

บทที่ 2

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กตริก

ในสารบางชนิด พบว่าเมื่อผ่านสนามไฟฟ้าสลับเข้าไปจะทำให้สารนั้นเกิดการสั่นได้ และในทางกลับกันเมื่อมีแรงภายนอกมากกระทำโพลาริเซชันภายในเนื้อสารจะเปลี่ยนแปลงเกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้าขึ้นในเนื้อสารนั้น สมบัติของสารดังกล่าวนี้เรียกว่า สมบัติเพียโซอิเล็กตริก พบว่าสารที่มีไดโพลถาวรทางไฟฟ้าจะเป็นสารเพียโซอิเล็กตริกเสมอ สำหรับทฤษฎีพื้นฐานที่ว่าไปที่จำเป็นเพื่อที่จะนำไปสู่ความเข้าใจในสมบัติเพียโซอิเล็กตริกของสารนั้น มีรายละเอียดดังที่จะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2.1 ทฤษฎีเพียโซอิเล็กตริก

สภาพเพียโซอิเล็กตริกของสารมีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตริกโพลาริเซชัน (electric polarization) P ของสารไปกับความเครียด (strain) S หรือ ความเค้น (stress) X ที่อุณหภูมิคงที่ซึ่งมีความสัมพันธ์พื้นฐานดังสมการ [Cady, 1964]

$$P - P_r = \chi^S \epsilon E + e(S - S_r) \quad (2.1.1)$$

หรือ

$$P - P_r = \chi^X \epsilon E + dX \quad (2.1.2)$$

โดยที่ P_r คือโพลาริเซชัน ที่ $E = 0$ และ $X = 0$ เมื่ออุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง (residual polarization)

χ^S คือ สภาพรับไว้ได้ (susceptibility) ที่ความเครียด S คงที่

ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (Permittivity of free space)

S_r คือ ความเครียดที่ $E=0$ และ $X=0$

χ^x คือ สภาพรับไว้ได้ที่ X คงที่

e เป็นสัมประสิทธิ์ความเค้นเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric stress coefficient)

d เป็นสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric strain coefficient)

E เป็นสนามไฟฟ้าในเนื้อสาร

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) มีความเกี่ยวข้องกับสมบัติทางไดอิเล็กทริกและความยืดหยุ่นของสาร เมื่อให้ความเครียด S และสนามไฟฟ้า E เป็นตัวแปรอิสระ โดยอาศัยความสัมพันธ์ $\Delta D = \Delta P + \epsilon E$ เป็นการขจัดทางไฟฟ้าในสารและสมการ (2.1.1), (2.1.2) ก็จะสามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปของการขจัดทางไฟฟ้าได้ดังนี้ [Mort and Pfister, 1982]

$$\Delta D = e \Delta S + \epsilon^S E \quad (2.1.3)$$

$$X = G^E \Delta S - e E \quad (2.1.4)$$

หรือเมื่อให้ X และ E เป็นตัวแปรอิสระจะได้รูปแบบของความสัมพันธ์เป็น

$$\Delta D = d X + \epsilon^X E \quad (2.1.5)$$

$$\Delta S = X/G^E + d E \quad (2.1.6)$$

ในที่นี้

$$\epsilon^S = (\chi^S + 1)\epsilon_0, \quad \epsilon^X = (\chi^X + 1)\epsilon_0$$



$$d = e/G^E$$

(2.1.7)

โดยที่ $G =$ ค่าคงที่ความแข็ง (Stiffness constant)

$$\text{และ } \epsilon^S/\epsilon^X = G^E/G^D = 1 - K^2 \quad (2.1.8)$$

เมื่อ $K =$ ค่าคงที่การควบไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling constant) ซึ่งเป็นค่าที่บอกให้ทราบถึงอัตราส่วนของพลังงานไฟฟ้าและพลังงานกลที่สะสมอยู่ในสารและมีนิยามตามสมการข้างล่างนี้

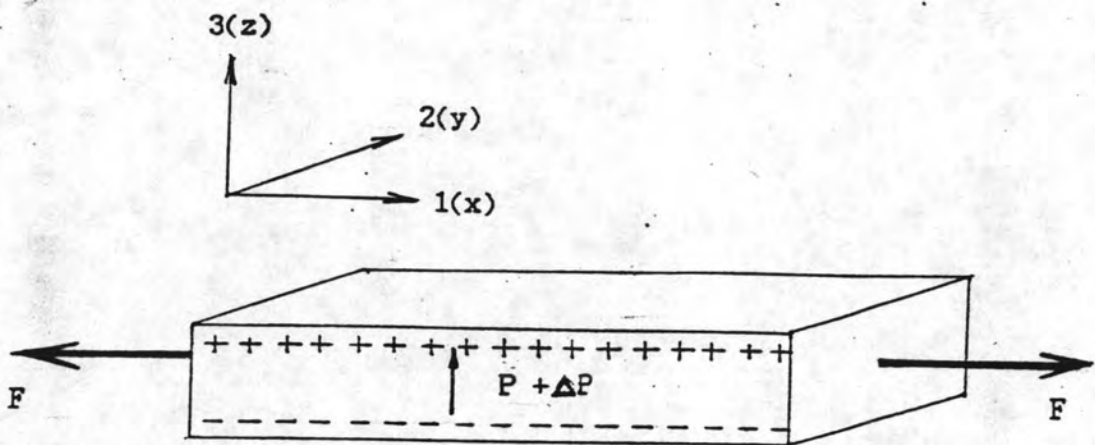
$$K^2 = e^2/\epsilon^S G^D = G^E d^2/\epsilon^X \quad (2.1.9)$$

จากสมการ (2.1.6) จะเห็นได้ว่าเมื่อมีสนามไฟฟ้าสลับผ่านสารเพียโซอิเล็กทริกจะทำให้เกิดการสั่นขึ้นและในทางกลับกันเมื่อสารได้รับความเค้นก็จะก่อให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าขึ้นในสารนั้นและนอกจากนี้จากสมการยังบอกให้ทราบว่าสารจะเกิดการสั่นที่รุนแรงหรือให้สัญญาณไฟฟ้าได้ดี ก็ต่อเมื่อสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก d มีค่าสูง ซึ่งวิธีการเตรียมฟิล์มให้มีค่า d สูง และการวัดค่า d จะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

ปริมาณที่กล่าวถึงในสมการ (2.1.1)-(2.1.8) นั้น P , D และ E เป็นปริมาณเวกเตอร์ ส่วน X , S , d และ e เป็นเทนเซอร์จึงสามารถเขียนสมการเหล่านี้ในรูปของสมการเมตริกซ์ได้ดังจะกล่าวต่อไป

2.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Coefficients)

สภาพเพียโซอิเล็กทริกจะบอกถึงขนาดสัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเนื้อสารเพื่อตอบสนองต่อความเค้นเชิงกลที่สารได้รับ



รูปที่ 2.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชันในเนื้อสารเมื่อมีแรงเค้น F มากกระทำ

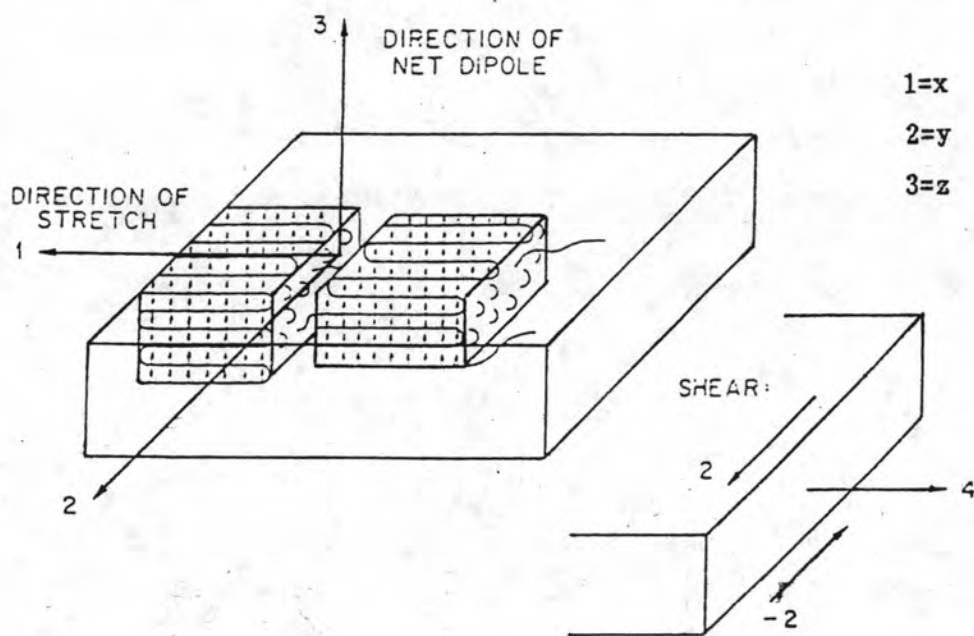
จากรูปที่ (2.1) แรง F จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ P และสนามไฟฟ้าภายในสาร ซึ่งพิจารณาได้จากสมการ(2.1.2) ในสมการนี้ P และ E จะเป็นปริมาณเวกเตอร์ X^i และ X_i เป็นเทนเซอร์ระดับสอง(second rank tensor) ส่วน d จะเป็นเทนเซอร์ระดับสาม $X_{i,j}$ จะแทนความเค้นดึงเนื่องจากแรงในแนว i ซึ่งกระทำต่อพื้นที่ซึ่งตั้งฉากกับแนว i ส่วน $X_{i,j}$ ($i \neq j$) ก็หมายถึงความเค้นเฉือนที่ทำให้เกิดโมเมนต์ในแนว i (ซึ่งตั้งฉากกับ i และ j) ในกรณี $E=0$ $X_{i,j}$ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชันในแนว m เปลี่ยนไปตามสมการ

$$\Delta P_m = d_{m,i,j} X_{i,j}$$

จากการศึกษาทางทฤษฎี [Wang et al, 1987] พบว่า $d_{m,i,j}$ สำหรับทิศ m หนึ่งๆสามารถลดจำนวนลงเหลือเพียง 6 ตัว คือ d_{m11} , d_{m22} , d_{m33} , d_{m23} , d_{m31} , d_{m12} ซึ่งเพื่อความสะดวกรวบรวมตัวห้อยสองตัวหลังลงเหลือเพียงตัวเดียวจึงลดรูปลงเป็น d_{m1} หรือ d_{m2} , d_{m3} , d_{m4} , d_{m5} , d_{m6} ตามลำดับ

แม้ว่าค่า d และ e จะถูกกำหนดในเทอมของการขจัดทางไฟฟ้า (ซึ่งเท่ากับค่าโพลาริเซชัน เมื่อ $E=0$) ปริมาณเหล่านี้ปกติจะวัดจากการเปลี่ยนแปลงค่าประจุไฟฟ้าของอิเล็กโทรด ไม่ใช่ค่าประจุต่อพื้นที่ซึ่งโดยตัวเลขจะเท่ากับค่าโพลาริเซชัน

แอนไอโซทรอปี (anisotropy) ในแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เกิดจากการยึดฟิล์ม และผ่านกระบวนการต่างๆ เช่น การจัดตัว ซึ่งกระบวนการจัดตัวจะทำให้สมบัติทางแอนไอโซทรอปีเพิ่มขึ้นโดยที่โคโพลจะเรียงตัวไปในทิศเดียวกันกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ใช้จัดตัว สำหรับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.2 นั้น แนว 1 อยู่ในทิศที่ขนานกับแนวการยึดของแผ่นฟิล์มซึ่งโดยทั่วไปมักจะเรียกว่า machine direction แนว 2 ตั้งฉากกับแนว 1 และอยู่ในระนาบเดียวกับระนาบของแผ่นฟิล์มแนวนี้เรียกว่า transverse direction ส่วนแนว 3 จะตั้งฉากกับแนว 1 และ 2 หรือตั้งฉากกับระนาบของแผ่นฟิล์มจะเรียกแนวนี้ว่า normal direction



รูปที่ 2.2 แสดงทิศของเวกเตอร์ทางกลและทางไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์เมื่อถูกยึดไปตามแนว 1

ถ้าแผ่นฟิล์มถูกยึดทั้ง 2 แนวแล้ว แนว 1 มักจะพิจารณาว่าอยู่ในแนวเดียวกับความยาวของแผ่นฟิล์ม จำนวน m_i ซึ่งเขียนห้อยอยู่ด้านล่างทางขวามือของสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก d_{mi} นั้น แสดงทิศทางของประจุที่เกิดขึ้นและ i จะแสดงทิศทางของความเค้นที่มากกระทำต่อแผ่นฟิล์ม [1-3 สำหรับความเค้นแนวเดียว (uniaxial stress) และ 4-6 สำหรับความเค้นเฉือน (shear stress)] สำหรับองค์ประกอบของเทนเซอร์เพียโซอิเล็กทริกของฟิล์มที่จัดไว้แล้วในรูปที่ 2.2 คือ

$$d_{m1} =$$

$i \backslash m$	1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	0	d_{15}^+	0
2	0	0	0	d_{24}^+	0	0
3	d_{31}^+	d_{32}^+	d_{33}^-	0	0	0

เนื่องจากโพลาริเซชันสุทธิมีอยู่เฉพาะบนแนว 3 เท่านั้น ดังนั้นจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงประจุบนผิว 1 และ 2 เมื่อมีความเค้นแนวเดียวมากกระทำต่อฟิล์มในแนว 1, 2 หรือ 3 ปกติผิวแนว 3 จะฉาบอิเล็กโทรดและองค์ประกอบ d_{3i} นั้นมีการเสถียรงานบ่อมากที่สุด

ถ้าพิจารณาว่า ค่าความเค้นดึง (Tensile stress) มีค่าเป็นบวก ดังนั้นเมื่อความเค้นดึงกระทำในแนว 3 ซึ่งทำให้แผ่นฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นแต่ค่าโพลาริเซชันลดลง สัมประสิทธิ์ d_{33} จึงมีค่าเป็นลบ และความดึงในแนว 1 หรือ 2 ทำให้ความหนาของฟิล์มลดลง (ด้วยอัตราส่วนของผิวช่อง) ด้วยเหตุนี้จึงให้ค่าสัมประสิทธิ์เป็นบวก ค่า i ที่กำหนดจาก 4-6 แสดงค่าของความเค้นเฉือน ซึ่งค่าความเค้นเฉือนบนผิว 2 ผิว ถ้ามีแนวโน้มที่จะหมุนรอบแกน 1 แล้ว จะกำหนดเป็น X_4 ส่วนความเค้นเฉือนรอบแกน 2 และ 3 ก็กำหนด

เป็น X_2 และ X_3 ตามลำดับ ความเค้นเฉือน X_3 จะทำให้ไดโพลหมุนรอบแกนของ
โพลาริเซชันซึ่งไม่เปลี่ยนแปลงค่า ดังนั้น d_{33} ทั้งหมดเป็นศูนย์ ความเค้นเฉือน X_2 และ
 X_3 จะพยายามหมุนไดโพลในทิศ 2 และ 1 ตามลำดับ ถ้า P_0 คือ remanent
polarization ในแนว 3 และค่าความเค้นเฉือนทำให้ P_0 เบนไปจากแนวเดิมเป็นมุม
 ϕ เล็กๆก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันในแนวแกน 2 และ 3 ดังนี้

$$\Delta P_3 = P_0(1 - \cos\phi) \approx 0$$

$$\Delta P_2 = 0 + P_0 \sin\phi \approx P_0 \phi$$

เพราะฉะนั้น $d_{34} = 0$ และ $d_{24} \neq 0$ ในทำนองเดียวกัน $d_{35} = 0$, $d_{15} \neq 0$ ในการ
ที่จะวัดค่า d_{24} และ d_{15} มีข้อจำกัดของการวัดอยู่ที่ความหนาของแผ่นสาร จากรายงาน
ซึ่งเสนอโดย Nix and Ward ค่า d_{m1} ในหน่วย 10^{-12} C/N เมื่อคั่งฟิล์ม PVDF ที่มี
ความหนา 0.5 มิลลิเมตร ออกตามยาวในแนว 1 แนวเดียวแสดงดังตาราง

m \ i	1	2	3	4	5	6
	1	0	0	0	0	-27
2	0	0	0	-23	0	0
3	21	1.5	-32.5	0	0	0

$d_{m1} =$

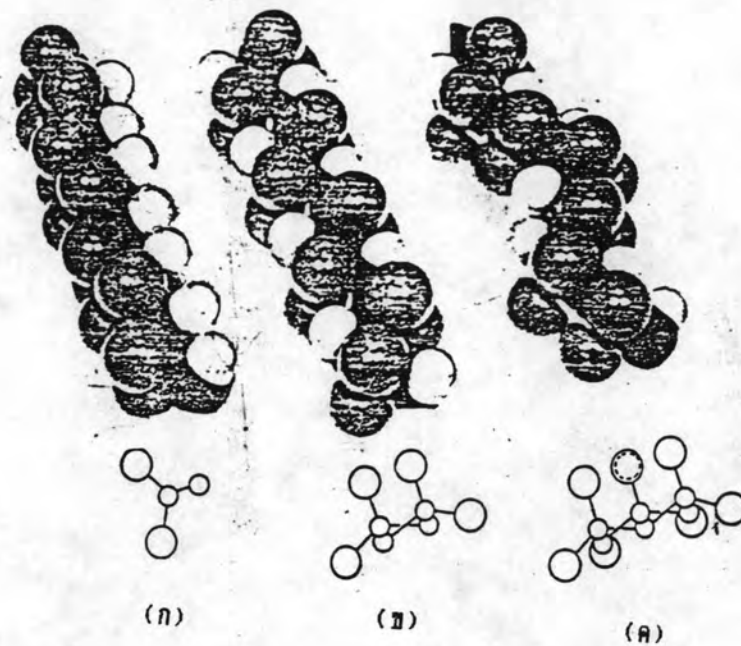
จากความจริงที่ว่า d_{31} มีค่ามากกว่า d_{32} เพราะความแตกต่างกันในอัตราส่วน
ของพันธะใน 2 ทิศทาง ความเค้นที่กระทำในแนวของสายโซ่มีผลมากกว่าความเค้นที่กระทำ

ในแนวตามขวางของสายโซ่ในการทำให้ความหนาลดลง Kepler และ Anderson หาค่า d_{31} และ d_{32} ได้ใกล้เคียงกับค่าในตารางข้างบนสำหรับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ PVDF ที่ถูกยึดในแนวเดียว แต่เมื่อมีการยึดฟิล์มใน 2 แนว ค่าสัมประสิทธิ์ d_{31} และ d_{32} ต้องเท่ากัน

2.3 พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ [Polyvinylidene fluoride]

มีสารพอลิเมอร์หลายชนิดซึ่งสามารถทำให้มีสภาพเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่สภาพเพียโซอิเล็กทริกที่แรงนั้นพบในพอลิเมอร์ที่มีชื่อว่า พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ หรือ PVDF และพอลิเมอร์ร่วมของมันบางชนิด รูปแบบผลึกและโครงสร้างของ PVDF มีลักษณะซับซ้อนเพราะว่ามันสามารถจะมีรูปผลึกได้อ่างน้อย 5 แบบด้วยกัน ในการที่จะอธิบายถึงโครงสร้างและเงื่อนไขของการเกิดโครงสร้างเหล่านั้นมีผู้ที่ทำการศึกษากันเป็นจำนวนมากและได้มีการปรับปรุงแก้ไขต่อเนื่องกันมาตามลำดับ ทำให้ทราบถึงโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ PVDF ได้เป็นอย่างดีไม่ว่าจะเป็นอิทธิพลของสนามไฟฟ้าต่อผลึกหรือการเปลี่ยนรูปร่างเชิงกลของผลึก ดังที่จะกล่าวต่อไปนี้

เป็นที่รู้กันว่ารูปแบบผลึกของ PVDF ขึ้นอยู่กับสายโซ่ที่แตกต่างกันทั้งหมด 3 แบบ ซึ่งต่างมีองค์ประกอบของไดโพลโมเมนต์ลัพท์ตั้งฉากกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ สายโซ่ดังกล่าวจะอยู่รวมกันเป็นเซลล์หน่วยแบบใดแบบหนึ่งใน 2 แบบ คือแบบที่ไดโพลวางตัวในทิศตรงข้ามกัน ทำให้ไม่มีไดโพลลัพท์ในผลึก หรือแบบที่ไดโพลเสริมกันและผลึกมีไดโพลลัพท์ รูปแบบของผลึกจะมีความสัมพันธ์กับสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ส่วนผลึกไม่มีขั้วจะไม่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก สำหรับแบบจำลองโมเลกุลของการจัดเรียงตัว 3 แบบของสาร PVDF และแผนภาพของการจัดเรียงตัวของอะตอมของคาร์บอนและอะตอมของฟลูออรีนเมื่อมองจากด้านบนลงล่างแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แบบจำลองแสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนและอะตอมฟลูออรีน

3 แบบ จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ PVDF

(ก) เฟส β หรือรูปแบบ I

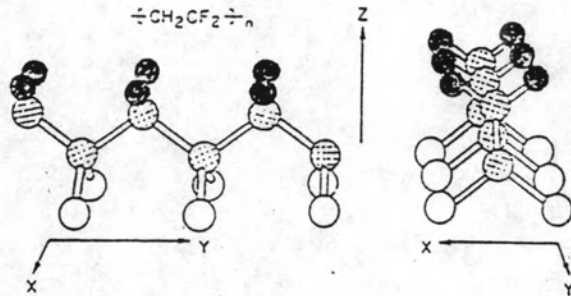
(ข) เฟส α หรือรูปแบบ II

(ค) เฟส γ หรือรูปแบบ III

○ แทนอะตอมของคาร์บอน ○ แทนอะตอมของฟลูออรีน

ส่วนอะตอมของไฮโดรเจนไม่ได้แสดงไว้ในรูป

การวางตัวของอะตอมต่างๆ ของ PVDF ในรูป 2.3(ก) แสดงให้เห็นซัดอีกมุมหนึ่ง ดังในรูป 2.4(ก) พบว่ากลุ่ม $-CF_2$ จะบิดไปประมาณ 7 องศา ในทิศตรงข้ามจากระนาบซิกแซก(ระนาบ yz) ดังในรูป 2.4(ข) ทั้งนี้เพื่อจัดที่ให้อะตอมของฟลูออรีนวางตัวอยู่ได้อย่างเหมาะสม สำหรับรูปที่ 2.3(ข) การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนสามารถเขียนเป็น TGTG \bar{G} ดังรูปที่ 2.5 ส่วนรูปที่ 2.3(ค) การวางตัวของสายโซ่อะตอมคาร์บอนเป็นแบบ TTTGTTT \bar{G} [Weinhold, Litt, and Lando, 1980]

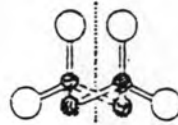
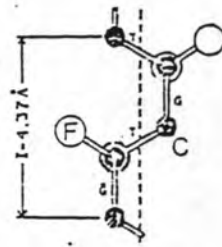


รูปที่ 2.4(ก) แสดงระนาบซิกแซกของสายโซ่ของ PVDF เฟส β หรือ รูปแบบ I

- แทนอะตอมของไฮโดรเจน ● แทนอะตอมของคาร์บอน และ
- แทนอะตอมของฟลูออรีน



รูปที่ 2.4(ข) แสดงการบิดของกลุ่ม -CF_2 จากระนาบซิกแซก



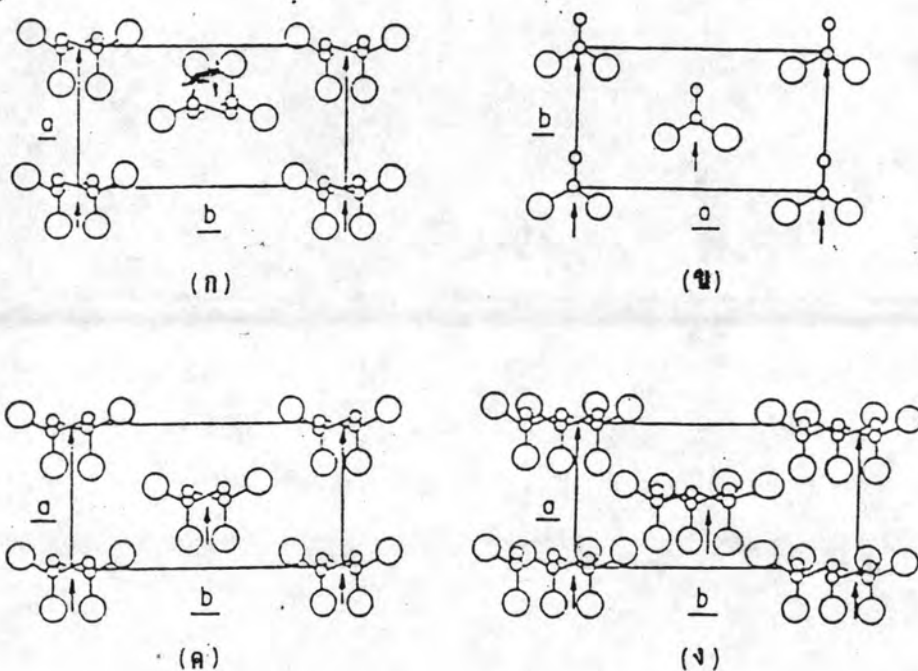
(TGTG) Model

รูปที่ 2.5 แสดงการจัดเรียงอะตอมของคาร์บอนเป็นสายโซ่แบบ TGTG (แบบเฟส α หรือรูปแบบที่ II)

ที่อุณหภูมิสูง PVDF จะหลอมเหลว แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส จะเกิดเป็นผลึกแบบหนึ่งคือแบบเฟส α หรือรูปแบบที่ II ซึ่งประกอบด้วยสายโซ่แบบ TGTG การเรียงตัวของสายโซ่ในผลึกทำให้ไดโพลในเซลล์หน่วยมีทิศตรงข้ามกัน ดังนั้นไดโพลลัพธ์ของผลึกจึงเป็นศูนย์ ภาพฉายของอะตอมคาร์บอนและอะตอมฟลูออรีนบนระนาบ ab ของเซลล์หน่วยแบบออร์โธโรมบิกของเฟส α แสดงในรูปที่ 2.6(ก)

เมื่อทำให้ PVDF เปลี่ยนรูปร่างซึ่งอาจจะโดยการยืด หรือการนำด้วยลูกกลิ้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส สายโซ่พอลิเมอร์ภายในผลึกแบบเฟส α จะยืดออกไปตามความยาวทำให้รูปร่างของโครงผลึกเปลี่ยนไปเป็นแบบเฟส β ซึ่งมีเซลล์หน่วยดังแสดงในรูปที่ 2.6(ข) แต่ละผลึกเล็กๆ ของเฟส β มีไดโพลลัพธ์ซึ่งมีทิศตั้งฉากกับแกนของสายโซ่ และมีสมบัติเพียโซอิเล็กตริก ถึงแม้ว่าแกนของสายโซ่ของแต่ละผลึกเล็กๆ นี้จะอยู่ในแนวเดียวกัน(อยู่ในแนวยืด) แต่ทิศของไดโพลของแต่ละผลึกยังเป็นแบบสุ่ม จึงทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ไม่มีโพลาริเซชัน ฟิล์มจึงไม่แสดงสภาพเพียโซอิเล็กตริก สำหรับวิธีการที่จะทำให้ฟิล์มมีโพลาริเซชันก็คือโดยการจัดหัวด้วยสนามไฟฟ้าซึ่งสนามไฟฟ้าจะเหนี่ยวนำให้ผลึกหมุนตัว ทำ

ให้ไดโพลชี้ไปในแนวที่ใกล้เคียงกับแนวของสนามไฟฟ้ามากขึ้น [Mort and Pfister, 1982]
 ถ้าจัดหัวให้แก่ฟิล์มที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส เฟส α จะปรากฏปนอยู่กับเฟส β
 ด้วย [Matsushige et al, 1980] ที่อัตราส่วนการยืด ประมาณ 4 เท่า แต่ถ้ายืดฟิล์ม
 อย่างช้าๆ ในอัตราส่วนการยืดที่มากขึ้นและยืดที่อุณหภูมิสูงแล้วก็จะได้เฟส β อีกครั้งหนึ่ง
 [McGrath and Ward, 1980]



รูปที่ 2.6 แสดงรูปแบบผลึกของ PVDF ○ แทนอะตอมของคาร์บอน

○ แทนอะตอมของฟลูออรีน ส่วนอะตอมของไฮโดรเจนไม่แสดงไว้ในรูป

- (ก) ผลึกแบบเฟส α หรือรูปแบบที่ II
- (ข) ผลึกแบบเฟส β หรือรูปแบบที่ I
- (ค) ผลึกแบบเฟส δ หรือรูปแบบที่ IV
- (ง) ผลึกแบบเฟส γ หรือรูปแบบที่ III

การเปลี่ยนผลึกในพอลิเมอร์ PVDF แบบนี้สามารถทำได้โดยการใช้สนามไฟฟ้าความเข้มสูง ที่อุณหภูมิห้องเมื่อปล่อยให้สนามไฟฟ้าขนาด 1.2 MV/cm ผ่าน ผลึกแบบเฟส α จะเปลี่ยนไปเป็นผลึกแบบมีขั้วโดยที่รูปแบบของสายโซ่และขนาดของเซลล์หน่วยยังคงสภาพเดิมเพียงแต่ว่าโดโพลในเซลล์หน่วยมีการจัดเรียงตัวใหม่ให้อยู่ในทิศเดียวกัน ผลึกแบบมีขั้วที่เกิดขึ้นใหม่นี้มีชื่อเรียกว่าเฟส δ หรือเฟส IV ภาพฉายของอะตอมของคาร์บอนและอะตอมของฟลูออรีนบนระนาบ ab ของเซลล์หน่วยแบบเฟส δ แสดงในรูปที่ 2.6(ค) และถ้าหากใช้สนามไฟฟ้าที่มีความเข้มสูงเพิ่มขึ้นอีกโครงสร้างผลึกแบบเฟส α ก็จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเฟส β [Davis et al, 1978] ซึ่งการเปลี่ยนรูปแบบของผลึกนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปด้วย [Hsu et al, 1985]

สำหรับผลึกรูปแบบที่ III ของ PVDF คือแบบเฟส γ ซึ่งได้มีการรายงานครั้งแรกโดย Takahashi และ Tadakoro ซึ่งต่อมาได้รับการยืนยันโดย Lovinger ภาพฉายไปบนระนาบ ab ของผลึกเฟส γ แสดงดังรูปที่ 2.6(ง) การจัดเรียงตัวของสายโซ่ใกล้เคียงกับ TTTGTTG \bar{G} และสายโซ่จัดเรียงกันเป็นผลึกแบบมีขั้ว ผลึกเฟส γ เกิดจากการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำหรือเกิดจากการหลอมผลึกเฟส α ที่อุณหภูมิต่ำ

จากการเปลี่ยนแปลงของเฟส α ซึ่งไม่มีขั้วไปเป็นผลึกแบบเฟส γ ซึ่งมีขั้ว ทำให้มีการคิดกันว่าผลึกแบบมีขั้วเฟส δ อาจจะไปเป็นผลึกแบบไม่มีขั้วลักษณะคล้ายเฟส γ ซึ่งเรียกว่าเฟส ϵ จากการวิเคราะห์ข้อมูลอย่างละเอียดของการหลอมตัวโดย Lovinger แสดงให้เห็นชัดเจนถึงการมีอยู่จริงของเฟส ϵ แต่จะปรากฏให้เห็นเป็นจำนวนน้อยมาก เมื่อเทียบกับเฟส γ

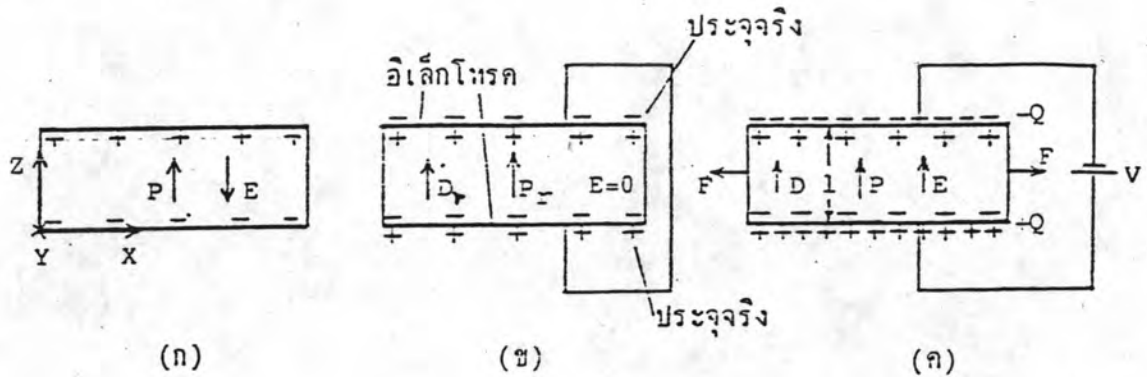
สายโซ่แบบ TGTG \bar{G} และ TTTGTTT \bar{G} ของผลึกเฟส α , δ , γ และ ϵ ต่างก็มีองค์ประกอบของโดโพลโอมเมนต์ลัพท์ขนานกับแกนของสายโซ่และตั้งฉากกับสายโซ่ สำหรับทิศทางของสายโซ่ภายในผลึกนั้นยากที่จะศึกษาโดยรังสีเอกซ์

2.4 ฟิล์มเพียสโซอิเล็กทริก PVDF

ที่อุณหภูมิสูง PVDF จะหลอมเหลวแต่เมื่ออุณหภูมิลดต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส จะเกิดผลึกแบบเฟส α ตามที่ได้กล่าวถึงมาแล้วนั้น ผลึกแบบเฟส α จะไม่เกิดขึ้นเพียงแบบเดียว แต่จะมีโครงสร้างแบบอสัณฐานปนอยู่ด้วย เนื่องจากผลึกแบบเฟส α ไม่มีไดโพลโอมเมนต์ PVDF จึงไม่เป็นสารเพียสโซอิเล็กทริก เมื่อนำไปยึดที่อุณหภูมิสูงผลึกแบบเฟส α จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเฟส β ซึ่งมีไดโพลและแกนของสายโซ่ยาวตัวตามแนวการยึด ได้แผ่นฟิล์ม PVDF ที่ประกอบด้วยผลึกแบบเฟส β และโครงสร้างแบบอสัณฐานปนกันอยู่ แต่ยังไม่มีความเป็นสารเพียสโซอิเล็กทริก ทั้งนี้เพราะว่าไดโพลของแต่ละผลึกมีทิศทางอย่างสุ่มจนทำให้โพลาริเซชันของแผ่นฟิล์มดังกล่าวมีค่าเป็นศูนย์ วิธีการที่จะทำให้แผ่นฟิล์มกลายเป็นสารเพียสโซอิเล็กทริกสามารถทำได้โดยการจัดหัว คือให้สนามไฟฟ้าความเข้มสูงผ่านฟิล์มในทิศที่ตั้งฉากกับระนาบของแผ่นฟิล์มซึ่งสนามไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปนี้จะเหนี่ยวนำให้ไดโพลของแต่ละผลึกชี้ไปในแนวของสนามไฟฟ้า พบว่าหลังจากผ่านการจัดหัวไดโพลมีทิศทางไปในแนวที่ใกล้เคียงกับแนวของสนามมากขึ้น นั่นคือ ฟิล์มมีโพลาริเซชัน P หรือไดโพลต่อปริมาตรอยู่ในทิศตั้งฉากกับระนาบของแผ่นฟิล์มและแผ่นฟิล์มก็จะมีสมบัติเพียสโซอิเล็กทริกตามต้องการ ถ้าระนาบของแผ่นฟิล์มคือระนาบ xy และโพลาริเซชัน P อยู่ในทิศ $+\hat{z}$ ไดโพลที่มีอยู่ในเนื้อสารจะก่อให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นในเนื้อสาร โดยอาศัยทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ [Reitz and Milford, 1960] อาจพิจารณาได้ว่า ในบริเวณเนื้อสารเป็นสุญญากาศโดยผิวด้านบนและด้านล่างมีความหนาแน่นของประจุบนผิวเท่ากันและเท่ากับ $P \cdot \hat{z}$ แต่เป็นประจุต่างชนิดกัน คือด้านบนเป็นประจุชนิดบวกส่วนด้านล่างเป็นชนิดลบ ดังแสดงในรูปที่ 2.7(ก) ประจุนี้เรียกว่าประจุโพลาริเซชัน และสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากประจุโพลาริเซชัน P จะมีขนาดเท่ากับ $E = P/\epsilon$. โดยมีทิศทางจากประจุชนิดบวกไปยังประจุชนิดลบหรือทิศลงดังแสดงในรูปที่ 2.7(ก)

ถ้าฉาบโลหะบางๆที่ผิวบนและล่างของแผ่นฟิล์มเพื่อทำเป็นอิเล็กโทรด จากนั้นต่อลวดตัวนำเข้ากับอิเล็กโทรดทั้งสองดังรูปที่ 2.7(ข) จะเกิดการถ่ายเทประจุขึ้นระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองเพื่อปรับศักย์ไฟฟ้าบนอิเล็กโทรดให้เท่ากัน โดยที่ประจุลบจะเคลื่อนที่ขึ้นไปอยู่ที่แผ่นบน

เกิดประจุจริง $\pm Q$ ที่แผ่นอิเล็กโทรดทั้งสอง ในกรณีนี้ $E = 0$ และโพลาริเซชันของแผ่นฟิล์มก็จะเปลี่ยนจาก P ไปเป็น P_r (residual polarization) ในสภาวะที่มีการขจัดทางไฟฟ้า $D_r = Q/A$ ($A =$ พื้นที่ของอิเล็กโทรด) มีทิศทางตามแนว $+z$



- รูปที่ 2.7 (ก) แสดงประจุโพลาริเซชันที่ผิวบนและล่างของแผ่นเพียโซอิเล็กตริก
- (ข) แสดงแผ่นเพียโซอิเล็กตริกที่อิเล็กโทรดทั้งสองถูกลัดวงจร ทำให้มีประจุจริงที่ด้านบนและล่าง และมีโพลาริเซชัน P_r
- (ค) แสดงแผ่นเพียโซอิเล็กตริกซึ่งมีโพลาริเซชัน P เนื่องจากสนาม E และความเค้น X ซึ่งเท่ากับแรง F ต่อพื้นที่ที่แรงกระทำ

ถ้าต่อความต่างศักย์ V เข้ากับอิเล็กโทรดทั้งสองและออกแรงดึง F กระทำต่อแผ่นฟิล์มในแนว 1 ดังรูปที่ 2.7(ค) พบว่า $E = V/l$ (เมื่อ l คือความหนาของแผ่นฟิล์ม) โพลาริเซชันและการขจัดทางไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปเป็น P และ D ตามลำดับ ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของประจุบนแผ่นอิเล็กโทรด จากสมการ (2.1.2) และ (2.1.5) จะสามารถหาส่วนที่เปลี่ยนไปของโพลาริเซชัน ΔP และส่วนที่เปลี่ยนไปของการขจัดทางไฟฟ้า

ΔD ซึ่งนำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์เพียสโซอิเล็กตริก d ได้

ในการอธิบายปรากฏการณ์เพียสโซอิเล็กตริกของ PVDF ในระดับโมเลกุลนั้น ในการวิจัยนี้จะใช้แบบจำลองของ Wada และ Hayakawa [Mort and Pfister, 1982] ซึ่งเป็นแบบจำลองของพอลิเมอร์กิ่งผลึก โดยสมมุติว่าส่วนของฟิล์มประกอบไปด้วยผลึกซึ่งเป็นทรงกลมเล็กๆกระจายอยู่ทั่วไปภายในฟิล์ม PVDF และมีส่วนอสัณฐานที่มีค่าสภาพยอม ϵ_a ซึ่งไม่มีสมบัติเพียสโซอิเล็กตริกล้อมอยู่โดยรอบ ผลึกประกอบไปด้วย PVDF เฟส β และส่วนอสัณฐานที่ถูกจัดไว้แล้ว มีค่าสปอนเตเนียสโพลาริเซชัน (P ที่ $E = 0$) P_u อยู่ในแนว z และมีค่าสภาพยอม ϵ_c ความสัมพันธ์ระหว่าง P_u กับ d_{31} ของฟิล์ม PVDF เป็นไปตามสมการ

$$d_{31} = P_u \left(\frac{\epsilon_c K_a}{(2\epsilon_a + \epsilon_c)\epsilon_a} + m_{31} \right) \quad (2.4.1)$$

$K_a = \partial \epsilon_a / \partial S$ ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่อิลเลคโตรสตรัคชัน

$m_{31} = -(\partial l / \partial S) / l$ เรียกว่า อัตราส่วนของพิวซองซึ่งบอกค่าสัดส่วนความหนาของฟิล์มที่ลดลงเมื่อถูกดึงไปตามแนว 1 หรือแนวยึดเดิมของฟิล์ม ซึ่งพบว่ามีบทบาทเกือบ 80 % ของเทอมในวงเล็บทั้งหมด และในการเตรียมฟิล์มพบว่าเทอมในวงเล็บมีค่าใกล้เคียงกัน สัมประสิทธิ์ d_{31} จึงขึ้นอยู่กับ P_u เสียเป็นส่วนใหญ่ สำหรับ d_{31} นั้น จากทฤษฎีของ Wada ก็พบว่าเพิ่มขึ้นไปกับ P_u เช่นกัน จากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มที่มี d_{31} สูงจะสามารถนำไปใช้ในการรับ-ส่ง สัญญาณเสียงได้ดี ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะหากรรมวิธีที่จะเพิ่มสัมประสิทธิ์เพียสโซอิเล็กตริกทั้งสองนี้ของฟิล์ม ซึ่งก็คือการเพิ่ม P_u นั้นเอง แต่ในการวัดนั้นในการวิจัยนี้จะทำการวัดเพียงสัมประสิทธิ์ d_{31} เท่านั้น

2.5 ขั้นตอนของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ PVDF ให้มีสภาพเพียสโซอิเล็กทริกที่แรง ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) ศึกษาทฤษฎีพื้นฐานของสารเพียสโซอิเล็กทริกและสมบัติของพอลิเมอร์ PVDF
- 2) ศึกษากระบวนการ และขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ PVDF ให้มีสภาพเพียสโซอิเล็กทริกที่แรง โดยศึกษาจากผลการทดลองที่ผู้อื่นได้ทำมาก่อนแล้ว
- 3) ศึกษาวิธีการใช้เครื่องมือทั้งที่สร้างขึ้นเอง และที่มีอยู่ก่อนแล้วในห้องปฏิบัติการ เช่น เตาอบ เครื่องมือวัดสัมประสิทธิ์เพียสโซอิเล็กทริก เครื่องกำเนิดความต่างศักย์โวลต์สูง เครื่องอัดฟิล์ม เป็นต้น
- 4) เตรียมฟิล์มพอลิเมอร์เพียสโซอิเล็กทริก PVDF โดยดัดแปลงลำดับขั้นตอนและวิธีการให้เหมาะสมกับเครื่องมือที่มีอยู่
- 5) วัดค่าสัมประสิทธิ์ d_{31} จากฟิล์มที่เตรียมขึ้นในสภาวะต่างๆและเลือกค่าตัวแปรที่เหมาะสม เพื่อนำไปเตรียมฟิล์มให้มีสภาพเพียสโซอิเล็กทริกที่แรงสำหรับใช้งานต่อไป