

## Właściwości magnetostrykcyjne kompozytów multiferroicznych

**Streszczenie.** Magnetostrykcyjne materiały kompozytowe wykazujące efekt magnetoelektryczny (ME) są obecnie szeroko badane zarówno dla celów poznawczych jak i aplikacyjnych. Szczególny nacisk kładzie się na kompozyty zawierające fazę magnetostrykcyjną i ferroelektryczną, w których efekt magnetoelektryczny jest znacznie większy niż w materiałach jednofazowych. W opracowaniu przedstawiono warunki syntezy oraz właściwości magnetostrykcyjne i magnetoelektryczne kompozytów ceramicznych składających się z magnetycznych warstw ferrytu  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  rozdzielonych warstwami ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$ . Kompozyt warstwowy posiada znacznie większą magnetostrykcję i prawie dwukrotnie większy współczynnik magnetoelektryczny od najlepszego kompozytu proszkowego. W porównaniu do kompozytów prezentowanych w literaturze badane materiały posiadają relatywnie wysokie współczynniki magnetoelektryczne co sprawia, że mogą być zastosowane w sensorach, aktuatorach i przetwornikach ultradźwiękowych.

**Abstract.** Magnetolectric effect (ME) in magnetostrictive materials are intensively studied for his fundamental interest and his practical applications. The ME effect observed for single phase materials is usually small. Much larger effect can be obtained in composites consisting of two functional phases: magnetostrictive phase, in which a strain is produced by application of a magnetic field and piezoelectric phase, in which a change in electric polarization is produced by an applied stress. In this paper the synthesis, magnetostriction and magnetoelectric effect of bulk and multilayer composites consisting of ferroelectric ( $\text{BaTiO}_3$ ) and ferrite layers ( $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$ ) was investigated. The magnetostriction and magnetoelectric coefficient of multilayer composite is markedly higher than that of bulk ceramic composite. Compared to other composites presented in literature, the presented materials possess relatively high magnetoelectric effect, and may be applied in sensors, actuators and ultrasonic transducers. (*Magnetostrictive properties of multiferroic composites*).

**Słowa kluczowe:** kompozyt magnetoelektryczny, magnetostrykcja, efekt magnetoelektryczny, tensometria, współczynnik piezomagnetyczny.

**Keywords:** magnetolectric composites, magnetostriction, magnetoelectric effect, strain gauge technique, piezomagnetic coefficient.

### Wprowadzenie

Postęp w technologiach mikro i nanoelektronicznych jest bezpośrednio związany z osiągnięciami w dziedzinie inżynierii materiałowej. Szeroki wachlarz badanych obecnie materiałów typu Smart (ang.: Smart Magnetic Materials – SMM) zapewnia możliwości opracowania nowych, innowacyjnych komponentów i urządzeń, których właściwości fizyczne i chemiczne będą wrażliwe na zmiany parametrów otoczenia, takich jak temperatura, ciśnienie, pola elektryczne, pola magnetyczne, itp. Jedną z grup materiałów SMM, cieszących się obecnie dużym zainteresowaniem naukowców, są materiały będące połączeniem materiałów magnetostrykcyjnych i piezoelektrycznych. Kompozyty te tworzą nową klasę materiałów funkcjonalnych nazwaną magnetoelektrykami [1-17].

Współistnienie w obrębie jednego materiału kompozytowego dwóch różnych podukładów implikuje obecność zjawisk fizycznych charakterystycznych dla każdego z nich. Materiał taki posiada więc zarówno właściwości magnetostrykcyjne (podukład ferromagnetyczny) jak i piezoelektryczne (podukład ferroelektryczny). Połączenie tych właściwości prowadzi do sprzężenia magnetoelektrycznego (ME). W wyniku magnetostrykcji materiał doznaje naprężeń mechanicznych pod wpływem pola magnetycznego. Powstałe w ten sposób odkształcenia mechaniczne prowadzą do zmiany polaryzacji elektrycznej. Naprężenia powodują wzrost polaryzacji domen w kierunku rozciągania i spadku polaryzacji domen w kierunku ściskania. Zmiana polaryzacji jest związana ze zmianą gęstości ładunków elektrycznych w pobliżu ścian domenowych co jest przyczyną indukowania pola elektrycznego w całych domenach [1-8].

Magnetoelektryczne właściwości materiałów charakteryzowane są przez współczynnik magnetoelektryczny  $\alpha_{ME}$ , który wyraża się wzorem [1, 2]:

$$(1) \quad \alpha_{ME} = \frac{U}{d \cdot H_{AC}}$$

gdzie  $U$  jest napięciem mierzonym pomiędzy powierzchniami próbki,  $d$  jest grubością próbki, zaś  $H_{AC}$  jest amplitudą natężenia sinusoidalnie zmiennego pola magnetycznego.

Głównym czynnikiem wpływającym na właściwości magnetoelektryczne kompozytów jest ich magnetostrykcja, która związana jest ze zmianą wymiarów ciała stałego wymuszoną przez przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne.

Magnetostrykcję charakteryzuje się przez względną zmianę rozmiarów ciała:

$$(2) \quad \lambda = \frac{\Delta l}{l}$$

gdzie  $l$  jest rozmiarem wyjściowym, a  $\Delta l$  jest zmianą tego rozmiaru wymuszoną przez zewnętrzne pole magnetyczne.

Zazwyczaj materiały mają różne właściwości magnetostrykcyjne w różnych kierunkach względem przyłożonego pola magnetycznego. Z tego powodu wyznacza się współczynnik magnetostrykcji wzdłużnej  $\lambda_{||}$  charakteryzujący względną zmianę rozmiaru ciała, gdy mierzy się tę zmianę wzdłuż przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego oraz współczynnik magnetostrykcji poprzecznej  $\lambda_{\perp}$  określający zmianę rozmiaru ciała w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola magnetycznego. Ponadto wprowadza się pojęcie magnetostrykcji kształtu:

$$(3) \quad \lambda_{\tau} = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}$$

oraz magnetostrykcję objętości:

$$(3) \quad \lambda_v = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$$

Pierwotnie zjawisko magnetostrykcji nie znajdowało zastosowania w technice, gdyż odkształcenia względne materiałów jednoskładnikowych takich jak Fe, Ni czy Co wynosiły maksymalnie kilkadziesiąt ppm. Obecnie, materiały o nieporównywalnie większej magnetostrykcji osiągają wartości rzędu 1000 ppm. Od konwencjonalnych materiałów odróżnia ich bardzo szybki czas reakcji na pole magnetyczne, co ułatwia ich zastosowanie w elektronice.

W przedstawionym artykule omówiono warunki syntezy i spiekania oraz właściwości magnetostrykcyjne i magnetoelektryczne kompozytów ceramicznych składających się z magnetycznych warstw ferrytu  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  rozdzielonych warstwami ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$ . Wykonano pomiary magnetostrykcji i efektu magnetoelektrycznego w zależności od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego oraz natężenia stałego pola magnetycznego.

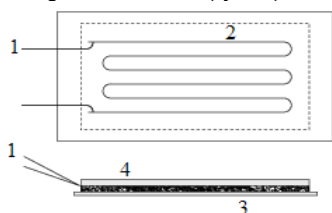
### Synteza materiałów oraz metodyka badań

W celu skalibrowania aparatury do badań magnetostrykcji wytworzono, powszechnie znany z silnych właściwości magnetostrykcyjnych, związek międzymetaliczny  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  (Terfenol D) wykorzystując metodę topienia w łuku elektrycznym. Wykorzystano do tego piec łukowy wyposażony w wolframową elektrodę oraz chłodzony wodą tygiel miedziany, zasilany inwertorowym źródłem prądu z bezkontaktowym zapłonem [12].

Syntezę ferrytu o składzie  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  przeprowadzono na drodze reakcji tlenków w fazie stałej. Wyjściowe tlenki o dużej czystości ( $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) naważono w proporcjach stechiometrycznych i następnie mielono je w młynku kulowym przez 8h. Mieszaninę proszków poddano kalcynacji w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  przez 4h i po ponownym zmieleniu i wykonaniu odpowiednich kształtek spiekano je w zakresie temperatur  $900 - 1050^\circ\text{C}$  przez 5 - 10 h [6, 7].

Do wytwarzania kompozytów ceramicznych wykorzystano komercyjnie dostępny  $\text{BaTiO}_3$  oraz zsyntetyzowany ferryt  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$ . Kompozyty wykonano w postaci pakietów naprzemiennie ułożonych warstw ferrytu oraz ferroelektryka (kompozyt warstwowy) oraz dla porównania w postaci mieszaniny proszków ferrytu i ferroelektryka. Szczegóły syntezy kompozytów omówiono w pracach [7, 10].

Magnetostrykcja materiałów ceramicznych najczęściej zawiera się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu ppm, więc niezbędne są odpowiednio czułe metody pomiarowe. Do badań kompozytów zastosowano metodę tensometryczną. Metoda sama w sobie jest prosta, gdyż opiera się na znanej własności fizycznej drutu metalowego, która polega na zmianie rezystancji wraz z doznawaną przez drut zmianą długości. Tensometr, to odpowiednio ukształtowany przewodnik z określonego materiału ułożony w odpowiedni sposób. Materiał, z jakiego zrobiony jest przewodnik, musi oczywiście charakteryzować się szeregiem określonych właściwości, a mianowicie wykazywać liniową zależność pomiędzy zmianą rezystancji i odkształceniem w możliwie szerokim zakresie, mieć możliwie duży współczynnik czułości na odkształcenie, posiadać możliwie dużą rezystancję właściwą, posiadać możliwie małą histerezę oraz mały współczynnik termicznej zmiany rezystancji. Obecnie druty w tensometrze są najczęściej zatopione w cienkiej warstwie polimerowej, mającej na celu odizolowanie drutu tensometrycznego od materiału badanego i zabezpieczenie drutu przed wilgocią, przy jednoczesnym dobrym przenoszeniu odkształceń materiału badanego. Poniższy schemat prezentuje konstrukcję prostego tensometru (rys. 1).



Rys. 1. Schemat tensometru oporowego: 1 – kontakty, 2 – siatka

drutu tensometrycznego, 3 – podkładka, 4 – materiał izolujący

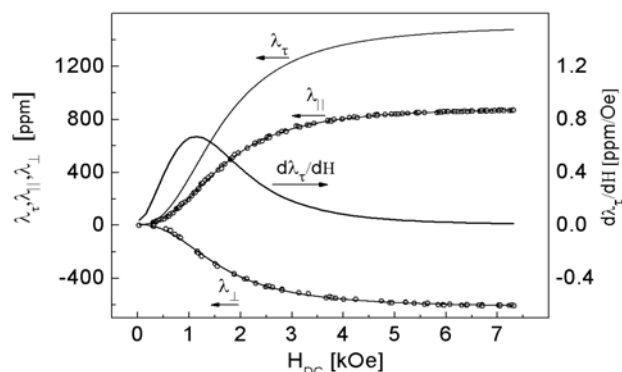
Tensometry są mocowane na badanym obiekcie najczęściej za pomocą odpowiedniego kleju, który też musi spełnić kilka wymagań, z czego najważniejsze, to brak pelzania pod obciążeniem, brak histerezy, wysokie wartości izolacyjne, wysoka przyczepność do podłoża. Jednocześnie, kleje takie powinny się charakteryzować dużą odpornością na czynniki zewnętrzne, jak np. wilgotność.

Ponieważ mierzone odkształcenia są bardzo małe, więc i zmiana oporu tensometru będzie bardzo mała, z tego też względu do pomiaru stosuje się najczęściej układ mostka Wheatstone'a. W zależności od celu i metodyki badań, jeden, dwa lub wszystkie oporniki mostka mogą zostać zastąpione tensometrami. W celu zwiększenia dokładności pomiaru jak i wyeliminowania wpływu zmian temperatury na rezystancję poszczególnych gałęzi mostka zastosowano układ czterech tensometrów. W sytuacji, gdy iloczyn oporów są sobie parami równe, mostek jest w równowadze a napięcie  $V_{OUT}$  wynosi zero. Jeśli jeden z tensometrów ulegnie odkształceniu, opór tego tensometru zmieni się przez co cały mostek nie będzie już w równowadze i na jego wyjściu pojawi się napięcie  $V_{OUT}$ . Napięcie niezrównoważenia mostka było mierzone przez miernik  $\text{TMX-0204SE}$ , który automatycznie po skalibrowaniu przeliczał tę wartość na wydłużenie.

### Wyniki badań

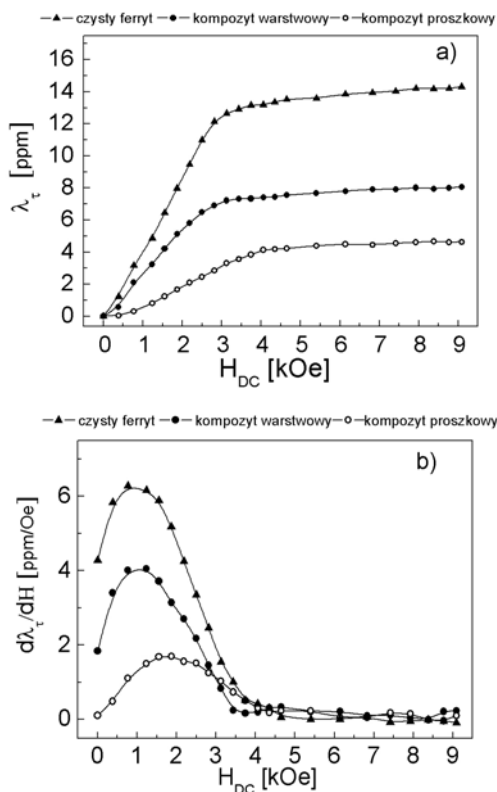
W celu sprawdzenia poprawności działania układu najpierw wykonano pomiary związku międzymetalicznego  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ , którego magnetostrykcja podłużna jest znana z literatury i wynosi pomiędzy 860 a 920 ppm.

Rysunek 2 przedstawia zależność magnetostrykcji podłużnej  $\lambda_{||}$ , poprzecznej  $\lambda_{\perp}$  oraz magnetostrykcji kształtu  $\lambda_t$  od natężenia pola magnetycznego dla związku  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ . Magnetostrykcja podłużna dla związku  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  wynosi 876 ppm co jest zbliżone z danymi literaturowymi [16]. Na rysunku 2 przedstawiono również zależność obliczonego na podstawie pomiarów magnetostrykcji współczynnika piezomagnetycznego od natężenia pola magnetycznego dla związku międzymetalicznego  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ .



Rys. 2. Zależność magnetostrykcji podłużnej  $\lambda_{||}$ , poprzecznej  $\lambda_{\perp}$  oraz magnetostrykcji kształtu  $\lambda_t$  oraz zależność współczynnika piezomagnetycznego od natężenia pola magnetycznego  $H_{DC}$  dla związku międzymetalicznego  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$

Na rysunku 3a przedstawiono wyniki pomiarów magnetostrykcji kształtu dla czystego ferrytu  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$ , kompozytu warstwowego, składającego się z 7 warstw  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  i 6 warstw  $\text{BaTiO}_3$  oraz proszkowego kompozytu  $0.5 \text{BaTiO}_3 - 0.5 \text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$ .



Rys. 3. Zależność magnetostrykcji (a) oraz współczynnika piezomagnetycznego (b) dla czystego ferrytu oraz kompozytu warstwowego i proszkowego od natężenia pola magnetycznego

Na rysunku 3b przedstawiono obliczone z pomiarów magnetostrykcji współczynniki piezomagnetyczne dla wytworzonych kompozytów. W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów magnetostrykcji dla otrzymanych kompozytów.

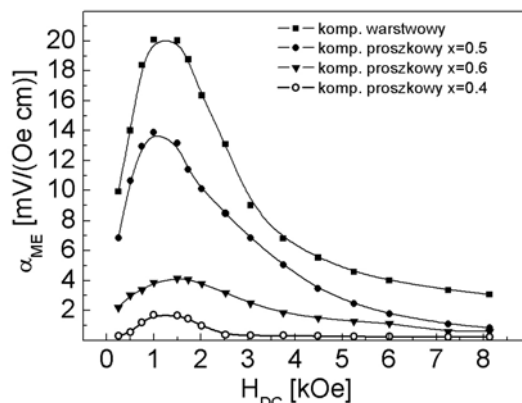
Tabela 1. Wartości magnetostrykcji podłużnej  $\lambda_{||}$ , poprzecznej  $\lambda_{\perp}$  oraz magnetostrykcji kształtu  $\lambda_c$  zmierzone dla kompozytów proszkowych  $x\text{BaTiO}_3 - (1-x)\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  oraz dla kompozytu warstwowego  $\text{BaTiO}_3$  (6 warstw)–  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  (7 warstw)

| Kompozyty: $x\text{BaTiO}_3 - (1-x)\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$ |                      |                         |                   |
|---|----------------------|-------------------------|-------------------|
| x   | $\lambda_{  }$ [ppm] | $\lambda_{\perp}$ [ppm] | $\lambda_c$ [ppm] |
| 0   | 11,2                 | -3,7                    | 14,9              |
| 0.2   | 8,3                  | -3,3                    | 11,6              |
| 0.4   | 4,8                  | -2,1                    | 6,9               |
| 0.5   | 3,3                  | -0,9                    | 4,2               |
| 0.6   | 1,8                  | -0,5                    | 2,3               |
| Kompozyt warstwowo  |                      |                         |                   |
|   | $\lambda_{  }$ [ppm] | $\lambda_{\perp}$ [ppm] | $\lambda_c$ [ppm] |
|   | 5,7                  | -1,9                    | 7,6               |

Współczynnik magnetoelektryczny  $\alpha_{ME}$  określono w temperaturze pokojowej wykorzystując dynamiczną metodę pomiaru [15]. Próbkę przeznaczoną do pomiarów magnetoelektrycznych umieszczona była w zewnętrznym polu magnetycznym  $H_{DC}$  wytworzonym przez elektromagnes oraz w sinusoidalnym zmiennym polu magnetycznym  $H_{AC}$  wytworzonym przez cewki Helmholtza. Pomiędzy powierzchniami próbki generowane jest napięcie wywołane efektem magnetoelektrycznym.

Rysunek 4 przedstawia zależność współczynnika magnetoelektrycznego  $\alpha_{ME}$  od natężenia stałego pola magnetycznego  $H_{DC}$  przy częstotliwości zmiennego pola magnetycznego 1 kHz. Współczynnik magnetoelektryczny najpierw rośnie, osiąga maksimum dla  $H_{DC} = 0,8 \div 1,2$  kOe, a następnie lekko maleje ze wzrostem natężenia stałego pola magnetycznego. Powyższa zależność jest analogiczna jak

w przypadku zależności współczynnika piezomagnetycznego kompozytów od natężenia pola magnetycznego. Potwierdza to teoretyczne przewidywania zależności współczynnika magnetoelektrycznego od magnetostrykcji materiału.



Rys. 4. Zależność współczynnika magnetoelektrycznego  $\alpha_{ME}$  od natężenia stałego pola magnetycznego  $H_{DC}$  przy częstotliwości zmiennego pola magnetycznego 1 kHz

### Podsumowanie

W przedstawionym artykule omówiono technologię otrzymywania oraz właściwości magnetostrykcyjne i magnetoelektryczne kompozytów ceramicznych warstwowych i proszkowych składających się z magnetostrykcyjnego ferrytu  $\text{NiZnCuFe}_2\text{O}_4$  i ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$ . W badanych kompozytach występuje wyraźny efekt magnetoelektryczny porównywalny z najlepszymi magnetoelektrycznymi materiałami ceramicznymi znanymi dotychczas z literatury. Współczynnik magnetoelektryczny najpierw rośnie, osiąga maksimum a następnie lekko maleje ze wzrostem natężenia stałego pola magnetycznego. Kompozyt warstwowo posiada znacznie większą magnetostrykcję i prawie dwukrotnie większy współczynnik magnetoelektryczny od najlepszego kompozytu proszkowego. Wynika to ze znacznie silniejszych oddziaływań magnetycznych w litej warstwie ferrytu niż pomiędzy ziarnami magnetycznymi odseparowanymi ziarnami niemagnetycznymi w kompozycie proszkowym. W przypadku właściwości magnetoelektrycznych kompozytów proszkowych optymalny skład kompozytu zawiera równe ilości stechiometryczne składnika magnetostrykcyjnego i ferroelektrycznego.

Praca naukowa finansowana przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie decyzji DEC-2013/11/D/ST5/02990.

**Autorzy:** dr inż. Piotr Guzdek, dr inż. Wojciech Grzesiak, dr inż. Piotr Zachariasz, mgr inż. Grzegorz Kołaczyczyński, Instytut Technologii Elektronowej, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków, E-mail: [pguzdek@ite.waw.pl](mailto:pguzdek@ite.waw.pl); [grzesiak@ite.waw.pl](mailto:grzesiak@ite.waw.pl).

### LITERATURA

- [1] Fiebig M., Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, (2005), R123–R152
- [2] Grössinger R., Duong G.V., Sato-Turtelli R., The physics of magnetoelectric composites, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 320, (2008), 1972–1977
- [3] Fetisov Y.K., Kamenshev K.E., Ostaschenko A.Y., Magnetolectric effect in multilayer ferrite - piezoelectric structures, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 272–276, (2004), 2064–2066,
- [4] Kanamadi C.M., Kim J.S., Yang H.K., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Magnetolectric effect and complex impedance analysis of  $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-x)\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  multiferroics, *J. Alloys Compd.*, vol. 481, (2009), 781–785

- [5] Li Y.J., Chen X.M., Lin Y.Q., Tang Y.H., Magnetolectric effect of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, (2006), 2839-2844
- [6] Guzdek P., Grzesiak W., Wzorek M., Efekt magnetoelektryczny w kompozycie warstwowym  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , *Przegląd Elektrotechniczny*, R91 NR 9/2015, 50-53
- [7] Guzdek P., The magnetostrictive and magnetolectric characterization of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  laminated composite, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 349, (2014), 219-223
- [8] Venkata Ramanaa M., Ramamanohar Reddy N., Sreenivasulu G., Siva Kumar K.V., Murty B.S., Murthy V.R.K., Enhanced magnetolectric voltage in multiferroic particulate  $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  composites – dielectric, piezoelectric and magnetic properties, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, (2009), 1134-1139
- [9] Solopan S.A., V'yunow O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kovalenko L.L., Magnetolectric effect in composite structures based on ferroelectric/ferromagnetic perovskites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, (2010), 259-263
- [10] Kowal K., Jartych E., Guzdek P., Stoch P., Lisińska-Czekaj A., Czekaj D., X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetolectric effect studies of  $(\text{BiFeO}_3)_x - (\text{BaTiO}_3)_{1-x}$  solid solutions, *Nukleonika*, vol. 58, (2013), 57-61
- [11] Guzdek P., Kulawik J., Zaraska K., Bieńkowski A., NiZnCuFe ferrite applied for LTCC microinductor, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 322, (2010), 2897-2901
- [12] Guzdek P., Wzorek M., Magnetolectric properties in bulk and layered composites, *Microelectronic International*, vol. 32, no. 3, (2015), 110-114
- [13] Cullity B.D., Graham C.D. Jr, Introduction to Magnetic Materials, 2nd ed. Wiley-IEEE Press, 2008
- [14] Niemiec P., Bochenek D., Chrobak A., Guzdek P., Błachowski A., Ferroelectric-Ferromagnetic Ceramic Composites Based on PZT with Added Ferrite, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol.12, (2015), E82–E89
- [15] Duong G.V., Grössinger R., Schoenhardt M., Bueno-Basques D., The lock-in technique for studying magnetolectric effect, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 316, (2007), 390-393
- [16] Szklarska-Lukasik M., Guzdek P., Dudek M., Pawlaczyk A., Chmista J., Dorowski W., Pszczoła J., Magnetolectric properties of  $\text{Tb}_{0.27-x}\text{Dy}_{0.73-y}\text{Y}_{x+y}\text{Fe}_2/\text{PVDF}$  composites, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 549, (2013), 276-282
- [17] Guzdek P., Magnetoelektryczny kompozyt ceramiczny, patent nr P. 397945 z dn. 18.03.2016 r. przyznany przez Urząd Patentowy RP