with a low dielectric permeability ϵ' which exhibit high losses ϵ'' owing to the relaxation dispersion or conductive additions. Such absorbers are matched with free space by using the resonance (quarter-wave) thickness or media smoothly and stepwise nonuniform in thickness [15].

The simplest microwave absorber, particularly in the millimeter range, is water. In the centimeter range, its ϵ' reduces from 81 to 2 owing to relaxation dispersion, and ϵ'' shows a maximum. Water can be used in a bound state by introducing it into porous and hygroscopic materials [16]. To shield an object for a short time, water vapor can also be used.

A similar approach to shielding was proposed by Nahmias [17]: the surface can be shielded by a radioactive material (e.g., ^{90}Sr), which ionizes air near the surface. The resulting plasma acts as a broadband absorber of electromagnetic waves.

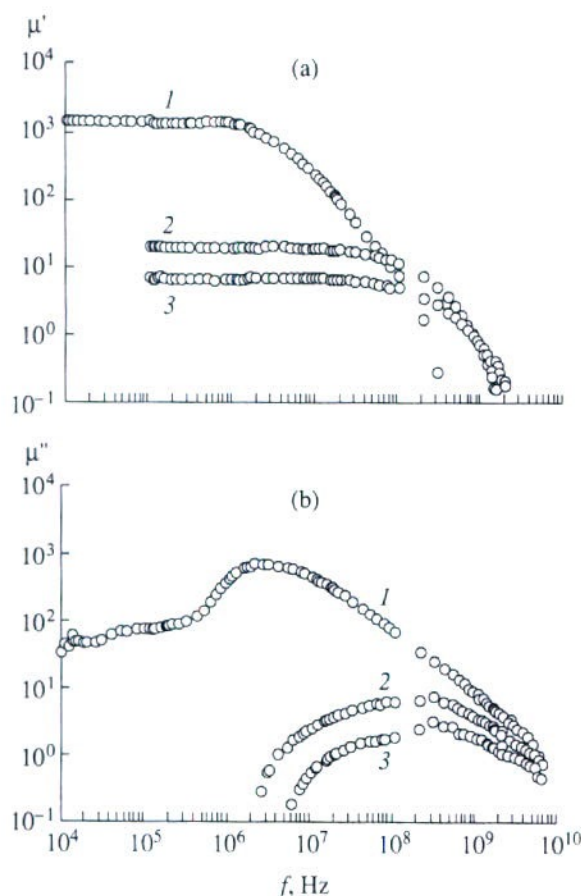


Fig. 1. Frequency dependences of the (a) real and (b) imaginary parts of the magnetic permeability for (1) the ferrite $\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.65}\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$ and (2, 3) composites containing, respectively, 69.7 and 51.8 vol % ferrite powder in the poly(phenylene sulfide) binder.

Instead of water, use can be made of the Schiff bases 2-aminopyrimidine and aminopyrazine, which exhibit high losses in the microwave region.

Composite materials consisting of a polymer binder and conductive filler are the most widely used in dielectric absorbers. Typical fillers are graphite, black, fullerenes, metals, metal oxides, and semiconductors. By varying the relative amounts of the components, one can obtain ϵ' and ϵ'' values ensuring optimal matching. Such materials were described in the above-mentioned reviews.

Recently, conductive fabrics, fibers, and filaments in polymer binders have begun to be used in microwave absorbers. For example, it was proposed to use SiC fibers in the range 8–16 GHz [18]. An absorbing material consisting of randomly stacked polymer filaments with a high-resistivity coating was proposed in [19]. The parameters of the coating vary exponentially with depth. The gradual variation in ϵ' and ϵ'' ensures absorption in a wide frequency range.

Nonreflecting coatings employing chiral materials and structures for the microwave and optical regions were proposed by Jaggard and Eugheta [20]. Dauwen *et al.* [21] described an absorbing structure for frequencies of 10 MHz to 100 GHz containing chiral elements embedded in an absorbing dielectric matrix.

Inherent drawbacks of dielectric absorbers are their large thickness and relatively narrow range of matching frequencies.

MAGNETIC ABSORBERS

As pointed out above, the best microwave absorbing materials are magnetodielectrics. The magnetic component of absorption, μ'' , allows one to improve matching, broaden the range of working frequencies, increase attenuation, and reduce the thickness of the protective coating.

Ferrites of various compositions and carbonyl Fe and Ni powders are used as magnetic materials. Common binders are cements, resins, plastics, and rubber.

The use of magnetic materials in the microwave region is complicated by magnetic dispersion, which reduces the magnetic permeability μ' from hundreds and thousands at low frequencies to unity in the centimeter range. As an example, Fig. 1 shows the frequency characteristics of nickel zinc ferrite and composites based on it [22]. In the centimeter range, μ' decreases to below 1. Magnetic losses remain fairly high up to 10 GHz. The smaller the low-frequency value of μ' , the higher the dispersion frequency. For this reason, in the microwave region, higher values of μ' are characteristic of compositions with a lower permeability at low frequencies.

Wartenberg [23] carried out ϵ' , ϵ'' , μ' , and μ'' measurements in the millimeter range for nickel zinc, cobalt zinc, cobalt, barium, and strontium ferrites and for carbonyl iron. The maximum value of μ'' is

about 2.5. In a recent study [24], the μ' and μ'' of microwave absorbing ferrites (yttrium garnets; lithium, magnesium, and nickel ferrites; and others) were measured in the range from 1 MHz to 25 GHz.

The application of hexagonal ferrites in microwave absorbers were considered in [9], and the use of low-frequency manganese zinc ferrites was considered in [8].

Many ferrite compositions for absorbers in different frequency ranges were patented. For example, a number of spinel materials in the Ni-Co-Zn-Si-Fe-O system were proposed for the 3-GHz range [25]. A series of absorbing materials with the spinel structure and the general formula MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg$, and other metals) were proposed in [26]. These materials are intended for use in the range 0.5–12 GHz. The particle size of ferrites effectively absorbing microwave radiation is 1.65–0.7 mm in the frequency range 0.5–1.5 GHz and ≤ 0.1 mm between 2.5 and 12.0 GHz. A ferrite absorber of composition $(1-y)Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot yFe_2O_3 \cdot xSiO_2$ with $0 < y < 1$ and $1 \leq x \leq 15$ was proposed in [27]. Naito [28] studied nickel zinc copper ferrites with $MnCO_3$ additions (130–540 MHz) and $PbO + CuO$ additions (1.0–1.8 GHz). Thin ferrite absorbers in the systems Mn-Zn-Fe-O, Ni-Zn-Fe-O, and Cu-Zn-Fe-O were described in [29].

A major advantage of ferrite absorbers is their small thickness (a few millimeters). However, their fabrication requires considerable effort, since ferrite platelets are to be cemented to the metallic surface to be shielded. Moreover, such absorbers have an insufficient range of working frequencies. The latter drawback can be eliminated by combining a few ferrite platelets with different resonance frequencies [10]. Use can be made of two or more ferrites with different frequency characteristics, bonded by sintering [30].

More suitable for large-scale production are absorbing coatings consisting of a mixture of ferrite powder and carbonyl iron in a polymer binder. Such compositions are applied to the surface to be shielded with a brush or by spraying, or are cemented in the form of sheets.

A flexible quarter-wave absorber from natural or synthetic rubber with a powder iron or ferrite filler was proposed by Meinke *et al.* [31]. As additions to a mixture of an organic resin and magnetic material, carbon compounds [32], metallic fibers [33], and other materials can be used. It was inferred in [34] that a mixture of magnetic and dielectric materials must satisfy the following conditions: $|\epsilon||\mu| > 10$ and $\epsilon'\mu' > 6$.

In studies of magnetodielectric coatings, Naito *et al.* [8] found two matching frequencies, one related to the magnetic resonance in the ferrite (< 4 GHz), and the other to the thickness resonance (≤ 7.5 GHz at 3.7-mm thickness). The use of a bimodal resonance curve allows one to substantially extend the range of working frequencies. Similar results can be obtained by using

two ferroelectrics applied as alternating layers or a mixture.

Hollow microspheres and nanotubes with additions of magnetic ions and coatings containing, as fillers, glass microspheres coated with iron or a ferrite (similar to reflecting coatings) also appear to be potentially attractive for devising light-weight microwave absorbing materials. Indeed, Dawson *et al.* [35] described a microwave absorbing material consisting of a mixture of a magnetic material (iron) ranging in particle size from 0.5 to 20 μm , which is applied to spherical glass balls a few microns in diameter, and a binder such as rubber with a solvent (toluene). A 1-mm-thick microwave coating ensures an attenuation of 12–20 dB in the frequency range 2–10 GHz.

Hatakeyama and Inui [33] proposed an absorbing material containing over 3 wt % conductive metal or alloy fibers 0.1 to 50 mm in length with an aspect ratio greater than 10, Fe_3O_4 , and a polymer binder.

Multilayer broadband absorbers containing magnetic materials were proposed in [36–40]. Hatakeyama [36] described an ultrashort wave-microwave absorber consisting of a conductive layer, 3- to 50-mm-thick magnetic film (a mixture of > 70 wt % ferrite powder and rubber), and metallic fabric.

Naito *et al.* [37] proposed applying a dielectric layer with low ϵ to a reflecting metallic surface, followed by a ferrite layer (e.g., nickel zinc ferrite with $\mu_1 = 2500$), a 15-mm-thick dielectric layer with low ϵ , and finally a magnetic layer with low μ (manganese zinc ferrite with $\mu_2 = 10.5$). If the condition $\mu_1 \geq 25\mu_2$ is fulfilled, such an absorber ensures high attenuation (23 dB) between 30 and 300 MHz.

Kim *et al.* [38] devised a radiation absorber incorporating two ferrite layers differing in composition (Ni-Zn and Mn-Zn) and thickness; this offers the possibility of controlling the absorption range. The peak position of the absorption band can be varied in the range 50–1400 MHz by adjusting the relative amounts of the constituent ferrites.

An electromagnetic wave absorber consisting of ferrite grains (e.g., nickel zinc ferrite) and a $CuO-Fe_2O_3$ grain-boundary spinel phase (40–60 mol % CuO) was described in [39].

Nakamura *et al.* [40] devised a three-layer microwave absorbing composite consisting of a conductive layer, magnetic oxide-in-binder layer, and a layer of magnetic metal-in-binder layer.

Baranov [41], using a composite ($Fe-B-Si-Mn-C$ alloys in rubber) and 1- to 3- μm lengths of microwire, fabricated thin (≤ 2 mm) microwave absorbing shields exhibiting an attenuation of 30 dB between 8 and 11 GHz.

ABSORBERS CONTAINING FERROELECTRICS AND SEIGNETTOMAGNETS

Ferroelectrics possess a very high dielectric permeability, 10^3 to 10^5 , up to microwave frequencies. In the centimeter range, ferroelectric ceramics exhibit dielectric dispersion: ϵ' decreases to a few hundreds, and $\tan \delta$ passes through a maximum (Fig. 2). Throughout the microwave region, ϵ'' exceeds 100, which ensures strong absorption of electromagnetic waves. Owing to the high ϵ' , the thickness of resonance (quarter-wave) coatings fabricated from ferroelectric ceramics is very small ($\lambda/4\sqrt{\epsilon'}$). However, the matching frequency range of pure ferroelectrics is fairly narrow, which prevents their implementation. In view of this, use is made of composite coatings with relatively low contents of ferroelectric ceramics.

Suetake and Naito [3] devised a bilayer absorber in which one layer consists of a ferrite, and the other of a ferroelectric, which ensures a combination of small thickness and strong absorption. A similar bilayer coating, with a quarter-wave thickness, was proposed by Wright [4]. Tyulyukovskii [42] described composite, dielectric/ferromagnetic coatings, which can be produced at a very high rate by plasma deposition.

Ferromagnetic and ferroelectric layers can be prepared from mixtures of appropriate powders with a dielectric binder. Capping the structure with a dielectric layer notably extends its frequency range and suppresses reflection.

In absorbing coatings consisting of magnetic (ferrite or carbonyl iron) and ferroelectric (e.g., PZT) powders in a polymer binder [6], matching is governed by the thick-layer condition ($\epsilon' = \mu'$, $\epsilon'' = \mu''$) at low frequen-

cies, the resonance-layer condition in the centimeter range, and the thin-layer condition in the millimeter range [43]. Owing to frequency dispersion, self-matching conditions may be fulfilled, when the coating thickness varies little with decreasing λ , ϵ' , and μ' .

Radically new possibilities for devising microwave absorbing materials are offered by seignettomagnets (SM), a relatively new family of materials combining ferro-, antiferro-, or ferrielectric properties with ferro-, antiferro-, or ferrimagnetic properties in a certain temperature range [44]. At present, more than 80 individual SM compounds and a large number of solid solutions between them are known. Potential applications of SMs were analyzed by Wood and Austin [45], who however did not consider the potential of SMs for use in microwave absorbing materials.

The dielectric (ϵ') and magnetic (μ') permeabilities of such materials must be high and close in magnitude. The former condition ensures significant deceleration of microwaves in SMs (proportional to $\sqrt{\epsilon'\mu'}$), and the latter ensures matching between SMs and the free space (since wave resistance is proportional to $\sqrt{\mu'/\epsilon'}$) [2].

None of the presently known SM compounds satisfies the condition $\epsilon' = \mu'$. The SM solid solutions also have $\mu' \ll \epsilon'$. For example, $\mu' = 10$ and $\epsilon' = 930$ in the $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Li}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ solid solution [46]. The only SM which offers strong microwave absorption at room temperature is $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, a ferroelectric–ferrimagnetic [47]. However, it can only be prepared through a very complicated procedure and contains Re, a fairly expensive metal. In view of this, new materials with high room-temperature microwave losses were devised recently—sintered solid solutions between the incipient ferroelectric SrTiO_3 and the perovskite SMs BiMnO_3 and BiCrO_3 .

Considerable effort has recently been centered on structural composites integrating ferroelectrics, ferromagnets, and semiconductors. Dobrovenskii *et al.* [48] studied microwave absorbing composite coatings comprising bonded layers of diffraction gratings (forward and reverse Fresnel gratings and Fraunhofer grating) prepared from graphite–carbon cloth. By the combined effect of absorption, scattering, and interference, appreciable attenuation of the reflected electromagnetic waves was achieved (~ 20 dB) at a relatively low surface density of the coating (2.0 – 2.5 kg/m² in the wavelength range 0.8 – 3 cm).

Bruzzzone and Hoyle [49] proposed a microwave absorbing composite consisting of lamellae (0.1 – 10 vol %) arranged in a random or ordered manner in a binder. Each lamella comprises layers of a ferromagnetic alloy (e.g., NiFe), thinner than the skin layer, and layers of an insulator (SiO , SiO_2 , MgF_2 , polyimides) 5 – 100 nm in thickness, stacked in an ordered manner. The strong absorption is due to the large imaginary part of magnetic permeability ($\mu'' = 1.47$ at 150 MHz and a filler content of 5 vol %). At a

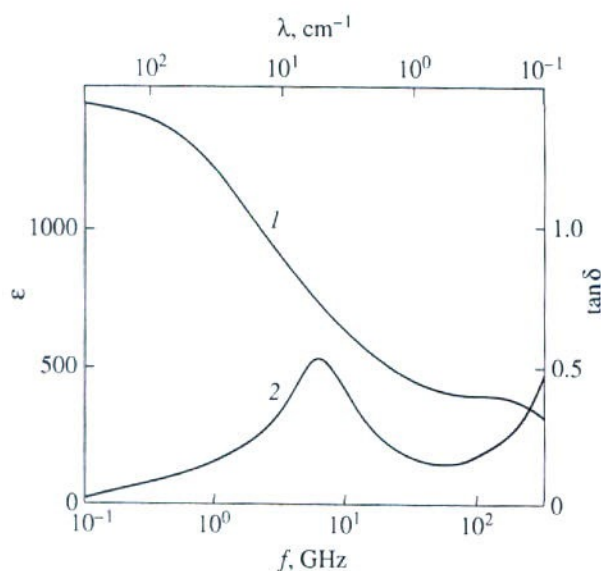


Fig. 2. Frequency dependences of the (1) dielectric permeability and (2) loss tangent for BaTiO_3 ferroelectric ceramics.

thickness of 0.1–10 mm and necessary matching, this material absorbs in the range 5–6000 MHz. It can absorb high-power radiation in the microwave region.

Composites in which microwave resonators fabricated from paraelectrics (e.g., $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ solid solution) serve as fillers also seem to be candidate microwave absorbers. Near the dielectric resonance, such composites are man-made magnetic materials exhibiting considerable magnetic losses, $\mu'' = 1\text{--}6$ [50].

CONCLUSION

Data on microwave absorbing materials finding engineering applications or potentially attractive for use in dielectric, magnetic, and seignettomagnetic absorbers were summarized. The smallest thickness of microwave absorbing coatings and walls can be achieved with the use of seignettomagnets—a new family of materials combining dielectric and magnetic properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 98-03-32833.

REFERENCES

- Kovneristyi, Yu.K., Lazareva, I.Yu., and Ravaev, A.A., *Materialy, pogloshchayushchie SVCh-izluchenie* (Microwave-Absorbing Materials), Moscow: Nauka, 1982.
- Petrov, V.M., *Microwave Dielectric Properties of Ferroelectrics*, in *Segnetomagnitnye veshchestva* (Magneto-electric Materials), Moscow: Nauka, 1990, pp. 152–164.
- Suetake, K. and Naito, Yo, USA Patent 3737903, 1973.
- Wright, R.W., USA Patent 4012738, 1977.
- Tino, M. and Hasegawa, T., *Microwave-Absorbing Coatings: 2. Prototype Design of Thin-Film Broadband 3-cm Absorber*, *Boei Daigakko Rikogaku Kenku Hokoku*, 1976, vol. 14, no. 1/2, pp. 21–34.
- Petrov, V.M., Mirovitskii, D.I., and Dobrovenskii, V.V., USSR Inventor's Certificate no. 1447179, 1986.
- Roy, N., Berechnung und Messung von dunnen einschicht- und zweischichtabsorbern fur elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich von 4–200 MHz, *Z. Angew. Phys.*, 1965, vol 19, no. 4, pp. 303–310.
- Naito, E., Suetake, K., Matsumura, H., and Fuziwara, E., Matching Frequencies of Ferrite-Based Microwave Absorbers, *Densi Tsusin Gakkai Rombunsi*, 1969, vol. 52B, no. 7, pp. 398–404.
- Amin, M.B. and James, J.R., Techniques for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers, *Radio Electron. Eng.*, 1981, vol. 51, no. 5, pp. 209–225.
- Kunihiro, S., USA Patent 3623099, 1970.
- Mottahed, B.D. and Manoochchri, S., A Review of Research in Materials, Modeling and Simulation, Design Factors, Testing and Measurements Related to Electromagnetic Interference Shielding, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 1995, vol. 34, no. 2, pp. 271–346.
- Shneiderman, Ya.A., *Microwave Absorbing Materials*, *Zarubezh. Radioelektron.*, 1975, no. 2, pp. 93–113; 1975, no. 3, pp. 71–92.
- Pozdnyakov, L.V. and Selikhova, T.Yu., Energy Absorbers in Microwave Vacuum Devices, *Obz. Elektron. Tekh., Ser. Elektron. SVCh*, 1978, no. 3.
- Galagan, S., Understanding Microwave Absorbing Materials and Anechoic Chambers, *Microwaves*, 1969, vol. 8, no. 12, pp. 38–41; 1970, vol. 9, no. 1, pp. 44–49.
- Masaru Chino, Kazuo Kikuchi, and Taro Hasegawa, Design of Two-Layered Absorber Using Dielectrics, *J. Inst. Telev. Eng. Jpn.*, 1977, vol. 31, no. 7, pp. 565–571.
- Alayli, Y. and Djouaher, R., Influence of the Sorbed Atmospheric Humidity on the Microwave Conductivity of a Composite Material: Potential Applications in EMI Shielding and Absorbers, *Meas. Sci. Technol.*, 1997, vol. 8, no. 9, pp. 793–797.
- Nahmias, M.E., USA Patent 4030098, 1977.
- Ishikawa Toshikatsu, Ichikawa Hiroshi, Imai Yoshikazu, *et al.*, USA Patent 4507354, 1985.
- UK Patent 2058469, 1981.
- Jaggard, D.L. and Eugheta, N., USA Patent 5099242, 1992.
- Dauwen, J.M.A., Timmerman, A.T., Van Craenendouck, M.A.C., and Poes, H.F., USA Patent 5229773, 1993.
- Tsutaoka, T., Ueshima, M., Tokunaga, T., *et al.*, Frequency Dispersion and Temperature Variation of Complex Permeability of Ni–Zn Ferrite Composite Materials, *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 6, pp. 3983–3991.
- Wartenberg, B., Messung der elektromagnetischen Stoffkonstanten μ und ϵ von Ferriten im mm-Wellengebiet, *Z. Angew. Phys.*, 1968, vol. 24, no. 4, pp. 211–217.
- Krupka, J. and Geyer, R.G., Complex Permeability of Demagnetized Microwave Ferrites near and above Gyromagnetic Resonance, *IEEE Trans. Magn.*, 1996, vol. 32, part 2, no. 3, pp. 1924–1933.
- Thomson, C.F., UK Patent 1367554, 1974.
- Ken Ishino, Takashi Watanabe, and Yasuo Hashimoto, USA Patent 4003840, 1977.
- Jpn. Patent 55-20614, 1980.
- Naito, Yo, USA Patent 3720951, 1973.
- Suetake, K., USA Patent 3460142, 1969.
- Jpn. Patent 54-27556, 1979.
- Meinke, H.H., Ulrich, K., and Wesch, L., USA Patent 3680107, 1972.
- Jpn. Patent 54-18380, 1979.
- Hatakeyama, K. and Inui, T., USA Patent 4538151, 1985.
- UK Patent 1339791, 1973.
- Dawson, M.H., Suffredini, L.R., and O'Neal, J.R., USA Patent 4173018, 1979.
- Hatakeyama, K., USA Patent 5179381, 1993.
- Naito, Yo, Mizumoto, T., and Takahashi, M., USA Patent 5296859, 1994.
- Kim, K.Y., Kim, W.S., Jung, H.J., and Song, H.S., USA Patent 5323160, 1994.
- Kim, K.Y., Kim, W.S., Jung, H.J., and Ju, Y.D., USA Patent 5446459, 1995.

40. Nakamura, K., Komori, H., Oda, M., and Kanda, K., USA Patent 5770304, 1998.
41. Baranov, S.A., Natural-Ferromagnetic-Resonance Micro-wire for Microwave-Absorbing Materials, *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.*, 1998, vol. 24, no. 14, pp. 21–23.
42. Tyulyukovskii, E.V., Technology of Electromagnetic-Shielding Composites for Passive Electromagnetic Protection Systems, *Vopr. Materialoved.*, 1998, no. 1 (14), pp. 45–52.
43. Mirovitskii, D.I. and Petrov, V.M., Self-matched Absorption of Electromagnetic Waves by a Seignettomagnetodielectric Layer, *Radiotekhnika*, 1989, no. 3, pp. 60–62.
44. Venevtsev, Yu.N., Gagulin, V.V., and Lyubimov, V.N., *Segnetomagnetiki* (Seignettomagnets), Moscow: Nauka, 1982.
45. Wood, V.E. and Austin, A.E., Possible Applications for Magnetoelectric Materials, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Freeman, A.J. and Schmid, H., Eds., London: Gordon and Breach, 1975, pp. 181–193.
46. Shvorneva, L.I., Venevtsev, Yu.N., Petrov, V.M., and Zhdanov, G.S., USSR Inventor's Certificate no. 244172, *Byull. Izobret.*, 1969, no. 17.
47. Gagulin, V.V., Fadeeva, N.V., Belous, A.G., *et al.*, New Rhenium Containing Seignettomagnets and Ferroelectrics, *Phys. Status Solidi A*, 1978, vol. 44, no. 1, pp. 247–257.
48. Dobrovenskii, V.V., Zasovin, E.A., Mirovitskii, D.I., and Cherepanov, A.K., Microwave-Absorbing Composites with Absorbing-Grating Layers, *Usp. Sovrem. Radioelektron.*, 2000, no. 2, pp. 61–66.
49. Bruzzzone, C.L. and Hoyle, C.D., USA Patent 5925455, 1999.
50. Semenenko, V.N., Chistyayev, V.A., and Ryabov, D.E., Electrical Properties of Composites Containing Microwave Dielectric Resonator Inclusions, *Preprint of Joint Inst. of High Temperatures, Russ. Acad. Sci.*, Moscow, 1999, no. 4-430.

Searching for high-k RE₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ glass matrix

S. Mukherjee, Y. H. Lin, T. H. Kao, C. C. Chou, and H. D. Yang

Citation: J. Appl. Phys. **111**, 064103 (2012); doi: 10.1063/1.3694737View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3694737>View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v111/i6>

Published by the American Institute of Physics.

Related ArticlesEffects of alignment, pH, surfactant, and solvent on heat transfer nanofluids containing Fe₂O₃ and CuO nanoparticlesJ. Appl. Phys. **111**, 064308 (2012)Size effect on the structural, magnetic, and magnetotransport properties of electron doped manganite La_{0.15}Ca_{0.85}MnO₃J. Appl. Phys. **111**, 07D729 (2012)

Determination of spin-dependent Seebeck coefficients of CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction nanopillars

J. Appl. Phys. **111**, 07C520 (2012)Effect of packing fraction on ferromagnetic resonance in NiFe₂O₄ nanocompositesJ. Appl. Phys. **111**, 07E348 (2012)

Ultrahard magnetic nanostructures

J. Appl. Phys. **111**, 07E345 (2012)

Additional information on J. Appl. Phys.Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journalTop downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloadedInformation for Authors: <http://jap.aip.org/authors>**ADVERTISEMENT****FIND THE NEEDLE IN THE
HIRING HAYSTACK**Post jobs and reach
thousands of hard-to-find
scientists with specific skills<http://careers.physicstoday.org/post.cfm> **physicstoday JOBS**

Searching for high- k RE_2O_3 nanoparticles embedded in SiO_2 glass matrix

S. Mukherjee, Y. H. Lin, T. H. Kao, C. C. Chou, and H. D. Yang^{a)}

Department of Physics, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, Taiwan

(Received 6 November 2011; accepted 18 February 2012; published online 21 March 2012)

Significant experimental effort has been explored to search and characterize high- k materials with magnetodielectric effect (MDE) of series of rare earth (RE) oxide (RE_2O_3) nanoparticles (NPs) embedded in SiO_2 glass matrix by a sol-gel route. Properly annealed sol-gel glass (in which $\text{RE} = \text{Sm}$, Gd , and Er) shows colossal response of dielectric constant along with diffuse phase transition and MDE around room temperature. The radial distribution functions, reconstructed from extended x-ray absorption fine structure, show the shortening of RE^{3+} -O depending on the RE_2O_3 NP size, which is consistent with oxygen vacancy induced dielectric anomaly. The magnetoresistive MDE is very much conditioned by magnetic property of RE_2O_3 NP grain, the degree of deformation of the lattice and constituent host. © 2012 American Institute of Physics. [http://dx.doi.org/10.1063/1.3694737]

I. INTRODUCTION

The urge of device miniaturization has recently encouraged many researchers worldwide for the development of composite oxide nanoparticles (NPs) to tailor desired magnetic, dielectric, and other properties by altering the type and concentration of the dopant ions. Such an approach allows one to employ the best available materials for each phase, whose properties are known *a priori* due to the scarcity of magnetoelectric multiferroic single crystals,^{1,2} to suit the desired application. Recent reports of giant dielectric constant have directed considerable attention to several new material systems, such as perovskite-related materials $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}$, $\text{Bi}_{2/3}$, $\text{Y}_{2/3}$, $\text{La}_{2/3}$),^{3,4} $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$,⁵ Nd_2O_3 doped $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$,⁶ Fe-containing complex perovskites $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}$, Sr , Ca ; $B = \text{Nb}$, Ta , Sb),^{7,8} nonperovskite material $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO),⁹ percolative BaTiO_3 -Ni composites,¹⁰ electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, and hole-doped insulators $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.¹¹⁻¹³ However, the sensitivity of these complex oxides to strain, stoichiometry, phase heterogeneities, oxidation state, disorder, etc., can lead to drastic modifications in their electronic, magnetic, and electric properties at the nanoscale. Therefore, searching for alternative materials containing single-valence ions with superior phase stability and compatible with planarization technology is highly desired. In previous articles, we have presented interesting particle size dependent colossal dielectric response along with magnetodielectric effect (MDE) in Er_2O_3 and Eu_2O_3 nano-glass composite systems.^{14,15} From the obtained results, there are colossal enhancements of dielectric constant and large MDEs in the Er_2O_3 case,¹⁴ while those in the Eu_2O_3 case, smaller responses were observed.¹⁵ Obviously, the different electronic and magnetic properties for Er_2O_3 and Eu_2O_3 play a crucial role. However, these results suggest great promise in further systematic investigation to distinguish the mechanisms that contribute to colossal dielectric responses along

with MDEs in other RE_2O_3 : SiO_2 nano-glass composite systems ($\text{RE} \sim$ rare earth, a series of elements from La to Lu with stable RE^{3+}) with different RE_2O_3 NP size. The purpose of this study is to find amorphous high- k oxide candidates and MDEs with superior phase stability for gate dielectrics from a lineup of rare earth metal oxides embedded in the SiO_2 matrix, and to find a sequential coupling between different constituents among these nano-glass composite materials.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The RE_2O_3 : SiO_2 nano-glass composite system ($\text{RE} \sim$ La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) was synthesized by a single-stage sol-gel process under atmospheric condition at moderate temperature. The process is based on the hydrolysis of precursor (tetraethylorthosilicate) and subsequent condensation of hydrolyzed precursor in a medium containing a hydroalcoholic solution of rare earth salt (0.5 mol. % concentration) (Fig. 1(a), Table I) as described elsewhere.¹⁶ The dried monolithic transparent gel samples were calcined at different temperatures up to 1200 °C (Fig. 1(b)).

An ultrahigh-resolution TEM (Model: JEM-3010, JEOL) was employed to analyze the detailed structure of samples. The dielectric measurements were carried out with an LCR meter (Model E4980 A, Agilent) in conjunction with a laboratory built cryostatic arrangement integrated to the physical properties measurement system (Model: 6000, Quantum Design). Room temperature extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) experiments were carried out at the Gd L_{III} -edge in fluorescence mode (very low concentration of Gd^{3+}) at the 17 C beamline in the National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC), Hsinchu, Taiwan. The EXAFS analysis was based on a multiparameter single-scattering fit (by the FEFFIT code¹⁷ and using the standard IFEFFIT data analysis package) in the R -space from the first two coordination shells; the fitting in the k -space (k^2 -weighted $\chi(k)$ with a k -cut range from 2.5–8 Å⁻¹) led to the same result. A reference sample of bulk Gd_2O_3 (unsupported SiO_2 glass matrix) was used as a model standard for determining coordination numbers and inter-atomic distances.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: yang@mail.phys.nsysu.edu.tw.

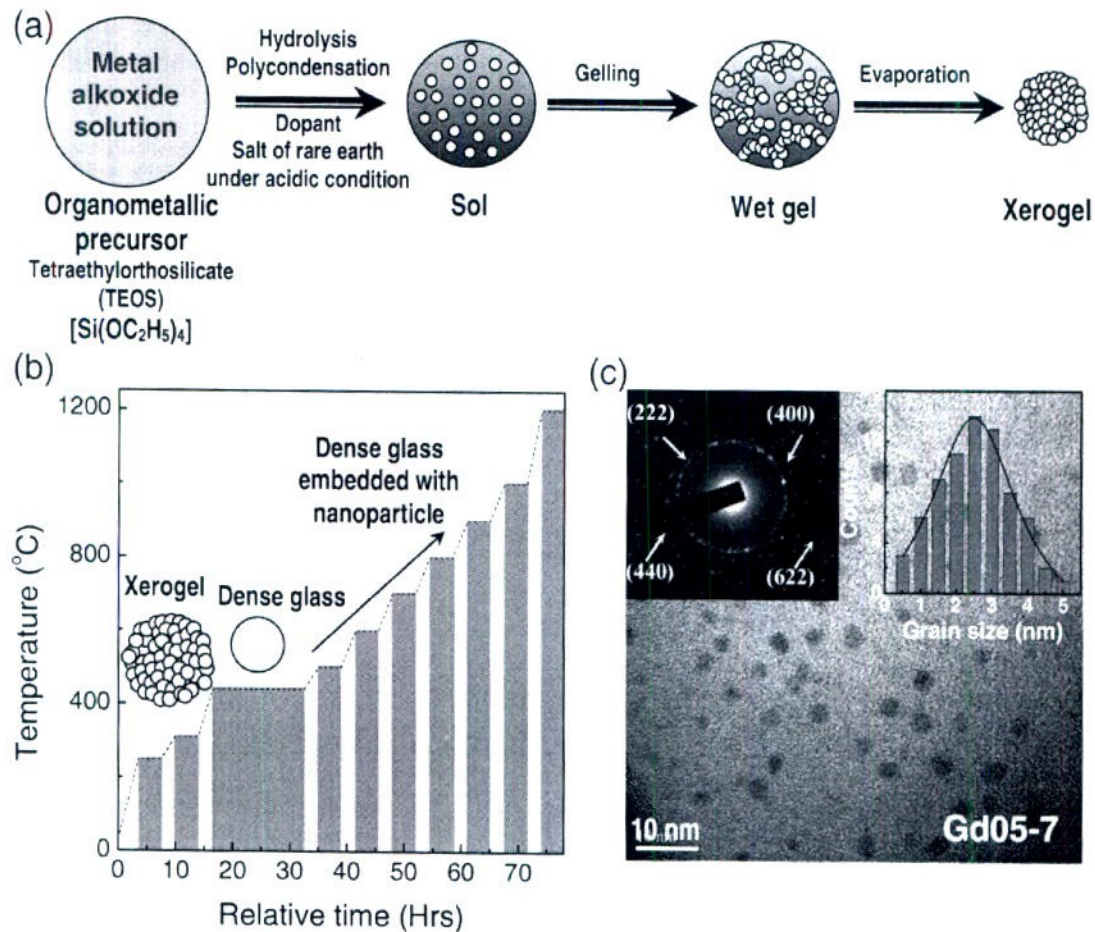


FIG. 1. (Color online) (a) Sol-gel process. (b) Gel-glass embedded with rare earth nanoparticle calcination process. (c) TEM image of Gd05-7 (Gd_2O_3 doped gel-glass calcined at 700 °C), right inset: particle size distribution histogram and left inset: electron diffraction.

In obtaining the EXAFS function $\chi(k)$, the background absorption features which were superimposed on the EXAFS oscillations were removed from the spectrum using spline fit to both the pre- and post-edge regions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 illustrates the temperature dependent ϵ' of series of rare earth oxide nano-glass composite systems calcined at 700 °C in the absence of magnetic field. Here, we concentrate the variations of temperature dependent dielectric behavior mainly on the 700 °C sample for the sake of clarity. Besides that, the possibility of formation of other rare earth oxide phase (e.g., $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) mixture with crystalline RE_2O_3 is ruled out at 700 °C for low dopant concentration (0.5 mol. %).¹⁸ Interestingly, RE_2O_3 : SiO_2 nano-glass composite systems in

which $\text{RE} \sim \text{Sm, Gd, Er}$ show colossal enhancement of dielectric constant ($\epsilon' \sim 10^3$) around room temperature. The nature of the variation of the ($\epsilon' - T$) curves represents well defined maxima and notable dielectric broadening around ϵ'_m (maximum value of ϵ') with high ϵ' and different from pure bulk RE_2O_3 . However, the present study also stimulates us for further exhaustive investigation on a typical Gd_2O_3 : SiO_2 nano-glass composite system with different Gd_2O_3 NP size to throw more light, exploring the origin and application feasibility on these rich dielectric materials. Typical data are shown for a Gd_2O_3 : SiO_2 nano-glass composite system having 0.5 mol. % dopant (Gd_2O_3) concentration calcined at different temperatures, namely, 700, 800, 900, and 1200 °C (henceforth referred to as Gd05-7, Gd05-8, Gd05-9, and Gd05-12, respectively).

The TEM image of the powder specimen Gd05-7 (Fig. 1(c)) shows nearly spherical NPs of Gd_2O_3 (~ 3 nm) embedded in the glass matrix. The particle size distribution histogram of the sample (calculated from Fig. 1(c)) is shown in the right inset of Fig. 1(c). The selected-area electron-diffraction pattern shows spotted ring patterns, suggesting development of regions of localized crystallinity (left inset of Fig. 1(c)). Figure 3(a) illustrates the temperature dependence of the real part of relative dielectric permittivity (ϵ') of the Gd05-7 sample at several selective frequencies (0.1–100 kHz). The shape of the curves,

TABLE I. Compositions of the $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), H_2O , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solutions used in the sol-gel process.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (gm)	H_2O (gm)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (gm)	Mole ratio of H_2O to $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Volume	SiO_2 content (gm/100 cc)
169.5	292.8	37.5	20	500	9.80

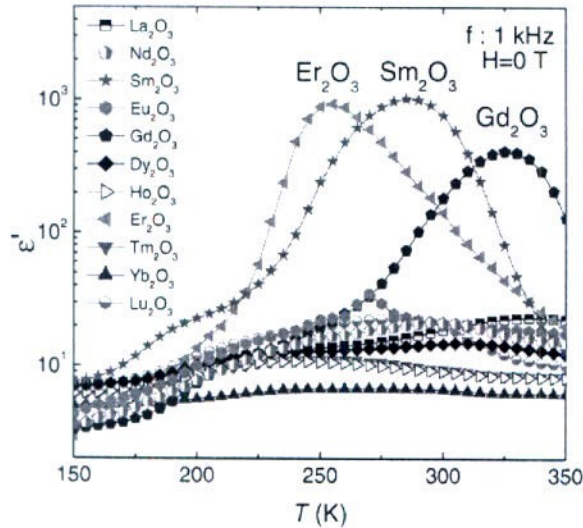


FIG. 2. (Color online) The ϵ' - T curves of RE_2O_3 (gel-glass calcined at 700 °C) at 1 kHz without applied magnetic field.

all with a well-defined maxima at $T_m \sim 325$ K, are notably different from those observed in classical relaxor ferroelectrics, which are characterized by a broad dielectric permittivity exhibiting maxima with frequency dispersion. However, such a dielectric broadening around ϵ'_m is indicative of a diffuse phase transition (DPT)^{14,15,19} with high ϵ' (~ 980 at 0.5 kHz), quite different from and much higher than that of pure bulk Gd_2O_3 ($\epsilon' \sim 12$ (Ref. 20)) and of SiO_2 ($\epsilon' \sim 3.9$). The space-charge or interfacial polarization may be operative in this specimen at temperatures above T_m . However, the enhancement of dielectric permittivity occurs even at temperatures below T_m (~ 280 – 300 K). Therefore, any space-charge or interfacial polarization as the source of the enhancement of dielectric permittivity below T_m is not evident. Temperature dependence of ϵ' of Gd05 samples calcined at 700 °C, 800 °C, 900 °C, and 1200 °C measured at 1 kHz are elucidated in the inset of Fig. 3(a). It is obvious that the ϵ' value is larger with the lower calcined temperature sample (i.e., particle size dependent effect). Interestingly, as crystal size increases with higher annealing temperatures, the ϵ' value, and hence the associated DPT behavior, decreases. At this moment, there is the possibility of formation of the $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mixture with crystalline RE_2O_3 at a higher calcined temperature (~ 1200 °C) even for low dopant concentration.^{18,21} Structural change at ~ 1200 °C may affect further disappearing DPT behavior. In fact, we did not emphasize on the sample obtained at 1200 °C, where the observed dielectric value without DPT behavior is almost comparable with pure bulk RE_2O_3 (unsupported with SiO_2). In addition, the possibility of the contact between the electrodes and sample influencing the dielectric properties is excluded by using different sample thicknesses and different electrode materials. In both cases, dielectric constant changes are found to be within experimental errors, indicating the intrinsic nature of this measurement.

To shed more light on the role of the relaxation dynamics, Fig. 3(b) depicts the temperature dependence of the dielectric loss tangent, $\tan\delta$, for various frequencies. The main feature observed is the appearance of two maxima

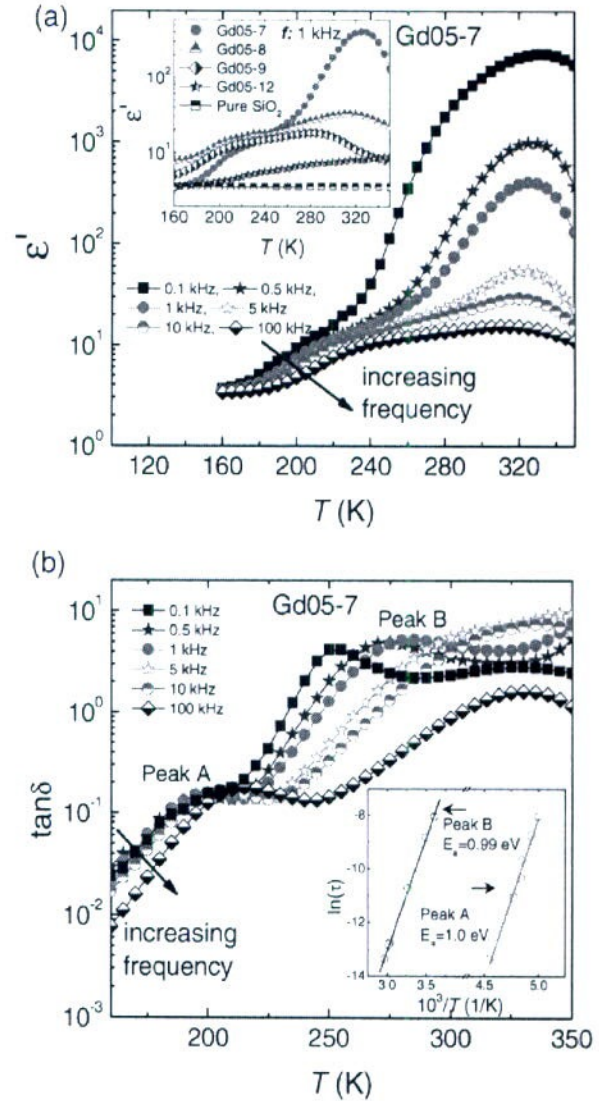


FIG. 3. (Color online) (a) The ϵ' - T curves of Gd05-7 at different frequencies, inset: (ϵ' - T) curves at different calcined temperatures. (b) Dielectric loss $\tan\delta$ of Gd05-7 at different frequencies, inset: representative Arrhenius plot of the relaxation time of Gd05-7.

(peak A ~ 200 K and peak B ~ 300 K) with low dielectric loss of $\tan\delta$ - T . The peaks shift to higher temperatures as the frequency increases. The intensity of peak A is weaker (~ 0.15) than that of peak B. The most important outcome of this analysis is complemented by reading off loss-peak positions in the temperature- and frequency- dependent plot. In the inset of Fig. 3(b), the resulting temperature dependence of τ is shown in an Arrhenius representation. Near the DPT temperature (T_m), thermally activated behavior $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ is observed with an energy barrier E_a of about 1.0 eV. These experimental facts suggest that the dielectric relaxation process might be closely associated with the presence of thermally activated oxygen vacancies. Thermally activated reorientation of dipole moment via the vacancy jumping (or, more correctly, the oxygen ion jumping through the oxygen vacancy) has been suggested as the origin of the dielectric relaxation with activation energy ~ 0.7 – 1.2 eV.^{22,23}

Our present results are similar to recent experimental findings^{22,23} that electrical properties of perovskite-type ABO_3 materials are considered as the fingerprints of the oxygen vacancies.

The $\epsilon' - T$ plot (Fig. 4) of Gd05-7 shows a decrease of ϵ' under magnetic fields up to 9 T observed around the transition regime 200–350 K at 1 kHz. This nano-glass composite system consists basically of a mixture of nanocrystalline Gd_2O_3 grains separated by an insulating inter-grain (SiO_2 matrix). The contribution of grain (NP Gd_2O_3) resistance (R_g , values obtained from equivalent circuit model by analyzing the impedance data) of Gd05-7 as a function of measuring temperature in the presence of external magnetic field is shown in the inset of Fig. 4. Concomitantly, $R_g(T)$ reveals a metal to insulator like transition coinciding with T_m of $\epsilon'(T)$ (Fig. 3(a)) and interestingly, R_g increases under magnetic field as in magnetoresistive materials. It has been established that magnetic NPs often show magnetoresistive properties,²⁴ attributed to spin-polarized tunneling. The observed MDE in $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nano-glass composite systems is caused essentially through the combination of magnetoresistance and Maxwell-Wagner effect, as recently predicted by Catalan.²⁵ While the NP Gd_2O_3 resistance increases with the increase in external magnetic field, i.e., positive magnetoresistance, the dielectric constant decreases with the increase in the external magnetic field, i.e., negative MDE.

Extended EXAFS experiments were performed at the Gd L_{III} -edge to obtain further detailed information on the local surroundings of the chemical elements of the Gd-oxide doped nano-glass composite system. The broad dielectric anomaly in $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ can be plausibly attributed to oxygen vacancy defects, which are implied by the EXAFS measurements. Of particular interest are the coordination number of oxygen around the Gd atom and type of

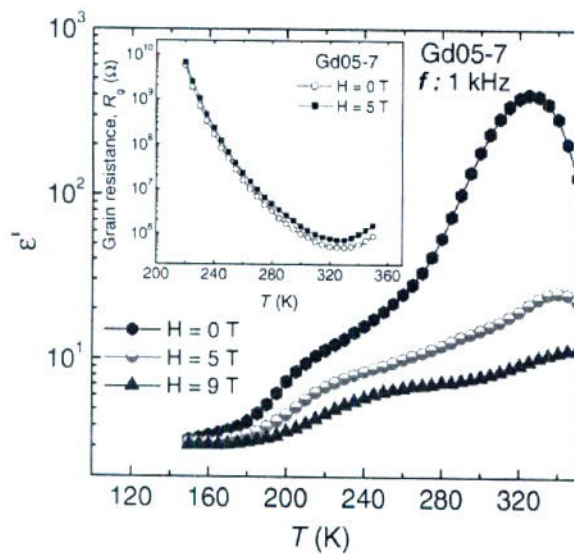


FIG. 4. (Color online) The $\epsilon' - T$ curves of Gd05-7 measured under different applied magnetic fields. Inset: temperature dependence of grain resistance (R_g) calculated from impedance complex plane plots with external magnetic field.

neighbors, the interatomic distance between the Gd atom and the surrounding oxygen, and the Debye-Waller factors which contain the mean-square relative displacements due to static disorder or thermal vibration. Figure 5 depicts the room temperature experimental EXAFS spectra of samples Gd05-7, Gd05-8, and Gd05-9. The EXAFS signals weighted by k^2 [i.e., $k^2\chi(k)$] are shown in Fig. 5(a), and the moduli of their Fourier transforms $|F(R)|$ are presented in Fig. 5(b). The EXAFS spectra in Fig. 5(a) look very much the same, at first glance, and thus one would not expect a major difference in the Fourier transform data. The Fourier transform modulus (Fig. 5(b)) exhibits two main

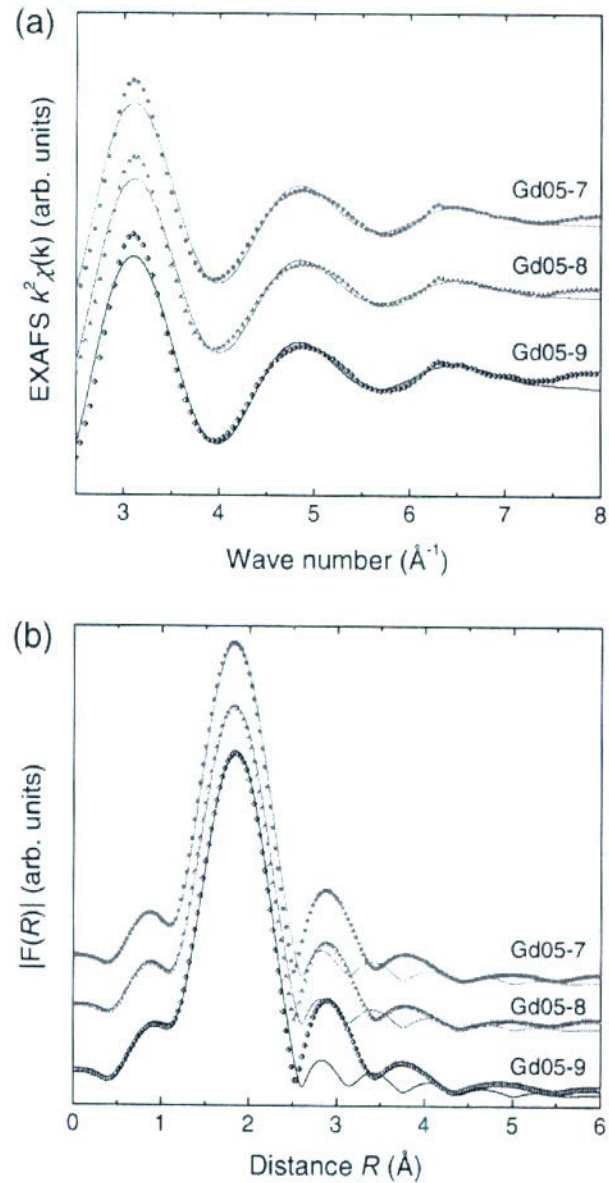


FIG. 5. (Color online) Gd L_{III} -edge EXAFS spectra of Gd^{3+} -doped SiO_2 glass samples calcined at different temperatures. Spectra are vertically shifted for clarity. (a) k^2 -weighted EXAFS signals. (b) Fourier transform moduli radial distribution functions. Both experimental data (symbols) and the best-fit theoretical curves (dashed) are also reported. The transformation range is $k = 2.5\text{--}8 \text{ \AA}^{-1}$ for all the spectra and the range for the first coordination shell fit is $R = 1\text{--}3 \text{ \AA}$.

TABLE II. Results of the quantitative analysis of the first coordination shell derived from EXAFS filtered data of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ nano-glass composite systems at different calcinations temperatures. N , R , and σ^2 are the average coordination number, interatomic distance, and relative mean square displacement (Debye-Waller factor), respectively.

Sample	Bond type	EXAFS		
		N	$R + \Delta$ (Å)	σ^2 (Å ²)
Gd05-7	First coordination shell	5.3 ± 0.2	2.216 ± 0.012	0.016 ± 0.002
Gd05-8		5.6 ± 0.2	2.234 ± 0.011	0.015 ± 0.003
Gd05-9		5.8 ± 0.3	2.248 ± 0.013	0.014 ± 0.002
Gd_2O_3	(Gd^{3+} -O)	6.0 ± 0.2	2.265 ± 0.012	0.007 ± 0.003

coordination peaks: the first one, located at $R \sim 1.8$ Å corresponds to the interatomic distances of Gd^{3+} -O (first coordination shell), while the second one (not growing properly) is located at $R \sim 2.8$ Å, indicating mostly the amorphous environment of Gd,²⁶ as expected for a Gd-Gd coordination (second coordination shell) in a crystal. However, the TEM results (Fig. 1(c)) confirm the presence of NPs Gd_2O_3 with localized crystallinity in the glass specimen calcined at 700 °C. The fitting results of Gd^{3+} -O interatomic distances obtained from Fig. 5 are summarized as a function of calcination temperatures in Table II. The values obtained from the EXAFS spectra are not significantly different in all the glass specimens with very low doping concentration. However, on close inspection it is evident that the average Gd^{3+} -O interatomic distance of Gd05-7 is shorter than that of Gd05-8, Gd05-9, and bulk Gd_2O_3 (unsupported SiO_2 glass matrix), suggesting that oxygen ions surrounding the oxygen vacancies around Gd ions should concurrently involve a relaxation toward their adjacent vacancies and, as a result, a shorter bond length can be attributed.²⁷ This argument can, presumably, also be applied to the $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ NP-glass system.²¹ It has been found that silica gel becomes porous glass when calcined at ~ 400 °C and that the collapse of the pores starts at ~ 700 °C and becomes nearly complete at ~ 800 °C.²⁸ So, when silica gels doped with various RE^{3+} doped ions (even low concentration) are subjected to systematic heating, $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ groups condense to $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ bonds and thus enhancing the collapse of the silica pores also possibly is initiated near about 700 °C, which triggers isolated metal oxide ions loosely attached to the pores to be detached to form clusters. The dimensions of the clusters reside in the nanometer range. At the 700 °C calcined sample, in rare earth oxide NPs, oxygen vacancies could be easily created by loss of oxygen at low oxygen partial pressure, according to $\text{O}_o \leftrightarrow \text{V}_o + 1/2\text{O}_2$. Based on these considerations, the formation of oxygen vacancies inside the NPs influence the bond-length change, and the number of oxygen atoms surrounding the Gd atom should also decrease. This argument is in fair agreement with the result of a relative decrease in the number of nearest neighbors (Table II) in Gd05-7 in comparison with other high temperature calcined samples. At a higher temperature, namely, 800 °C, the collapse of larger pores also takes place, agglomerate more RE_2O_3 to

form bigger size NPs.²⁹ This implies that annealing at higher temperatures increases the particle size with lower V_o concentration. These results are consistent with dielectric studies, resulting in the decrease in dielectric constant along with DPT behavior by annealing the sample at higher temperatures. Likewise, the Debye-Waller factor increases with decreasing NP size, indicating that the disorder in oxygen environment increases with lower calcination temperatures. In this connection, it is relevant to refer to the important findings of RE^{3+} doped EXAFS studies by Rocca *et al.*³⁰ on the densification of silica xerogels as a function of heat treatment up to 900 °C. Their measurements have shown that the densification of xerogel without evidence of clustering of RE^{3+} induces a decrease of the coordination number and a shortening of the main RE-O distance and absence of RE-RE correlation. Nevertheless, our TEM studies in densified glass specimens (700 °C and above) have revealed clear detectable NP with separation. So, it is reasonable to assume that the shortening of Gd^{3+} -O and the decrease of the coordination number with lower calcined nano-glass specimens is dependent on NP size (or, more correctly, the oxygen vacancy), for which further experiments of all the rare earth with different doping concentrations are still necessary. Therefore, our EXAFS findings provide additional insight into the origin of the unusually colossal room-temperature dielectric response in rare earth oxide NP embedded oxide glasses.

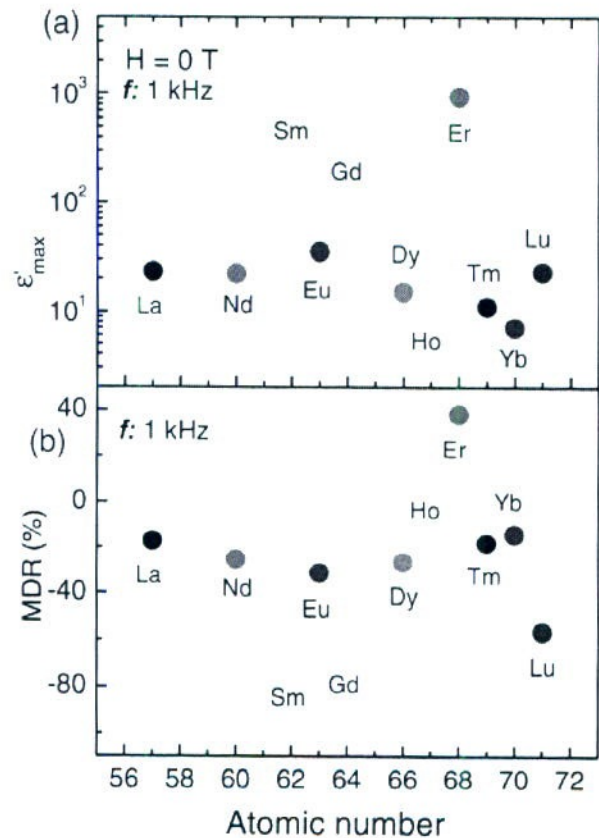


FIG. 6. (Color online) (a) Maximum value of dielectric constant, and (b) MDR under 5 T applied field of $\text{RE}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ nano-glass composite systems calcined at 700 °C with rare earth atomic number.

The amorphous self-organized nano-glass composite systems may be the promising high- k gate dielectrics due to its reproducible high dielectric constant (Fig. 6(a)), single-stage process in air at moderate temperature, and good compatibility with a modern microelectronics processing technique. The present systems also show MDEs around the transition temperature. The magnetodielectric ratio (MDR), $(\Delta\epsilon'_{\max}(H_{5T})/\Delta\epsilon'_{\max}(0))\% = ([\epsilon'_{\max}(H_{5T}) - \epsilon'_{\max}(0)]/\epsilon'_{\max}(0))\%$ at 1.0 kHz is plotted as a function of atomic number of the rare earth elements near T_m as shown in Fig. 6(b). The $\text{RE}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ nano-glass composite systems in which $\text{RE} = \text{Sm, Gd, Er, and Lu}$ show a colossal response of dielectric constant under applied magnetic field. The sol-gel process provides a convenient way for tailoring phase pure, self-organized NPs of nearly uniform sizes (Fig. 1(c), particle size distribution histogram), and for facilitating homogeneous dispersion of these metal-oxide NPs in the silica matrix. It is believed that the sol-gel derived NP-glass composite systems prepared and calcined in identical condition (Fig. 1(b)), and the particle size distributions of all rare earth oxide at a specific calcined temperature is nearly equal (say 700 °C, we have checked for Er, Eu, Gd, and La systems). These rare earth oxide NPs are rigidly fixed within the insulating silica matrix at all temperatures. So this dielectric behavior does not arise from the physical motion of the NPs. This feature takes place inside the rare earth NP grain and they are very much conditioned by the magnetic property of the NP grain, the potential barriers in the grain boundaries, the degree of deformation of the lattice and the crystallites, as well as the grain size and their constituent host. Why does $\text{RE} = \text{Sm, Gd, and Er}$ show much larger effects than other rare earths? It needs further investigation using magnetic and non-magnetic rare earth oxide NPs together with different doping concentrations to explore the mechanism and application feasibility on these rich dielectric materials.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we have synthesized self-organized RE_2O_3 NPs with almost equal size and separation embedded in SiO_2 glass matrix by the sol-gel method. Properly annealed sol-gel glass (in which $\text{RE} = \text{Sm, Gd, and Er}$) shows an interesting colossal response of dielectric constant along with DPT and MDE around room temperature. The experimental facts strongly suggest that the dielectric anomaly with DPT behavior is related to oxygen vacancy-induced dielectric relaxation in the material without ferroelectric phase transition. The MDE observed in this glassy composite is considered to be associated with the direct consequence of magnetoresistance changes depending on the calcination temperatures (magnetic NP size). The present study on highly stable high- k material, developed by cost effective, single-stage, and reproducible process in atmospheric conditions, might provide an alternative route to seek a potential candidate for device applications.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by National Science Council, Taiwan under Grant No. NSC 100-2112-M-110-004-MY3. We are indebted to NSRRC, Hsinchu, Taiwan for doing the EXAFS experiment.

- ¹G. Lawes, R. Tackett, B. Adhikary, R. Naik, O. Masala, and R. Seshadri, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242903 (2006).
- ²Y. S. Koo, T. Bonaedy, K. D. Sung, J. H. Jung, J. B. Yoon, Y. H. Jo, M. H. Jung, H. J. Lee, T. Y. Koo, and Y. H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 212903 (2007).
- ³C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* **293**, 673 (2001).
- ⁴J. Liu, C. G. Duan, W. G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, *Phys. Rev. B* **70**, 144106 (2004).
- ⁵S. G. Martín, A. M. Orrantia, M. H. Aguirre, and M. Á. A. Franco, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 043110 (2005).
- ⁶Z. Yang, Y. Hou, B. Liu, and L. Wei, *Ceram. Int.* **35**, 1423 (2009).
- ⁷Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022904 (2007).
- ⁸I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
- ⁹J. B. Wu, C. W. Nan, Y. H. Lin, and Y. Deng, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217601 (2002).
- ¹⁰C. Pecharrmán, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, S. López-Esteban, and J. S. Moya, *Adv. Mater.* **13**, 1541 (2001).
- ¹¹J. L. Cohn, M. Peterca, and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B* **70**, 214433 (2004).
- ¹²T. Park, Z. Nussinov, K. R. A. Hazzard, V. A. Sidorov, A. V. Balatsky, J. L. Sarrao, S. W. Cheong, M. F. Hundley, J. S. Lee, Q. X. Jia, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017002 (2005).
- ¹³J. Rivas, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, and M. A. Señas-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6224 (2004).
- ¹⁴S. Mukherjee, C. H. Chen, C. C. Chou, K. F. Tseng, B. K. Chaudhuri, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **82**, 104107 (2010).
- ¹⁵S. Mukherjee, C. H. Chen, C. C. Chou, and H. D. Yang, *Europhys. Lett.* **92**, 57010 (2010).
- ¹⁶S. Mukherjee, A. K. Pal, S. Bhattacharya, and J. Raittila, *Phys. Rev. B* **74**, 104413 (2006).
- ¹⁷A. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and M. Newville, *FEFFIT Manual within the FEFF Project* (University of Washington, Seattle, WA, 1992–1999).
- ¹⁸A. Maqsood, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 837 (1997).
- ¹⁹J. Rivas, J. Mira, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Dec, W. Kleemann, and M. A. Señas-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242906 (2006).
- ²⁰J. Kwo, M. Hong, A. R. Kortan, K. T. Queeney, Y. J. Chabal, J. P. Mannearts, T. Boone, J. J. Krajewski, A. M. Sergeant, and J. M. Rosamilia, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 130 (2000).
- ²¹S. Mukherjee, C. H. Chen, C. C. Chou, K. F. Tseng, B. K. Chaudhuri, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **84**, 056103 (2011).
- ²²O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, and J. M. Siqueiros, *J. Appl. Phys.* **97**, 084107 (2005).
- ²³C. Ang, Z. Yu, and L. E. Cross, *Phys. Rev. B* **62**, 228 (2000).
- ²⁴J. Tang, L. Feng, and J. A. Wiemann, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2522 (1999).
- ²⁵G. Catalan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102902 (2006).
- ²⁶N. D. Afify, G. Dalba, C. Armellini, M. Ferrari, F. Rocca, and A. Kuzmin, *Phys. Rev. B* **76**, 024114 (2007).
- ²⁷A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **65**, 174117 (2002).
- ²⁸M. Nogami and Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids* **37**, 191 (1980).
- ²⁹D. M. Krol and J. G. Van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 131 (1984).
- ³⁰F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger, and F. Monti, *J. Non-Cryst. Solids* **293–295**, 112 (2001).