

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

***Ferroelektryczne kompozyty ceramiczno-polimerowe do zastosowań mikrofalowych***

W rozprawie przedstawiono przeprowadzone badania nad projektowaniem i otrzymywaniem kompozytów ceramika-polimer przeznaczonych do aplikacji wysokoczęstotliwościowych (do 500 GHz). Cel pracy wynikał głównie z wad dotychczas istniejących rozwiązań stosowanych w zakresie częstotliwości sub-terahercowych (THz). Dotychczas stosowane rozwiązania opierają się na cienkich warstwach (ang. thin films) o grubości od kilkudziesięciu do 240 nm, naniesionych na specjalnie przygotowane podłoża z krzemu, tlenku glinu lub innych podłoży ceramicznych. Innym rozwiązaniem stosowanym obecnie w częstotliwościach sub-THz są ciekłokrystaliczne materiały polimerowe. Wadą wyżej wymienionych rozwiązań jest kruchość cienkich warstw oraz odrywanie się ich od podłoża spowodowane niedopasowaniem współczynnika rozszerzalności termicznej. Wadą materiałów ferroelektrycznych opartych na polimerach ciekłokrystalicznych jest długi czas przestrajania i relaksacji domen ferroelektrycznych w zewnętrznym polu elektrycznym (od kilku do nawet kilkudziesięciu minut). Z tego powodu podjęto badania nad opracowaniem elastycznych materiałów mogących pracować w częstotliwościach do kilkuset GHz opartych na ferroelektrycznych proszkach tytanianu baru (BT) i tytanianu barowo-strontowego (BST) zdyspergowanych w elastycznej osnowie polimerowej.

Proszkiem ceramicznym wybranym do badań był tytanian barowy i tytanian barowo-strontowy ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ), natomiast metodą formowania kompozytów, ze względu na konieczność osiągnięcia efektywnej polaryzacji kompozytu, była metoda odlewania cienkich folii (ang. tape casting). Stosowanie różnego stosunku baru do strontu w BST wynikało

z potrzeby pracy w szerokim zakresie temperatur. Zastąpienie jonów  $Ba^{2+}$  jonami  $Sr^{2+}$  powodowało zmianę struktury krystalicznej, a tym samym przesunięcie temperatury Curie, co powodowało przemianę fazową odmiany paraelektrycznej w ferroelektryczną.

Badania nad syntezą  $BaxSr_{1-x}TiO_3$  prowadzone były dwiema metodami, a mianowicie metodą zol-żel oraz metodą reakcji w fazie stałej pomiędzy  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$  i  $TiO_2$  zachodzącej w wysokich temperaturach.

Na podstawie badań z wykorzystaniem analizy termicznej różnicowej i termogravimetrycznej oraz badań przeprowadzonych z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej ustalono, że synteza BST powinna być prowadzona w temperaturze  $1340^\circ C$ .

Spoiwami zastosowanymi w badaniach były dyspersje wodorozcieńczalne silikonowe, poliuretanowo-silikonowe oraz poliuretanowe otrzymywane metodą z wykorzystaniem izocyjanianów, dostępne komercyjnie kopolimery octanu winylu i etylenu (EVA) oraz wodorozcieńczalne dyspersje poliuretanowe syntezowane na bazie prepolimerów metodą bezizocyjanianową.

Aby możliwe było uzyskanie cienkich folii kompozytowych konieczne było opracowanie składu zawiesin proszku ceramicznego BST w wodzie lub mieszaninie wody z etanolem z udziałem wyżej wymienionych polimerów, upłynniaczy lub środków powierzchniowo czynnych. Pozwoliło to na otrzymywanie elastycznych folii kompozytowych o grubości od 120 do  $450 \mu m$  i wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie dochodzącej do 6 MPa, umożliwiającej na zastosowanie ich do dalszych badań. Wszystkie zawiesiny uzyskane do otrzymywania kompozytu metodą tape casting były zawiesinami rozrzedzanymi ścinaniem, z których niektóre charakteryzowały się niewielką tiksotropią.

Kolejnym zadaniem zrealizowanym w części doświadczalnej pracy były badania nad nanoszeniem ścieżek przewodzących umożliwiających efektywną polaryzację kompozytów ceramiczno-polimerowych oraz zbadanie ich właściwości elektrycznych pozwalających na zastosowanie materiału w przestrajalnych układach antenowych. Do tego celu stosowano trzy rodzaje układów polaryzujących:

- metodę paskową polegającą na nanoszeniu cienkiego paska przewodzącego na powierzchnię folii kompozytowej;
- metodę z wykorzystaniem struktury grzebieniowej polegającej na laminacji kompozytu lub odlaniu jego cienkiej warstwy na przewodzące wytrawione struktury miedziane na powierzchni ciekłokrystalicznego polimeru;

- metodę z wykorzystaniem grzebieniowych struktur umieszczonych na przeciwległych powierzchniach kompozytu.

Badania przestrajalności kompozytu z udziałem BST i wodorozcieńczalnych dyspersji silikonowych wykazały, że kompozyty te się nie przestrajają, co oznacza, że nie mogą być wykorzystywane w technikach antenowych. Dyspersje poliuretanowo-silikonowe pozwalały na uzyskanie przestrajalności od 12 do 15%, natomiast kompozyty z wykorzystaniem dyspersji poliuretanowej przestrajają się do 98%. Kompozyty na bazie kopolimeru octanu winylu i etylenu (EVA), w zależności od stosunku octanu winylu i etylenu, przestrajają się w zakresie od 3 do 35%.

Aby odpowiedzieć na pytanie, dlaczego niektóre kompozyty otrzymane z tych polimerów się nie przestrajają, przeprowadzono badania z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Badania te przeprowadzono w zakresie temperatur od  $-150^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$  i w zakresie częstotliwości od 10-1 do 108 Hz. Badania te pozwoliły wyciągnąć wniosek, iż o przestrajalności decyduje prawdopodobnie ilość wiązań wodorowych tworzonych pomiędzy łańcuchami polimerowymi a powierzchnią proszku ceramicznego. Jeśli liczba tych wiązań jest zbyt duża, domeny ferroelektryczne bardzo trudno się poruszają.

Reasumując, badania nad projektowaniem kompozytów BST-polimer przestrajalnych w zakresie częstotliwości sub-THz wykazały, iż aby można je było zastosować do otrzymywania elastycznych układów antenowych konieczne jest przygotowanie proszku ceramicznego o odpowiedniej wielkości ziarna i odpowiednim rozkładzie granulometrycznym, a następnie dobranie ilości spoiwa polimerowego o określonej budowie chemicznej oraz innych dodatków modyfikujących właściwości służące do otrzymywania tego kompozytu. Takie podejście umożliwia uzyskanie elastycznych kompozytów

ceramika-polimer o przestrajalności (w przypadku spoiw poliuretanowych) dochodzącej do 100% i mogących zostać wykorzystane do badań układów antenowych pracujących w częstotliwościach sub-THz.

*Słowa kluczowe: materiały kompozytowe, tytanian barowo-strontowy, systemy antenowe, anteny mikrofalowe*