



## บทที่ 2

### ทฤษฎีไพโรอิเล็กทริก

#### 2.1 ทฤษฎีไพโรอิเล็กทริกทั่วไป

สารไดอิเล็กทริกในสภาพปกติทั่วไป จะมีผลรวมของโมเมนต์ขั้วคู่ ( $\mu$ ) ต่อปริมาตร หรือ โพลาริเซชัน ( $P$ ) เป็นศูนย์ ต่อเมื่อให้สนามไฟฟ้า ( $E$ ) เข้าไปจึงจะเกิดโพลาริเซชันในทิศทางของสนามไฟฟ้า โพลาริเซชันนั้นประกอบด้วยส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิและส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ถ้าสารไดอิเล็กทริกประกอบด้วยโมเลกุล  $N'$  โมเลกุลต่อปริมาตร และแต่ละโมเลกุลมีโมเมนต์ขั้วคู่ซึ่งมีขนาด  $\mu$  โพลาริเซชันส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ณ อุณหภูมิเคลวิน  $T$  คือ [Kittel, 1966]

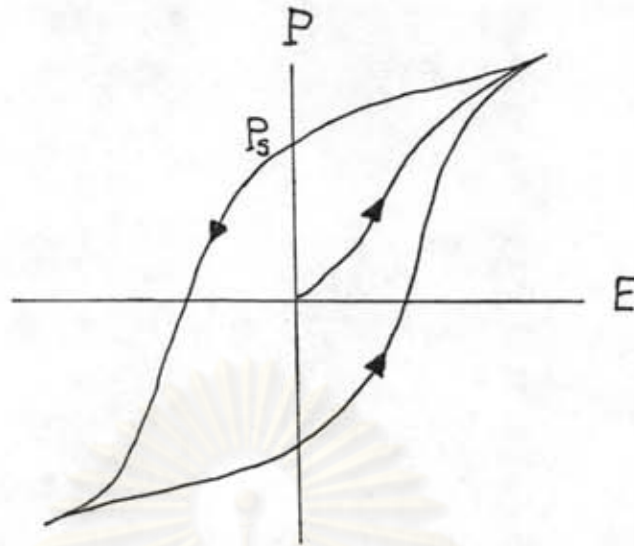
$$P = \frac{N'\mu^2 E}{3k_B T} \quad (2.1.1)$$

โดย  $k_B$  คือ ค่าคงของโบลต์ซมันน์ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ  $T$  โพลาริเซชัน  $P$  จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย

$$dP = -\frac{(N'\mu^2 E)}{3k_B T^2} dT = p dT \quad (2.1.2)$$

$p$  เป็นสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient) ของสาร

สำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น แม้ในขณะที่นำสนามภายนอกออกแล้ว ก็ยังคงมีโพลาริเซชันอยู่ ดังรูปที่ 2.1.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าที่ให้แก่สารและโพลาริเซชันภายในสาร จากรูปจะเห็นว่าภายหลังจากเพิ่มสนามไฟฟ้า  $E$  แล้วลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะมีโพลาริเซชันตกค้างอยู่  $P_s$  คือ สปอนเตเนียส โพลาริเซชัน (spontaneous polarization) ดังแสดงในรูป 2.1.1



รูปที่ 2.1.1 แสดง Hysteresis loop ของสารเฟอร์โรอิเล็กตริก

สารเฟอร์โรอิเล็กตริกทั่วไปสามารถแสดงสมบัติโพโรอิเล็กตริกได้และจะหมดสภาพเฟอร์โร - โพโรอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี  $T_c$  ซึ่งเรียกว่า Curie Temperature ตัวอย่างเช่น ลิเทียมไนโอเบต (Lithium Niobate,  $\text{LiNbO}_3$ ) เป็นสารโพโรอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องเพราะ มี  $T_c$  สูงถึง 1470 K นอกจากนี้ยังมีแบเรียมไททานเนต (Barium Titanate,  $\text{BaTiO}_3$ ) ผลึกควอทซ์ (Quartz) เลดเซอร์โคเนตไททานเนต (Lead Zirconate Titanate, PZT) ไตรไกลซินซัลเฟต (Triglycine Sulfate, TGS) เนื่องจากโพลาไรเซชันของสารโพโรอิเล็กตริกขึ้นกับสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิ  $P(E, T)$  จากการกระจายของเทเลอร์ (Taylor's expansion) รอบจุดที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ และอุณหภูมิเริ่มต้น  $T_0$  จะได้

$$P(E, T) = P(0, T_0) + \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T=T_0} E + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0} (T - T_0)$$

$$= P_s + x \epsilon_0 E + p(T - T_0)$$

โดย  $x$  คือ สภาพซึมซับได้ (electric susceptibility)

$\epsilon_0$  คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity)

และ  $P_s$  คือ โพลาไรเซชันเมื่อ  $E = 0, T = T_0$

ในกรณีที่สารไม่ได้รับความเค้น ( $X = 0$ )  $P_s = P_r$  โดย  $P_r$  หรือ residual polarization คือ ค่าโพลาไรเซชันขณะที่  $E = 0, T = T_0, X = 0$  สมการข้างบนจะเขียนได้เป็น

$$P - P_r = x \epsilon_0 E + p(T - T_0) \quad (2.1.3)$$

สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกในสมการ (2.1.2) และ (2.1.3) เป็นสัมประสิทธิ์เนื่องจากโพลาริเซชันถาวร (Permanent Polarization) ภายในเนื้อสาร สำหรับสารพอลิเมอร์ยังมีสภาพไพโรอิเล็กทริกเนื่องจากประจุเหนี่ยวนำที่ผิวของพอลิเมอร์ ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

ในการทดลองวัดค่า  $p$  ถ้าเราควบคุมขนาดและรูปร่างของสารขณะที่เพิ่มอุณหภูมิ ค่า  $p$  ที่วัดได้คือ  $p^{(1)}$  สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกปฐมภูมิ (primary pyroelectric coefficient) แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิแก่สารพร้อมทั้งปล่อยให้สารมีการขยายตัวอย่างอิสระ ค่า  $p$  ที่วัดได้จะมีค่ามากขึ้นกว่าเดิม คือ มีส่วนอื่นเพิ่มขึ้นมา เรียกส่วนนั้นว่า  $p^{(2)}$  สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกทุติยภูมิ (secondary pyroelectric coefficient) สารไพโรอิเล็กทริกเมื่อได้รับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรทำให้เกิดความเครียด ( $S = \Delta v / v$ ) ถ้าโพลาริเซชันของสารขึ้นกับความเครียดและอุณหภูมิ  $P(S, T)$  ดังนั้น

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S=0} + \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right) \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) \quad (2.1.4)$$

ซึ่ง  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S=0} = p^{(1)}$

และ  $\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right) \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = p^{(2)}$

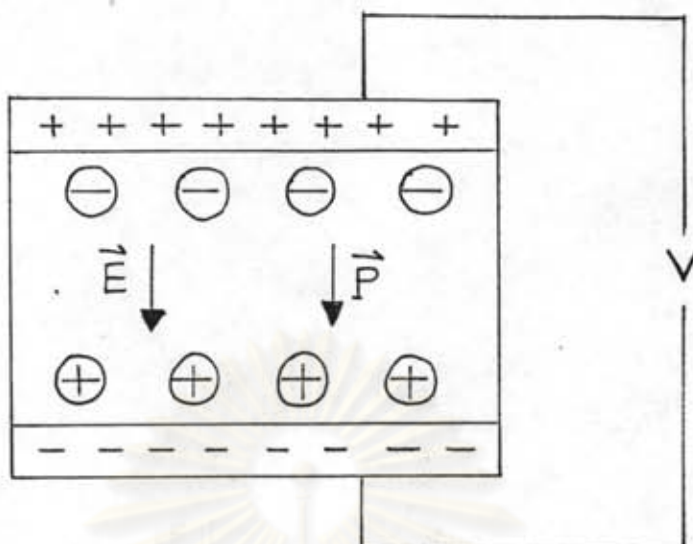
## 2.2 สภาพไพโรอิเล็กทริกในสารพอลิเมอร์

ทฤษฎีไพโรอิเล็กทริกในหัวข้อที่แล้ว เป็นทฤษฎีที่ใช้สำหรับสารไพโรอิเล็กทริกทั่วไป โดยพิจารณาจากโพลาริเซชันถาวร สำหรับทฤษฎีไพโรอิเล็กทริกที่ใช้สำหรับสารพอลิเมอร์นี้ นอกจากจะขึ้นกับโพลาริเซชันแล้ว การที่พอลิเมอร์มีสภาพวิวิธพันธ์ (heterogeneity) และมีประจุไฟฟ้า  $q$  ตกค้างอยู่ภายในเนื้อสาร จะมีผลต่อสภาพไพโรอิเล็กทริกในพอลิเมอร์นั้นด้วย [Wada and Hayakawa, 1976], [Mort and Pfister, 1982] นอกจากนี้ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกทุติยภูมิซึ่งเป็นผลมาจาก สภาพเพียสโซอิเล็กทริก [David and Ward, 1988]

### 2.2.1 วิธีการวัดสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก

ในการวัด  $p$  มักใช้วิธีการวัดประจุ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าการกระจัดทางไฟฟ้า  $D$  จึงเปลี่ยนตัวแปร  $P$  ในสมการ (2.1.3) ไปเป็นค่า  $D$  และ  $E$





รูปที่ 2.2.1 แสดงประจุที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า

จากรูปที่ 2.1.1 เมื่อมีความต่างศักย์เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าของสารโพโรอิเล็กตริก จะทำให้เกิดประจุเหนี่ยวนำ  $+Q$  และ  $-Q$  ขึ้นที่ขั้วบวกและขั้วลบซึ่งมีพื้นที่  $A$  ดังรูป ประจุเหนี่ยวนำส่วนหนึ่งจะไปหักล้างกับประจุโพลาริเซชันที่มีอยู่แล้วภายในเนื้อสาร ประจุที่เหลือจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้า  $E$  ขึ้นภายในเนื้อสาร ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างประจุเหนี่ยวนำ  $Q$  และโพลาริเซชัน  $P$  ดังนี้ [Reitz and Milford, 1962]

จาก

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

จะได้

$$\frac{Q}{A} = \epsilon_0 E + P \quad (2.2.1)$$

เมื่อ  $D$  (electric displacement)  $= Q/A$  เป็นค่าความหนาแน่นของฟลักซ์ไฟฟ้า หรือค่าการกระจัดทางไฟฟ้า เมื่อ  $E = 0, X = 0, T = T_0$  จะได้  $D = D_r = P_r$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $\Delta T$  จาก (2.2.1) แทนค่าลงใน (2.1.3) จะได้

$$D - D_r = (x + 1)\epsilon_0 E + p\Delta T$$

หรือ

$$\Delta D = \epsilon E + p\Delta T \quad (2.2.2)$$

โดย  $\epsilon = \left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_T = (x + 1)\epsilon_0$  คือ สภาพยอมของสาร

จากสมการที่ (2.2.2) สามารถหาค่า  $p$  ได้ จากการทดลองวัดประจุเมื่อลัดวงจรระหว่างขั้วทั้งสองของพอลิเมอร์ ( $E = 0$ ) การที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปทำให้พื้นที่หน้าตัดของแผ่นฟิล์มเปลี่ยนจาก  $A_0 \rightarrow A$  จากสมการที่ (2.2.2) สำหรับ  $E = 0$  เขียนได้เป็น

$$\frac{Q}{A} - \frac{Q_0}{A_0} = p\Delta T$$

หรือ

$$p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{Q}{A} \right)$$

$$p = \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{Q}{A^2} \frac{\partial A}{\partial T} \quad (2.2.3a)$$

การหาการเปลี่ยนแปลงพื้นที่หน้าตัดต่ออุณหภูมิเป็นปัญหายุ่งยาก โดยทั่วไปจึงนิยมเขียน

$$p = \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (2.2.3b)$$

โดย  $p$  ในสมการนี้เรียกว่า สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกเชิงปรากฏ (apparent pyroelectric coefficient) ซึ่งแตกต่างจาก  $p$  ในสมการ (2.2.3a) ในการวิจัยนี้จะใช้สมการ (2.2.3b) ในการวัด  $p$  ซึ่งให้ค่าที่มีประโยชน์มากกว่าในการประยุกต์

### 2.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกหตุยภูมิและสัมประสิทธิ์เพียสโซอิเล็กทริก

ในหัวข้อที่แล้วกล่าวถึงสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกปฐมภูมิ  $p^{(1)}$  และสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกหตุยภูมิ  $p^{(2)}$  ในหัวข้อนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $p^{(2)}$  และค่าคงที่เพียสโซอิเล็กทริก  $d$  (piezoelectric constant) [Nye, 1966] จาก (2.2.3b)

$$p = \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{s=0} + \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q}{\partial X_j} \right) \left( \frac{\partial X_j}{\partial S_i^*} \right) \left( \frac{\partial S_i^*}{\partial T} \right)$$

โดย  $S_i^*$  คือ ความเครียดเชิงเส้น

เทอม  $\frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{s=0}$  แสดงการเปลี่ยนแปลงของประจุต่อพื้นที่หน้าตัดขณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงในขณะที่ไม่มีความเครียด ( $s = 0$ ) ซึ่งก็คือ  $p^{(1)}$  นั่นเอง ส่วนเทอมถัดไปแสดงการเปลี่ยนแปลงของประจุในขณะปล่อยให้ฟิล์มมีความเครียดเนื่องจากความเค้น  $X$  นั่นคือ  $p^{(2)}$  ถ้าให้ทิศที่ตั้งฉากกับระนาบของแผ่นฟิล์มคือ 3 ประจุที่เกิดบนผิวฟิล์มก็คือ  $Q_3$  ดังนั้น



$$p_3^{(1)} = \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q_3}{\partial T} \right)_{s=0}$$

สำหรับสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกทุติยภูมิ

$$p_3^{(2)} = \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q_3}{\partial X_j} \right) \left( \frac{\partial X_j}{\partial S_i^*} \right) \left( \frac{\partial S_i^*}{\partial T} \right)$$

ถ้า  $\beta_i^* = \left( \frac{\partial S_i^*}{\partial T} \right)$  คือ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น (linear thermal expansion coefficient)

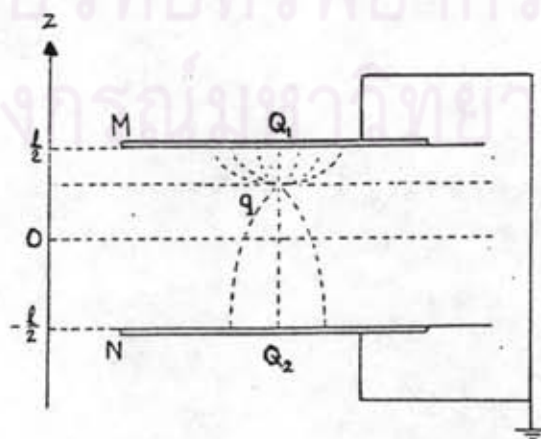
$C_{ij} = \left( \frac{\partial X_j}{\partial S_i^*} \right)$  คือ สัมประสิทธิ์ความแข็ง (stiffness coefficient)

และ  $d_{3j} = \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q_3}{\partial X_j} \right)$  คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric constant) จะได้

$$p_3^{(2)} = \beta_i^* C_{ij} d_{3j} \quad (2.2.4)$$

โดย  $i, j$  มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 6 เป็นผลมาจากการลดรูปเทนเซอร์ระดับที่ 2 (9 องค์ประกอบ) ให้เป็นเมตริกซ์ (6 องค์ประกอบ) [ภาคผนวก ก] อย่างไรก็ตามในการวิจัยนี้ การวัดสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกจะไม่แยก  $p_3^{(1)}$  และ  $p_3^{(2)}$  แต่จะวัด  $p_3$  ซึ่งเป็นผลรวมของสัมประสิทธิ์ทั้งสองนี้ดังกล่าวไว้แล้วในตอนท้ายของสมการ (2.2.3b)

### 2.2.3 สภาพไพโรอิเล็กทริกเนื่องจากสภาพวิวิธพันธ์และประจุที่ฝังตัวในพอลิเมอร์



รูปที่ 2.2.2 แสดงประจุเหนี่ยวนำที่เกิดจากประจุ  $q$  ฝังตัวอยู่ในพอลิเมอร์



พิจารณาประจุ  $q$  ซึ่งฝังตัวอยู่ในพอลิเมอร์ที่มีสภาพวิวิธพันธ์ แต่ไม่ใช่สารไพโรอิเล็กทริก ดังรูป 2.2.2 เมื่อลัดวงจรระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองของพอลิเมอร์ จะเกิดประจุเหนี่ยวนำ  $Q_1$  และ  $Q_2$  บนขั้วทั้งสองดังนี้ [Wada and Hayakawa, 1976], [Mort and Pfister, 1982] โดย

$$Q_1 = -\frac{qC_1}{C_1 + C_2} = -\frac{q}{1 + \frac{\epsilon_2 \ell_1}{\epsilon_1 \ell_2}} \quad (2.2.5)$$

$$Q_2 = -\frac{qC_2}{C_1 + C_2} = -\frac{q}{1 + \frac{\epsilon_1 \ell_2}{\epsilon_2 \ell_1}} \quad (2.2.6)$$

โดย  $C_1$  และ  $C_2$  เป็นค่าความจุไฟฟ้าของสารพอลิเมอร์เหนือระนาบและต่ำกว่าระนาบของประจุ  $q$  ตามลำดับ

$\epsilon_1$  และ  $\epsilon_2$  คือสภาพยอม (permittivity) ของสารพอลิเมอร์เหนือระนาบและต่ำกว่าระนาบของ  $q$  ตามลำดับ

$\ell_1$  และ  $\ell_2$  เป็นความหนาของระนาบเหนือและต่ำกว่าประจุ  $q$

เมื่อสารพอลิเมอร์ได้รับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะทำให้  $Q_1$  และ  $Q_2$  เปลี่ยนแปลงไปทำให้เกิดกระแสไพโรอิเล็กทริกขึ้น พอลิเมอร์นี้จะประพฤติตัวคล้าย ๆ เป็นสารไพโรอิเล็กทริก สาเหตุที่ทำให้ประจุ  $Q_1$  และ  $Q_2$  เปลี่ยนแปลงไปคือ

- 1) อัตราส่วน  $\epsilon_1 / \epsilon_2$  เปลี่ยนไปกับอุณหภูมิ
- 2) ประจุ  $q$  ถูกตรึงอยู่ที่เดิม ในขณะที่อัตราส่วน  $\ell_1 / \ell_2$  เปลี่ยนแปลง เนื่องจากสภาพวิวิธพันธ์ (heterogeneity) ของสาร

สมมติว่าพอลิเมอร์ในรูป 2.2.2 มีสภาพวิวิธพันธ์ซึ่งขึ้นกับระดับ  $z$  และเป็นสารไพโรอิเล็กทริกด้วย โดยที่ระดับ  $z$  นั้น มีสภาพยอม  $\epsilon(z)$  มีสัมประสิทธิ์ intrinsic pyroelectric  $p_i(z)$  มีโพลาริเซชัน  $P(z)$  จากสมการ (2.2.2) การจัดทางไฟฟ้าที่ระดับใด ๆ จะเขียนได้เป็น

$$D(z) = \epsilon(z)E(z) + p_i(z)\Delta T + P_r(z) \quad (2.2.7)$$

ตามรูป แกน  $z$  เป็นแนวแกนที่ตั้งฉากกับระนาบของพอลิเมอร์ และปริมาณต่าง ๆ ในสมการ (2.2.5) เป็นค่าเฉลี่ยในระนาบ  $xy$  ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าบน-ล่างของแผ่นหาได้จาก การอินทิเกรตสนามไฟฟ้า  $E(z)$  ตลอดแนวแกน  $z$

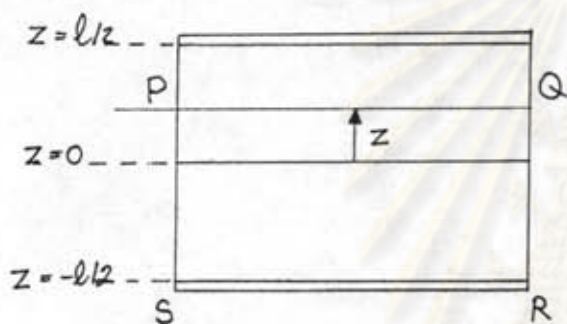
$$V_B - V_A = - \int_{-l/2}^{l/2} E(z) dz$$

จากสมการที่ (2.2.7)

$$E(z) = \frac{D(z) - P_r(z)}{\epsilon(z)} - \frac{p_i(z) \Delta T}{\epsilon(z)}$$

ดังนั้น

$$V_{BA} = - \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} [D(z) - P_r(z)] + \int_{-l/2}^{l/2} p_i(z) \Delta T \frac{dz}{\epsilon(z)} \quad (2.2.8)$$



รูปที่ 2.2.3 แสดงประจุภายในเนื้อสาร  
พอลิเมอร์ PQRS

ในการหา  $D(z)$  พิจารณารูปที่ 2.2.3 ประจุรวมที่เกิดขึ้นระหว่าง PQRS เกิดจากประจุ  $Q$  ที่ถูกเหนี่ยวนำที่ผิวไฟฟ้าแผ่นล่าง (SR) และประจุที่อยู่ภายในเนื้อพอลิเมอร์บริเวณ PQRS ดังนั้น  $D(z)$  ซึ่งเท่ากับผลรวมของประจุต่อพื้นที่ผิวของพอลิเมอร์ เขียนได้เป็น

$$D(z) = \frac{Q}{A} + \int_{-l/2}^z \rho_t(z') dz' \quad (2.2.9)$$

โดย  $\rho_t(z')$  เป็นความหนาแน่นของประจุจริงในเนื้อสาร เนื่องจาก  $P_r(-l/2) = 0$  จะได้

$$P_r(z) = \int_{-l/2}^z \frac{\partial P_r(z')}{\partial z'} dz' \quad (2.2.10)$$

แทนสมการ (2.2.9) และ (2.2.10) ลงใน (2.2.8) จะได้

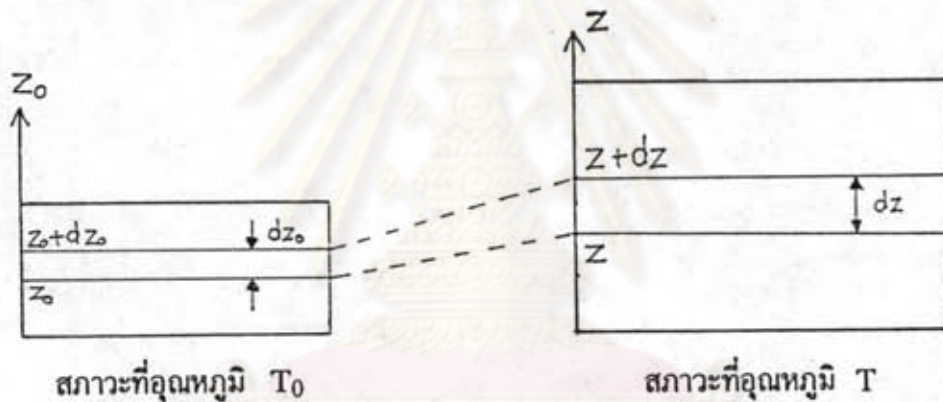
$$V_{BA} = - \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \left[ \frac{Q}{A} + \int_{-l/2}^z \left( \rho_t(z') - \frac{\partial P_r(z')}{\partial z'} \right) dz' \right] + \int_{-l/2}^{l/2} p_i \Delta T \frac{dz}{\epsilon(z)} \quad (2.2.11)$$



เทอม  $p_t(z') - \frac{\partial}{\partial z'} P_r(z')$  เป็นความหนาแน่นของประจุรวม ซึ่งเท่ากับความหนาแน่นของประจุจริง บวก ความหนาแน่นของประจุโพลาไรเซชัน ซึ่งเขียนใหม่ได้เป็น  $\rho(z')$  และเมื่อลัดวงจระหว่างข้อ M และ N สมการที่ (2.2.11) เขียนได้เป็น

$$0 = -\frac{Q}{A} \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} - \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \int_{-l/2}^z \rho(z') dz' + \int_{-l/2}^{l/2} p_i \Delta T \frac{dz}{\epsilon(z)} \quad (2.2.12)$$

เมื่อสารพอลิเมอร์ได้รับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะมีความเครียดเพิ่มขึ้นจากเดิม ซึ่งมี อุณหภูมิ  $T_0$  ตัวแปรต่าง ๆ ที่อยู่ในสมการ (2.2.12) เป็นปริมาณซึ่งอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิ  $T$  การวิเคราะห์จะเปลี่ยนตัวแปรเหล่านี้ให้อยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิเริ่มต้น  $T_0$



รูปที่ 2.2.4 แสดงฟิล์มที่อุณหภูมิ  $T_0$  และ  $T$

ตามรูป เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก  $T_0$  ไปเป็น  $T$  สารโพลิอิเล็กทริกจะเปลี่ยนรูปร่างไป โดย ตำแหน่ง  $z_0$  กลายเป็น  $z$  ความหนา  $dz_0$  เพิ่มขึ้นเป็น  $dz$

$$\begin{aligned} z_0 &\rightarrow z \\ dz_0 &\rightarrow dz \end{aligned}$$

ความเครียดที่  $z_0$  เขียนได้เป็น

$$S_0^*(z_0) = \frac{dz - dz_0}{dz_0} = \frac{dz}{dz_0} - 1 = S^*(z)$$

โดย  $S_0^*(z_0)$  คือ ความเครียดภายในเนื้อสารพอลิเมอร์ (local strain) อ้างอิงกับ Coordinate เดิม ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ ความเครียดของพอลิเมอร์ ณ ตำแหน่ง  $z$  คือ  $S^*(z)$

ดังนั้น 
$$dz = [1 + S_0^*(z_0)] dz_0 \quad (2.2.13)$$

ถ้า  $\epsilon$  คือ สภาพยอม (permittivity) ซึ่งขึ้นกับตำแหน่งและอุณหภูมิ เราสามารถเขียน  $\epsilon(z, T)$  ในเทอมของ  $\epsilon(z_0, T_0)$  โดยใช้การกระจายของเทเลอร์ (Taylor's expansion) เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย ( $\Delta T \rightarrow 0$ )

$$\begin{aligned} \epsilon(z, T) &= \epsilon_0(z_0) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right) \Delta T \\ &= \epsilon_0(z_0) - \lambda \Delta T \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

โดย  $\lambda = -\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$  (temperature coefficient of permittivity)  
= การเปลี่ยนแปลงสภาพยอมต่ออุณหภูมิ

สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร  $\beta^* = \frac{\partial S^*}{\partial T}$  จะได้  $dT = \frac{dS^*}{\beta^*}$  ดังนั้นสมการ (2.2.14)

เขียนได้เป็น

$$\epsilon(z, T) = \epsilon_0(z_0) - \frac{\lambda(z)}{\beta^*(z)} dS^* \quad (2.2.15)$$

จากสมการ (2.2.13) และ (2.2.15) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{dz}{\epsilon(z)} &= \frac{[1 + S_0^*] dz_0}{\epsilon_0 - \frac{\lambda(z) dz_0}{\beta^*(z) z_0}} = \frac{[1 + S_0^*] dz_0}{\epsilon_0 - \frac{\lambda(z) S_0^*}{\beta^*(z)}} \\ &= \frac{dz_0}{\epsilon_0} + \frac{dz_0}{\epsilon_0} \left(1 + \frac{\lambda(z)}{\epsilon_0 \beta^*(z)}\right) S_0^* \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

โดยในที่นี้  $S_0 \ll 1$

จากกฎการอนุรักษ์ประจุ จะได้ว่า ประจุรวมที่อุณหภูมิ  $T_0$  และ  $T$  มีค่าคงที่ ดังนั้น

$$\int_{-a/2}^z \rho(z) dz = \int_{-a/2}^{z_0} \rho_0(z_0) dz_0 \quad (2.2.17)$$

แทน (2.2.16) และ (2.2.17) ลงใน (2.2.12) และละอักษรห้อย (0) เพื่อความสะดวก จะได้สมการใหม่ที่ยืนยันในรูปตัวแปรที่สภาวะอุณหภูมิ  $T_0$  ดังนี้

$$\begin{aligned}
 & -\frac{Q}{A} \left[ \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} + \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \left( 1 + \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z) \beta^*(z)} \right) \beta^*(z) \Delta T \right] - \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \int_{-l/2}^z \rho(z') dz' \\
 & - \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \left( 1 + \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z) \beta^*(z)} \right) \beta^*(z) \Delta T \int_{-l/2}^z \rho(z') dz' + \int_{-l/2}^{l/2} p_i(z) \Delta T \frac{dz}{\epsilon(z)} \\
 & + \int_{-l/2}^{l/2} p_i(z) \Delta T \frac{dz}{\epsilon(z)} \left( 1 + \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z) \beta^*(z)} \right) \beta^*(z) \Delta T = 0 \tag{2.2.18}
 \end{aligned}$$

จะเห็นว่าเทอมสุดท้าย มีค่าน้อยกว่าเทอมที่ถัดมาข้างหน้ามากเพราะ เป็นผลคูณของ  $\beta(z)$  และ  $(\Delta T)^2$  จึงสามารถตัดทิ้งได้ เพื่อความสะดวกในการคำนวณจะใช้ตัวแปรแทนแต่ละเทอมในสมการ (2.2.18) ดังนี้

กำหนดให้

$$\int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} = B$$

$$\int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \left( \beta^*(z) + \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} \right) = C$$

$$\int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \int_{-l/2}^z \rho(z') dz' = D$$

$$\int_{-l/2}^{l/2} \frac{dz}{\epsilon(z)} \left( \beta^*(z) + \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} \right) \int_{-l/2}^z \rho(z') dz' = E$$

$$\int_{-l/2}^{l/2} p_i(z) \frac{dz}{\epsilon(z)} = G$$

และ

$$\Delta T = T - T_0$$

ดังนั้นสมการ (2.2.18) เขียนได้เป็น

$$-\frac{Q}{A} [B + C\Delta T] - D - E(T - T_0) + G(T - T_0) = 0$$



$$\frac{Q}{A} = \frac{G(T - T_0) - E(T - T_0) - D}{B \left( 1 + \frac{CAT}{B} \right)}$$

และเนื่องจาก  $\frac{CAT}{B} \ll 1$  ดังนั้น

$$\frac{Q}{A} = \frac{G(T - T_0)}{B} - \frac{D}{B} - \frac{E(T - T_0)}{B} + \frac{CD(T - T_0)}{B^2}$$

ดังนั้นสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกจะเขียนได้เป็น

$$p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{Q}{A} \right) = \frac{G}{B} - \frac{E}{B} + \frac{CD}{B^2}$$

เปลี่ยนตัวแปรกลับในรูปอินทิเกรต และใช้ความสัมพันธ์  $\langle H(z) \rangle = \frac{\int_{-i\infty}^{i\infty} H(z) \frac{dz}{\epsilon}}{\int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dz}{\epsilon}}$  ในที่สุดจะได้

สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก

$$p = \langle p_i \rangle - \left\langle \left[ \left( \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} + \beta^*(z) \right) - \left( \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} + \beta^*(z) \right) \right] \int_{-i\infty}^z \rho(z') dz' \right\rangle \quad (2.2.19)$$

โดย  $\langle p_i \rangle$  เป็นสภาพไพโรอิเล็กทริกภายใน (intrinsic pyroelectric) ของพอลิเมอร์เอง ซึ่งเกิดจากสปอนเตเนียสโพลาไรเซชัน  $P_s$  และ

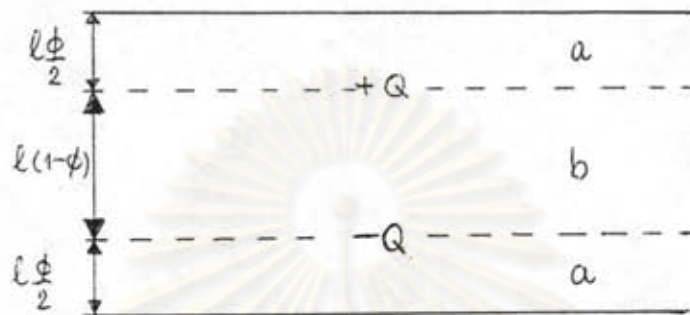
$$\left\langle \left[ \left( \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} + \beta^*(z) \right) - \left( \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} + \beta^*(z) \right) \right] \int_{-i\infty}^z \rho(z) dz \right\rangle$$

เป็นสภาพไพโรอิเล็กทริกเนื่องจากสภาพวิวิธพันธ์ (heterogeneity) กล่าวคือ แผ่นพอลิเมอร์มีความไม่

สม่ำเสมอในเนื้อสารทำให้  $\left( \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} + \beta^*(z) \right)$  และ  $\left( \frac{\lambda(z)}{\epsilon(z)} + \beta^*(z) \right)$  มีค่าไม่เท่ากัน

แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ส่วนใหญ่สามารถแสดงสภาพไพโรอิเล็กทริกได้ ถึงแม้ว่าลักษณะของผลึกจะไม่มีข้อ และแผ่นฟิล์มไม่ได้รับการจัดข้อก็ตาม เนื่องจากแผ่นพอลิเมอร์มีสภาพวิวิธพันธ์ และมีประจุตกค้างอยู่ภายใน ดังนั้นถ้าเรานำแผ่นฟิล์มต่างชนิดกันมาประกบกัน โดยมีประจุตกค้างอยู่ระหว่างผิวสัมผัส

แผ่นฟิล์มนี้ก็จะสามารถแสดงสภาพโพโรอิเล็กทริกได้ ตัวอย่างเช่น นำแผ่นฟิล์ม  $b$  ทน  $\epsilon(1-\phi)$  สภาพยอม  $\epsilon_b$  ประกบทั้ง 2 ข้างด้วยแผ่นฟิล์ม  $a$  ทน  $\epsilon\phi/2$  สภาพยอม  $\epsilon_a$  โดยมีประจุ  $\pm Q$  ต่อหนึ่ง หน่วยพื้นที่ค้างอยู่ระหว่างผิวประกบทั้งสอง ดังรูปที่ 2.2.5



รูปที่ 2.2.5 แสดงการประกบกันของแผ่นพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน

จากสมการที่ (2.2.19) จะได้สัมประสิทธิ์ โพโรอิเล็กทริก

$$p = \frac{\left(\frac{\lambda_a}{\epsilon_a} - \frac{\lambda_b}{\epsilon_b}\right) + (\beta_a - \beta_b) Q \phi (1 - \phi)}{\epsilon_a \epsilon_b \left(\frac{\phi}{\epsilon_a} + \frac{(1 - \phi)}{\epsilon_b}\right)^2} \quad (2.2.20)$$

จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นว่า ถึงแม้สารพอลิเมอร์จะไม่มีสภาพโพโรอิเล็กทริกภายใน แต่สามารถทำให้สารพอลิเมอร์นั้นแสดงสภาพโพโรอิเล็กทริกได้ โดยการใส่แผ่นพอลิเมอร์หลายแผ่นประกบเป็นชั้น ๆ และให้มีประจุตกค้างอยู่ระหว่างรอยต่อของพอลิเมอร์นั้น

ทฤษฎีที่กล่าวมาข้างต้นเป็นทฤษฎีที่ใช้สำหรับพอลิเมอร์ทั่วไป ซึ่งโดยปกติมีความไม่สม่ำเสมอของเนื้อสารและมีประจุตกค้างในระหว่างการจัดซื้อ ทำให้เกิดสภาพโพโรอิเล็กทริกเนื่องจากสภาพวិวิรพันธ์ได้ สภาพโพโรอิเล็กทริกอีกชนิดหนึ่งที่ยังไม่ได้กล่าวถึงรายละเอียดคือ สภาพโพโรอิเล็กทริกภายในพอลิเมอร์  $p_i$  ซึ่งต้องพิจารณาจากขั้วคูไฟฟ้าดวาร์ และลักษณะโครงสร้างของผลึก โดยแบ่งประเภทออกเป็น พอลิเมอร์อสัณฐาน และพอลิเมอร์กึ่งผลึก ดังจะกล่าวถึงต่อไป

### 2.3 ทฤษฎีโพโรอิเล็กทริกในสารพอลิเมอร์อสัณฐาน

ในหัวข้อที่แล้วได้กล่าวถึงทฤษฎีทั่วไปของสารพอลิเมอร์โพโรอิเล็กทริก โดยสมมติว่าแบบจำลองมีประจุอิสระถูกกักไว้ในสารพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นแบบจำลองที่ใช้สำหรับสารพอลิเมอร์ทั่ว ๆ ไป จะเห็นได้ว่า สภาพโพโรอิเล็กทริกของสารพอลิเมอร์เกิดจากสาเหตุสำคัญ 2 ประการ ประการแรก เนื่องจากสภาพโพโรอิเล็กทริกภายในพอลิเมอร์ ซึ่งขึ้นกับลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของ



โมเลกุลของสารพอลิเมอร์นั้น สาเหตุประการที่สอง เกิดจากมีประจุอิสระถูกกักไว้ในสารพอลิเมอร์ซึ่งไม่เป็นเนื้อเดียวกันทั้งก้อน

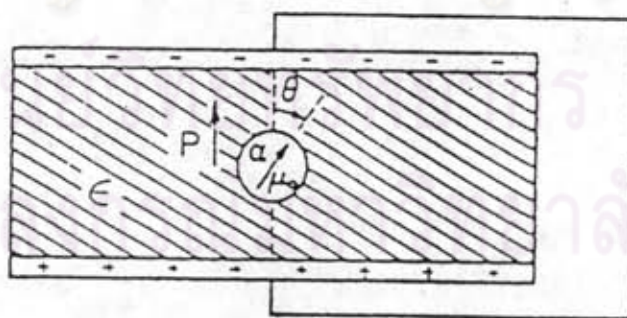
ในหัวข้อที่แล้วไม่ได้กล่าวถึงรายละเอียดของสภาพโพโรอิเล็กทริกภายในสารพอลิเมอร์ ในหัวข้อนี้จะพิจารณาลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล การจัดเรียงโมเมนต์ขั้วคู่ และสมบัติทางกายภาพที่ขึ้นกับอุณหภูมิ T โดยแยกพิจารณาเป็นกรณีพอลิเมอร์อสัณฐาน และพอลิเมอร์กึ่งผลึก โดยมีรายละเอียดที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้

#### แบบจำลองไดโพลแช่แข็ง (frozen dipole model)

แบบจำลองนี้ใช้กับพอลิเมอร์อสัณฐาน ซึ่งขณะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้ว (glass temperature,  $T_g$ ) จะมีลักษณะเป็นของเหลว (liquid state) เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านโมเมนต์ขั้วคู่บางส่วนจะวางอยู่ในแนวสนามไฟฟ้านี้ ถ้าลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิแก้ว โมเมนต์ขั้วคู่บางส่วนจะมีลักษณะคล้ายกับถูกแช่แข็งค้างอยู่เช่นนั้น (frozen dipole) แม้ว่าจะนำสนามไฟฟ้าออกไปแล้วทำให้เกิดโพลาไรเซชันถาวรขึ้นในแผ่นฟิล์ม [Mopsik and Broadhurst, 1975]

แบบจำลองนี้แผ่นฟิล์มประกอบด้วยทรงกลม รัศมี  $a$  ซึ่งมีโมเมนต์ขั้วคู่ถาวร  $\mu$  และมีสภาพโพลาไรเซชัน  $\alpha$  ทรงกลมนี้ฝังตัวอยู่ในเนื้อสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์ (relative dielectric constant)  $\epsilon'$  แผ่นฟิล์มจะมีโพลาไรเซชัน  $P$  ในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบของฟิล์ม ดังรูปที่ 2.3.1 ผลรวมของโมเมนต์มาจากโมเมนต์ขั้วคู่อิสระ  $\mu_0$  และโมเมนต์เหนี่ยวนำเนื่องจากสนามที่ทรงกลม (local field)  $E_{loc}$

$$\mu = \mu_0 + \Delta\mu \quad (2.3.1)$$



รูปที่ 2.3.1 แสดงโมเมนต์ขั้วคู่ที่ฝังตัวอยู่ในเนื้อสาร

สนามไฟฟ้าที่ทรงกลม  $E_{loc}$  [Kittel, 1966] เขียนได้เป็น

$$E_{loc} = E + P/3\epsilon_0$$



การวัดประจุไฟฟ้าทำในขณะที่ลัดวงจร  $E = 0$  ดังนั้น

$$E_{loc} = P/3\epsilon_0$$

เนื่องจากทรงกลมมีสภาพโพลาริเซชัน  $\alpha$  และสนามไฟฟ้า  $P/3\epsilon_0$  จะเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่  $\Delta\mu = \alpha P/3\epsilon_0$  จะเขียนสมการ (2.3.1) ได้ใหม่

$$\mu = \mu_0 + \alpha P/3\epsilon_0 \quad (2.3.2)$$

ในแบบจำลองนี้  $\alpha$  เป็น ionic หรือ electronic polarizability เท่านั้น ที่ความถี่สูง ๆ สภาพโพลาริเซชัน เนื่องจากโมเมนต์ขั้วคู่ถาวรหมดไป มีแต่โมเมนต์ขั้วคู่จากการเหนี่ยวนำ ดังนั้นจึงใช้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์ที่ความถี่สูง ๆ ( $\epsilon'_\infty$ ) แทนลงในสมการคลอเซียสมอสซอดิ จากสมการคลอเซียสมอสซอดิ (Clausius - Mossotti) เมื่อ  $N'$  คือ จำนวนโมเมนต์ขั้วคู่ต่อ 1 หน่วยปริมาตร และ  $\epsilon'_\infty$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์ (relative dielectric constant) ที่ความถี่สูง ๆ

$$\frac{\epsilon'_\infty - 1}{\epsilon'_\infty + 2} = \frac{N'\alpha}{3\epsilon_0} \quad (2.3.3)$$

จากสมการ (2.3.2) และ (2.3.3) และใช้ความสัมพันธ์  $P = N'\mu$  จะได้

$$\mu = \frac{\epsilon'_\infty + 2}{3} \mu_0 \quad (2.3.4)$$

โพลาริเซชัน คือ ผลรวมของโมเมนต์ขั้วคู่ต่อ 1 หน่วยปริมาตร ถ้าโมเมนต์ขั้วคู่  $\mu$  ใด ๆ ทำมุม  $\theta$  กับทิศของโพลาริเซชัน และ  $N$  คือ จำนวนโมเมนต์ขั้วคู่ในปริมาตร  $v$

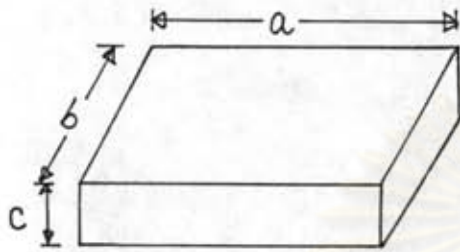
$$P = \frac{(\epsilon'_\infty + 2)}{3} \frac{N}{v} \mu_0 \langle \cos \theta \rangle \quad (2.3.5)$$

ถ้าโพลาริเซชันภายในสารมีค่าสม่ำเสมอ ดังนั้นประจุบนผิวพอลิเมอร์พื้นที่หน้าตัด  $A$  คือ  $Q = PA$  จากสมการ (2.3.5)

$$p = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dT}$$

$$= \frac{\partial P}{\partial T} + \frac{P}{A} \frac{\partial A}{\partial T} \quad (2.3.6)$$

สมมติว่าแผ่นพอลิเมอร์มีขนาด กว้าง x ยาว x หนา =  $a \times b \times c$  ถ้าแผ่นฟิล์มมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $\Delta T$



และมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น  $\beta_i^*$

$$A = ab(1 + \beta_i^* \Delta T)^2$$

$$v = abc(1 + \beta_i^* \Delta T)^3$$

ถ้าอุณหภูมิเพิ่มไม่มาก  $\beta_i^* \Delta T \ll 1$

$$A = ab(1 + 2\beta_i^* \Delta T)$$

$$v = abc(1 + 3\beta_i^* \Delta T)$$

$$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = 3\beta_i^* ; \quad \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial T} = 2\beta_i^*$$

ดังนั้น

$$\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$$

แทนค่าลงในสมการ (2.3.6) จะได้

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} + \frac{2}{3} \frac{P}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \quad (2.3.7)$$

จากสมการ (2.3.5) หาคอนุพันธ์ของโพลาไรเซชันเทียบกับอุณหภูมิ แทนลงในสมการ (2.3.7) จะได้

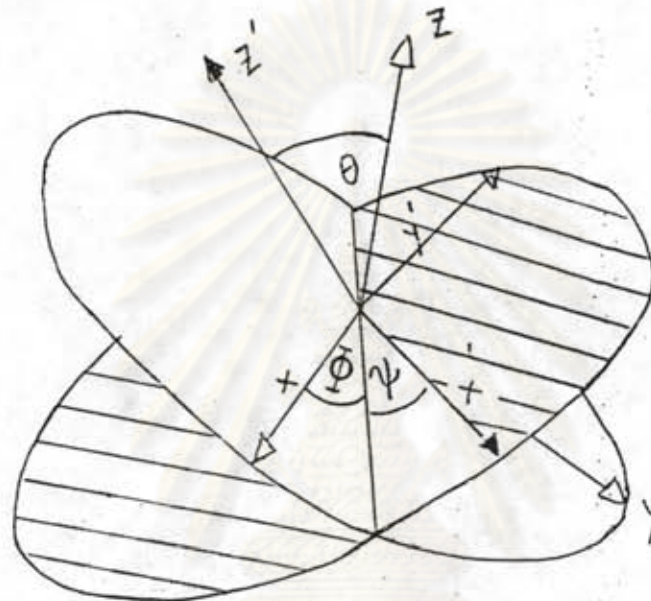
$$p = -\frac{N}{v^2} \frac{(\epsilon_\infty' + 2)}{3} \mu_0 \langle \cos \theta \rangle \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{N}{3v} \mu_0 \langle \cos \theta \rangle \frac{\partial \epsilon_\infty'}{\partial T} + \frac{N}{v} \frac{(\epsilon_\infty' + 2)}{3} \mu_0 \frac{\partial}{\partial T} \langle \cos \theta \rangle + \frac{2}{3} \frac{P}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \quad (2.3.8)$$

จากสมการคลอเซียสมอสซอดติ (2.3.3) จะได้



$$\frac{\partial \epsilon'_{\infty}}{\partial T} = -\frac{1}{3v} (\epsilon'_{\infty} + 2)(\epsilon'_{\infty} - 1) \frac{\partial v}{\partial T} \quad (2.3.9)$$

สมมติว่าโมเมนต์ขั้วคู่แกว่งแบบ คลาสสิกัล ฮาร์โมนิก ออสซิลเลเตอร์ (Classical Harmonic Oscillator) [ภาคผนวก ข]



รูปที่ 2.3.2 แสดงการแกว่งของโมเมนต์ขั้วคู่และมุมออยเลอร์

- ถ้า  $\theta$  เป็นมุมระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่และทิศของโพลาไรเซชัน  
 $\theta_0$  เป็นค่าเฉลี่ยตามเวลาของ  $\theta$  (time average of  $\theta$ )  
 $z$  คือ ทิศของโพลาไรเซชัน  
 $z'$  คือ ทิศเฉลี่ยของโมเมนต์ขั้วคู่ซึ่งสั้นในระนาบ  $x'z'$  รอบแกน  $y'$  ด้วยมุม  $\phi = \phi_0 \cos \omega t$  กับแกน  $z'$  โดย  $\phi_0$  ขึ้นกับอุณหภูมิและความเครียด

นอกจากโมเมนต์ขั้วคู่จะสั้นในระนาบ  $x'z'$  รอบแกน  $y'$  แล้ว ยังหมุนรอบแกน  $z$  ด้วยมุมเฉลี่ย  $\theta_0$  โมเมนต์ขั้วคู่ขณะใด ๆ อยู่ในระนาบ  $x'z'$  เสมอ เกาของเวกเตอร์ 1 หน่วยของโมเมนต์ขั้วคู่ในแนวโพลาไรเซชันมีค่า  $z$  ถ้าระนาบ  $xy$  ทำมุม  $\psi$  กับระนาบ  $x'y'$  จะได้

$$z = \sin \theta_0 \sin \psi x' + \cos \theta_0 z'$$

โดย  $z' = \cos \phi$  ;  $x' = \sin \phi$



ดังนั้น

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle z \rangle = \frac{1}{\pi} \sin \theta_0 \sin \psi \int_0^\pi \sin(\phi_0 \cos \omega t) d(\omega t) \\ + \frac{1}{\pi} \cos \theta_0 \int_0^\pi \cos(\phi_0 \cos \omega t) d(\omega t)$$

เทอมแรกของอินทิเกรตเป็นศูนย์ เนื่องจากฟังก์ชันสมมาตร เทอมที่สองคือ ฟังก์ชันเบสเซล ชนิดที่ 1 อันดับศูนย์  $J_0(\phi_0)$  ดังนั้น

$$\langle \cos \theta \rangle = \cos \theta_0 J_0(\phi_0) \quad (2.3.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \langle \cos \theta \rangle = -\cos \theta_0 J_1(\phi_0) \frac{\partial}{\partial T} \phi_0 \quad (2.3.11)$$

โดย  $J_1(\phi_0)$  คือ เบสเซลฟังก์ชัน ชนิดที่ 1 อันดับที่ 1 ถ้าคิดว่า โมเมนต์ขั้วคู่ที่อุณหภูมิ  $T$  จะมีพลังงานจลน์  $\frac{1}{2} k_B T$  พลังงานจลน์เฉลี่ยของการสั่น เท่ากับ  $\frac{1}{4} m \omega^2 A^2$  โดย  $A$  คือ แอมพลิจูดของการสั่น ถ้า  $a$  คือ ขนาดของโมเมนต์ขั้วคู่ ซึ่งเมื่อ  $\phi$  เป็นมุมเล็ก ๆ  $A = a\phi_0$  ดังนั้น



$$\langle \phi_0^2 \rangle = \frac{2k_B T}{I\omega^2}$$

โดย  $k_B$  คือ ค่าคงตัวของโบลต์ซมันน์

$I$  คือ โมเมนต์ความเฉื่อย =  $ma^2$

อาจแสดงได้ว่า

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial T} = \frac{\phi_0}{2T} + \frac{\phi_0}{v} \Gamma \frac{\partial v}{\partial T} \quad (2.3.12)$$

โดย

$$\Gamma = -\frac{v}{\omega} \frac{d\omega}{dv} = \text{Grüneisen constant}$$

แทนสมการ (2.3.9), (2.3.10) และ (2.3.11) ลงใน (2.3.8) จะได้สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กตริกของ พอลิเมอร์เบื้องต้น

$$p = -\frac{\beta P}{3} \left[ \epsilon'_\infty + \frac{3}{4} \frac{\phi_0^2}{\beta T} + \frac{3}{2} \phi_0^2 \Gamma \right] \quad (2.3.13)$$

โดย  $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} =$  สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร เนื่องจากอุณหภูมิ

ค่าโพลาไรเซชัน  $P$  ที่ค้างอยู่ในพอลิเมอร์ เนื่องจากการลดอุณหภูมิในขณะที่มีสนามไฟฟ้า

$E_p$  สามารถหาได้จากสมการ (2.2.1) โดย  $D = \epsilon' \epsilon_0 E_p$  สมการ (2.2.1) เขียนได้เป็น

$$\epsilon' \epsilon_0 E_p = \epsilon_0 E_p + \vec{P}$$

ดังนั้น

$$P = \epsilon_0 (\epsilon' - 1) E_p$$

ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิแก้วภายใต้สนาม  $E_p$  พอลิเมอร์ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์

$\epsilon'_\infty$  ขณะนั้นจะมีโพลาไรเซชัน  $P_2$

$$P_2 = \epsilon_0 (\epsilon'_\infty - 1) E_p$$

เดิมพอลิเมอร์มีสถานะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้วมีสถานะเป็นของเหลว

ค่าคงที่

ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์  $\epsilon'_L$  ภายใต้สนาม  $E_p$  จะมีโพลาไรเซชันอยู่  $P_1$

$$P_1 = \epsilon_0 (\epsilon'_L - 1) E_p$$

โดย  $P_2$  เป็นส่วนประกอบส่วนหนึ่งของ  $P_1$  เมื่อลดอุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  และนำสนามไฟฟ้าออก  $P_2$  จะหายไป จะมีโพลาไรเซชันตกค้างอยู่  $P$  ซึ่งก็คือ  $P_1 - P_2$

$$P = \epsilon_0 (\epsilon'_L - \epsilon'_\infty) E_p \quad (2.3.14)$$

สำหรับพอลิเมอร์มีสถานะจะเห็นว่า โพลาไรเซชันที่ตกค้างอยู่ในเนื้อสารแปรผันตามสนามไฟฟ้าที่ให้แก่อสาร ซึ่งโพลาไรเซชันในสมการ (2.3.14) ก็คือ โพลาไรเซชันในสมการ (2.3.5) นั่นเอง สัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กตริกจากสมการ (2.3.13) สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl Chloride, PVC) ตรงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งแสดงว่าทฤษฎีนี้ใช้ได้ดี

#### 2.4 ทฤษฎีโพโรอิเล็กตริกในสารพอลิเมอร์กึ่งผลึก

หัวข้อที่กล่าวถึงทฤษฎีโพโรอิเล็กตริกในสารพอลิเมอร์ประเภทอสัณฐาน ซึ่งต้องผ่านกระบวนการจัดตัว เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันถาวร ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงแบบจำลองต่าง ๆ ที่ใช้อธิบายทฤษฎีโพโรอิเล็กตริกในสารพอลิเมอร์กึ่งผลึก คือ ประกอบด้วยส่วนที่เป็นอสัณฐานและส่วนที่เป็นผลึก โดยส่วนที่เป็นผลึกเท่านั้นที่ทำให้เกิดโพลาไรเซชันถาวร เนื่องจากโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์กึ่งผลึก มีความซับซ้อนและมีตัวแปรหลายตัวที่ไม่สามารถคำนวณได้ต้องการจากการทดลอง

ทำให้การคำนวณสัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กทริกมีการคลาดเคลื่อนไปจากการทดลอง รายละเอียดของแบบจำลองต่าง ๆ มี ดังนี้ [Mort and Pfister, 1982]

แบบจำลองขั้วคู่เกร็งของบรอดเฮิร์ด (Broadhurst's Rigid Dipole Model)

เป็นทฤษฎีที่ใช้สำหรับสารพอลิเมอร์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบมีขั้ว โดยสมมติว่ารูปร่างของหน่วยเซลล์ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แบบจำลองมีโมเมนต์ขั้วคู่  $\mu$  เป็นจำนวน  $N$  ตัวในปริมาตร  $v$  และทำมุม  $\theta$  กับสπονเดเนียสโလာไรเซชัน  $P_s$ . ดังนั้นสπονเดเนียสโလာไรเซชัน คือ

$$P_s = \frac{N}{v} \mu (\cos \theta) \quad (2.4.1)$$

เนื่องจากมีแรงกระทำระหว่างขั้วคู่กับขั้วคู่ข้างเคียง โมเมนต์ขั้วคู่  $\mu$  เป็นผลรวมจากโมเมนต์ขั้วคู่ภายใน  $\mu_0$  และโมเมนต์ขั้วคู่ที่ถูกเหนี่ยวนำจากสนามภายในดังสมการ (2.2.24) โดย  $\epsilon'$  คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของพอลิเมอร์

$$\mu = \left( \frac{\epsilon' + 2}{3} \right) \mu_0$$

ดังนั้นสπονเดเนียสโလာไรเซชัน คือ

$$P_s = \frac{N}{v} \left( \frac{\epsilon' + 2}{3} \right) \mu_0 (\cos \theta) \quad (2.4.2)$$

สภาพโพโรอิเล็กทริกได้จากการหอนุพันธ์ของ  $P_s$  เทียบกับอุณหภูมิ  $T$  โดย  $(\cos \theta)$  และ  $\mu_0$  ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในแบบจำลองนี้ เมื่อฟิล์มได้รับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะเกิดความเค้นเท่ากันทุกทิศทาง ( $X_1 = X_2 = X_3$ ) และสัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กทริก คือ

$$p = \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial T} (P_s v) \\ = \frac{N}{v} \mu_0 \frac{(\cos \theta)}{3} \frac{\partial \epsilon'}{\partial T} \quad (2.4.3)$$

จากสมการคลอเซียส-มอสซอตติ (Clausius Mossotti)

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{N\alpha}{3v\epsilon_0}$$

โดย  $\alpha$  คือ สภาพโลาไรเซชันของพอลิเมอร์ (polarizability)



$\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$  คือ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร

$$\text{จะได้} \quad \frac{\partial \epsilon'}{\partial T} = -\frac{(\epsilon' - 1)(\epsilon' + 2)}{3} \beta \quad (2.4.4)$$

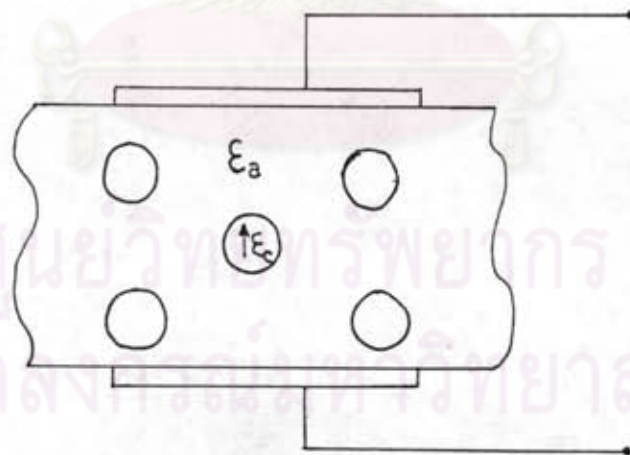
แทนสมการ (2.4.4) ลงในสมการ (2.4.3) จะได้

$$p = -\beta P_s \frac{(\epsilon' - 1)}{3} \quad (2.4.5)$$

จากแบบจำลองของบรอดเฮิร์ท จะเห็นว่าสภาพโพโรอิเล็กตริกของสารพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับสภาพขั้วและสภาพไดอิเล็กตริกของผลึก สภาพโพโรอิเล็กตริกของแบบจำลองนี้ เป็นสภาพโพโรอิเล็กตริกภายในเท่านั้น ไม่ได้กล่าวถึงกรณีที่มีประจุตกค้างภายในสารพอลิเมอร์ด้วย

ในกรณีของ PVDF โครงสร้างผลึกแบบ I ( $\beta$  - phase) ซึ่งโครงสร้างมีสายโซ่โมเลกุลอยู่ชิดติดกันมาก เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง รูปร่างของหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนแปลงด้วย ดังนั้นค่า  $\mu_0$  และ  $(\cos \theta)$  น่าจะเปลี่ยนแปลง จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ทฤษฎีนี้อธิบายสภาพโพโรอิเล็กตริกใน PVDF

แบบจำลองของวาดะ (Wada's Model)



รูปที่ 2.4.1 แบบจำลองของวาดะ แสดงลักษณะกึ่งผลึกของ PVDF

แบบจำลองนี้เป็นแบบจำลองของสารพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่มีโครงสร้างแบบมีขั้ว โดยสมมติให้ผลึกเป็นรูปทรงกลมปริมาตร  $v_c$  สภาพยอม  $\epsilon_c$  มีจำนวน  $N$  กระจายอยู่ในเฟสอสัณฐานที่มีสภาพยอม  $\epsilon_a$  ดังรูปที่ 2.4.1 โพลาริเซชันของผลึก  $P_{sc}$  อาจเกิดขึ้นเนื่องจากหลายสาเหตุคือ เนื่องจากการจัดเรียงขั้วคู่ในผลึก การจัดเรียงคู่ในเฟสอสัณฐานและขั้วคู่ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของประจุที่ถูกกักไว้ที่บริเวณผิวหน้าของผลึก โมเมนต์ขั้วคู่ของแต่ละผลึกคือ  $v_c P_{sc}$  แต่เนื่องจากผลึกนี้วางอยู่ในตัวกลาง

ออสันฐานที่มีสภาพยอม  $\epsilon_a$  จึงมีการเหนี่ยวนำระหว่างตัวกลางทั้งสองทำให้โมเมนต์ขั้วคู่ของผลึกกลายเป็น [Frohlich, 1958]

$$\mu = \frac{3\epsilon_a}{2\epsilon_a + \epsilon_c} v_c P_{sc} \quad (2.4.6)$$

ถ้าแผ่นฟิล์มมีความหนา  $l_s$  พื้นที่หน้าตัด  $A$  ดังนั้นโพลาริเซชันของแผ่นฟิล์มคือ

$$P_s = \frac{N}{Al_s} \left( \frac{3\epsilon_a}{2\epsilon_a + \epsilon_c} v_c P_{sc} \right) = \frac{\Phi 3\epsilon_a}{2\epsilon_a + \epsilon_c} P_{sc} \quad (2.4.7)$$

โดย  $\Phi = \frac{Nv_c}{Al}$  คือ อัตราส่วนโดยปริมาตรของผลึกต่อแผ่นฟิล์ม

สัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกของแผ่นฟิล์มเกิดจากกลไก 4 ประการ คือ

- 1) ผลจากอิเล็กโตรสตรักชัน (electrostriction effect) คือการเปลี่ยนแปลงของ  $\epsilon$  ต่ออุณหภูมิ
- 2) ผลจากการเปลี่ยนรูปร่างของฟิล์มเมื่อได้รับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
- 3) ผลจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของผลึก  $v_c$  เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง
- 4) ผลจากสภาพไพโรอิเล็กทริกภายในผลึกเปลี่ยนไป (intrinsic crystal pyroelectric) เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง

เนื่องจาก  $Q = P_s A$

ดังนั้นค่า  $p$  คือ

$$p = \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial P_s}{\partial T} + \frac{P_s}{A} \frac{\partial A}{\partial T}$$

จากสมการ (2.4.7) จะได้

$$p = P_s \left[ \frac{\epsilon_c}{2\epsilon_a + \epsilon_c} \left( \frac{\lambda_c}{\epsilon_c} - \frac{\lambda_a}{\epsilon_a} \right) - \frac{1}{l_s} \frac{\partial l_s}{\partial T} \right] + \frac{\Phi 3\epsilon_a}{2\epsilon_a + \epsilon_c} \left[ \frac{P_{sc}}{v_c} \frac{\partial v_c}{\partial T} + \frac{\partial P_{sc}}{\partial T} \right] \quad (2.4.8)$$

โดย  $\lambda = -\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$

สมการที่ (2.4.8) แสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งขึ้นกับกลไกทั้ง 4 ประการ

เมื่อเปรียบเทียบกับสมการ (2.2.19) จะเห็นว่าเทอม  $\frac{\partial P_{sc}}{\partial T}$  คือ สภาพไพโรอิเล็กทริกภายในผลึก ส่วนเทอมอื่น ๆ คือ สภาพไพโรอิเล็กทริกเนื่องจากสภาพวิวิธพันธ์ของสาร



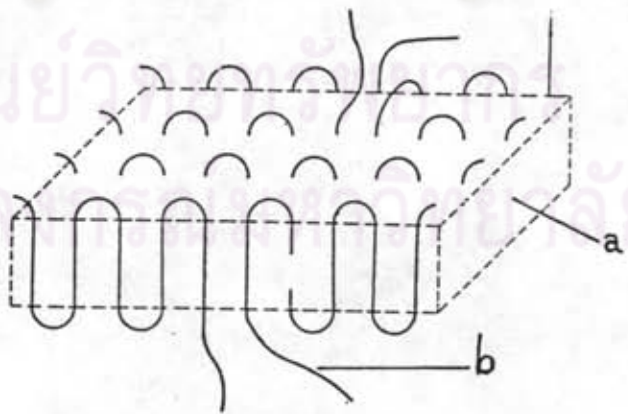
จากการคำนวณค่า p ในสมการ (2.4.8) สำหรับพอลิเมอร์ PVDF พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับค่าที่ได้จากการทดลองของเคปเลอร์และแอนเดอร์สัน [Mort and Pfister, 1982] พบว่าเปอร์เซ็นต์ของสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกเนื่องจากกลไกทั้ง 4 ประการ มีค่าดังนี้คือ

- 1) ผลจากอิเล็กโตรสตริกชัน  $\frac{\partial e}{\partial T}$  0%
- 2) ผลจากการเปลี่ยนรูปร่างของแผ่นฟิล์ม  $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T}$  47%
- 3) ผลจากการเปลี่ยนปริมาตรของผลึก  $\frac{\partial v_c}{\partial T}$  -38%
- 4) ผลจากโพลาไรเซชันของผลึก  $\frac{\partial P_{sc}}{\partial T}$  91%

2.5 ทฤษฎีไพโรอิเล็กทริกของ PVDF

ทฤษฎีไพโรอิเล็กทริกที่กล่าวมา ได้จากการสมมติแบบจำลองของพอลิเมอร์ เช่น แบบจำลองขั้วคู่ของบรอดเฮิร์ท กล่าวถึงโมเมนต์ขั้วคู่ที่กระจายอยู่ในพอลิเมอร์อย่างสม่ำเสมอโดยไม่กล่าวถึงรูปร่างของผลึก ส่วนแบบจำลองของวาคะสมมติให้ผลึกเป็นรูปทรงกลมกระจายอยู่ในบริเวณที่มีเฟสอสัณฐาน แต่ไม่ได้กล่าวถึงประจุอิสระที่ผิวผลึก

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีไพโรอิเล็กทริกของ PVDF ซึ่งเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก โดยอาศัยโครงสร้างที่แท้จริงของ PVDF [Broadhurst et al., 1978] นอกจากนี้ยังกล่าวถึงผลของประจุอิสระที่มีต่อโพลาไรเซชัน โครงสร้างผลึก PVDF เป็นแผ่นบาง ๆ (lamella) มีความหนาประมาณ 10-20 nm ประกอบด้วยสายโซ่โพลีเมอร์พับทบไปทบมา มีความยาวถึง 100 เท่าของความหนาของแผ่นผลึก ดังรูปที่ 2.5.1 ระหว่างชั้นของแผ่นผลึกจะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน



รูปที่ 2.5.1 แสดงแผ่นผลึกของพอลิเมอร์กึ่งผลึก

- a คือ แผ่นผลึก (crystalline lamella)
- b คือ สายโซ่โพลีเมอร์ (fold chain molecule)



โมเมนต์ขั้วคู่ของส่วนที่เป็นออสติฐานจะมีทิศทางสะเปะสะปะ ทำให้โพลาริเซชันรวมเป็นศูนย์ โพลาริเซชันรวมของ PVDF มาจากส่วนที่เป็นผลึก แต่ละผลึกมีโมเมนต์ขั้วคู่ตั้งฉากกับสายโซ่โมเลกุล และอยู่ในระนาบของแผ่นผลึก

ถ้าผลึกประกอบด้วยหน่วยเซลล์ซึ่งมีโมเมนต์ขั้วคู่ในสุญญากาศ  $\mu_0$  เนื่องจากมีการเหนี่ยวนำจากสนามบริเวณรอบ ๆ  $\mu_0$  ทำให้โมเมนต์ขั้วคู่เพิ่มขึ้นเป็น  $\mu$  เมื่อผลึกมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์  $\epsilon'_c$  จากสมการที่ (2.3.4)

$$\mu = \frac{(\epsilon'_c + 2)}{3} \mu_0 \quad (2.5.1)$$

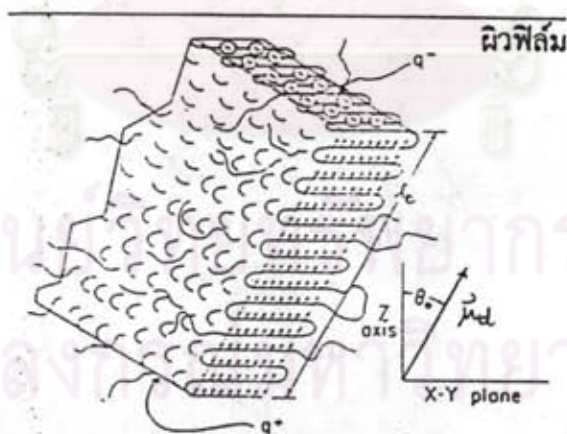
ถ้าในแต่ละผลึกมีโมเมนต์ขั้วคู่  $n$  ตัว ดังนั้นโมเมนต์รวมของไดโพล  $\mu_d$  ในผลึกคือ

$$\vec{\mu}_d = \frac{1}{3} n (\epsilon'_c + 2) \mu_0 (\cos \phi) \hat{u} \quad (2.5.2)$$

โดย  $\phi$  คือมุมระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่ใด ๆ กับ  $\mu_d$

$\hat{u}$  คือ เวกเตอร์ 1 หน่วยในทิศเดียวกับ  $\mu_d$

โมเมนต์ขั้วคู่ในผลึกจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าที่แผ่นผลึกและเนื่องจาก PVDF สามารถนำไฟฟ้าได้บ้าง จึงเกิดประจุอิสระเคลื่อนที่ภายในบริเวณที่มีสนามไฟฟ้านั้น ประจุนี้จะไปหักล้างกับประจุเนื่องจากโพลาริเซชันของผลึก ดังรูป 2.5.2



รูปที่ 2.5.2 แสดงโมเมนต์ขั้วคู่และประจุอิสระบนแผ่นผลึก

PVDF มี Maxwell relaxation time,  $\tau_m$  (เวลาที่หน่วงประจุอิสระไว้ก่อนที่จะหักล้างค่าประจุโพลาริเซชัน) ในช่วงนาที่ถึงชั่วโมง ในช่วงเวลานั้นน้อยกว่า  $\tau_m$  จะมีประจุอิสระที่ผิวของผลึกทำให้เกิดโมเมนต์  $\mu_q$

$$\vec{\mu}_q = q\ell\hat{u} \quad (2.5.3)$$

โดย  $q$  คือ ค่าประจุอิสระ

$\epsilon_c$  เป็นระยะห่างระหว่างประจุบวกและลบของผลึก คือ ความยาวของผลึกโดยเฉลี่ยมีทิศเดียวกับ  $\hat{u}$

โมเมนต์รวมของผลึกเมื่อประจุสมมูล  $\mu_c$  คือ

$$\vec{\mu}_c = \vec{\mu}_d + \vec{\mu}_q = \left[ \frac{1}{3} n (\epsilon'_c + 2) \mu_0 (\cos \phi) + q \epsilon_c \right] \hat{u} \quad (2.5.4)$$

ถ้ากิ่งแผ่น PVDF วัณาน  $\gg \tau_m$  จะมีประจุอิสระมาหักล้างกับโพลาริเซชัน ดังนั้น  $\mu_c = 0$  เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้  $\mu_d$  และ  $\mu_q$  เปลี่ยนแปลงในอัตราที่ต่างกัน ประจุอิสระ  $q$  จึงปรับตัวเข้าสู่สมมูลใหม่ ด้วยค่าที่เวลา  $\tau_m$

ค่าโมเมนต์ของผลึกในฟิล์ม  $\mu_s$  ขึ้นกับรูปร่าง ขนาด การเรียงตัว สภาพยอม และสภาพนำไฟฟ้า เช่น ถ้าผลึกเป็นรูปทรงกลมมีโมเมนต์ขั้วคู่  $\mu_c$  ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์  $\epsilon_c$  กระจายอยู่ในเฟสอสัณฐานที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์  $\epsilon'_a$  จะเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์รวม  $\mu_s$  ดังสมการ (2.4.6)

$$\mu_s = \frac{3\epsilon'_a}{2\epsilon'_a + \epsilon'_c} \mu_c \quad (2.4.6)$$

สำหรับ PVDF โครสมผลึกไม่เป็นรูปทรงกลม เช่น เป็นแผ่นบางมาก ๆ จะมีโพลาริเซชันในระนาบของแผ่นผลึก (lamella) จะได้

$$\mu_s = \mu_c \quad (2.5.5)$$

ในทางปฏิบัติ สารไพโรอิเล็กตริกที่ใช้จะเป็นแผ่นพอลิเมอร์บาง ๆ อยู่ในระนาบ  $xy$  และวัดประจุในแกน  $z$  ซึ่งตั้งฉากกับแผ่นฟิล์ม ดังรูป 2.5.2 โมเมนต์ของสารตัวอย่างคือ

$$\mu_s = \mu (\cos \theta) + \mu_q \cos \theta_0 \quad (2.5.6)$$

โดย  $\theta =$  มุมระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่กับแกน  $z$

$\theta_0 =$  ค่าเฉลี่ยของ  $\theta$  ตามเวลา (time average of  $\theta$ )

สมมติให้การแกว่งของโมเมนต์ขั้วคู่เป็นแบบคลาสสิก ฮาร์โมนิก ออสซิลเลเตอร์ (classical harmonic oscillator)  $\mu_d$  แกว่งด้วยมุมเฉลี่ย  $\theta_0$  รอบทิศของโพลาริเซชัน จากสมการ (2.2.30)

$$\langle \cos \theta \rangle = \cos \theta_0 J_0(\phi_0)$$

โดย  $\phi_0$  คือ แอมพลิจูดเฉลี่ยการแกว่งแบบ libration ของโมเมนต์ขั้วคู่

$J_0(\phi_0)$  คือ ฟังก์ชัน เบสเซล อันดับที่ 0 ชนิดที่ 1  
 ดังนั้นโมเมนต์ของผลึกเดี่ยว คือ

$$\mu_s = \left[ \frac{1}{3} n (\epsilon'_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + q\epsilon_c \right] \cos \theta_0 \quad (2.5.7)$$

ถ้าแผ่นฟิล์มประกอบด้วยผลึกที่เป็นแผ่นบาง ๆ กระจายทั่วไปในแผ่นฟิล์ม แตกต่างกันว่า  
 จำนวนโมเมนต์ขั้วคู่  $n$  ค่า  $\theta_0$  และ  $q$  ดังนั้นโมเมนต์รวมของแผ่นฟิล์ม คือ

$$M_s = \sum \mu_s = \left[ \frac{1}{3} N (\epsilon'_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + (\sum q) \epsilon_c \right] (\cos \theta_0) \quad (2.5.8)$$

โดย  $N = \sum n$

$$\langle \cos \theta_0 \rangle = \frac{\int_0^\pi n(\theta_0) \cos \theta_0 d\theta_0}{\int_0^\pi n(\theta_0) d\theta_0} \quad (2.5.9)$$

$n(\theta_0)$  คือ จำนวนโมเมนต์ขั้วคู่ที่มีการเรียงตัวระหว่างมุม  $\theta_0$  และ  $\theta_0 + d\theta_0$

โมเมนต์ของพอลิเมอร์  $M_s$  จะเหนี่ยวนำทำให้เกิดประจุ  $Q_s$  บนขั้วไฟฟ้า ซึ่งสัมผัสกับแผ่น  
 พอลิเมอร์พื้นที่ผิว  $A$  หนา  $\epsilon_s$

$$\frac{Q_s}{A} = \frac{M_s}{\epsilon_s A} = P_s$$

โดย  $P_s$  คือ โพลาริเซชันของแผ่นฟิล์ม

ดังนั้นประจุที่เหนี่ยวนำบนขั้วไฟฟ้า โดยโมเมนต์  $M_s$  คือ

$$Q_s = \left[ \frac{1}{3} N (\epsilon'_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + \epsilon_c (\sum q) \right] \frac{(\cos \theta_0)}{\epsilon_s} \quad (2.5.11)$$

คล้าย ๆ กับสมการ (2.2.3) ในกรณีลัดวงจรอิเล็กทรอนิกส์-บน สัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กตริก  $p$  เขียน  
 ได้เป็น

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{A} \left( \frac{\partial Q_s}{\partial T} \right) \\ &= \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left[ \frac{1}{3} N (\epsilon'_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + \epsilon_c (\sum q) \right] \frac{(\cos \theta_0)}{\epsilon_s} \right\} \quad (2.5.12) \end{aligned}$$



โดยใช้ความสัมพันธ์จากหัวข้อ 2.3 คือ

$$\frac{\partial \epsilon'_c}{\partial T} = -\frac{\beta_c}{3} (\epsilon'_c - 1) (\epsilon'_c + 2)$$

$$\frac{\partial J_0(\phi_0)}{\partial T} = -J_1(\phi_0) \frac{\partial \phi_0}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial T} = \frac{\partial \phi_0}{2T} + \phi_0 \Gamma \beta_c$$

$$\frac{\partial \epsilon_c}{\partial T} = \left( \frac{\partial \epsilon_c}{\partial \epsilon_n v_c} \right) \beta_c$$

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} = \left( \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \epsilon_n v_c} \right) \beta_c$$

$$J_1(\phi_0) = \frac{1}{2} \phi_0 J_0(\phi_0)$$

$$\Gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \epsilon_n v_c}$$

$$\beta_c = \frac{\partial \epsilon_n v_c}{\partial T}$$

โดย  $v_c$  คือ ปริมาตรของผลึก

ถ้าจำนวนโมเมนต์ขั้วคู่  $N$ , โมเมนต์ขั้วคู่  $\mu_0$  ประจุรวม  $\Sigma q$  และการเรียงตัวของโมเมนต์ ( $\cos \theta_0$ ) ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ พิจารณาเฉพาะการเปลี่ยนแปลงของ  $\epsilon_c$ ,  $J_0(\phi_0)$ ,  $\epsilon_c$  และ  $\epsilon_s$  เท่านั้น โดยใช้ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ที่กล่าวมา และสมการ (2.5.12) จะหาสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกได้โดยแยกออกเป็น 2 กรณี

กรณีที่ 1 ไม่มีประจุอิสระที่ผิวรอยต่อระหว่างผลึกและเฟสอสัณฐาน ( $\Sigma q = 0$ )

$$p = -P_0 \beta_c \left[ \frac{1}{3} (\epsilon'_c - 1) + \frac{1}{2} \phi_0^2 \left( \Gamma + \frac{1}{2T\beta_c} \right) + \frac{\partial(\epsilon_n \epsilon_s)}{\partial(\epsilon_n v_c)} \right] \quad (2.5.13)$$

กรณีที่ 2 ประจุสมดุล คือ ประจุโพลาไรเซชันและประจุอิสระหักล้างกันพอดี ทำให้  $M_s = 0$

$$p = -P_0 \beta_c \left[ \frac{1}{3} (\epsilon'_c - 1) + \frac{1}{2} \phi_0^2 \left( \Gamma + \frac{1}{2T\beta_c} \right) + \frac{\partial(\epsilon_n \epsilon_c)}{\partial(\epsilon_n v_c)} \right] \quad (2.5.14)$$

$$\text{โดย } P_0 = \frac{\Phi}{3v_c} (\epsilon'_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) (\cos \theta_0) \quad (2.5.15)$$

$$\Phi = \frac{Nv_c}{v_s} \text{ คือ อัตราส่วนโดยปริมาตรของผลึกทั้งหมดต่อปริมาตรของแผ่นพอลิเมอร์}$$

พิจารณาเทอมต่าง ๆ ในสมการ (2.5.13) และ (2.5.14) เทอมแรกเป็นสภาพโพโรอิเล็กตริก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของ  $\epsilon'_c$  ต่ออุณหภูมิ (electrostriction effect) เทอมที่สองคือสภาพโพโรอิเล็กตริกเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดการแกว่ง  $\phi_0$  ต่ออุณหภูมิ (dipole fluctuation effect) เทอมสุดท้ายคือสภาพโพโรอิเล็กตริกเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความหนาของแผ่นพอลิเมอร์ ในสมการ (2.5.13) หรือเป็นการเปลี่ยนแปลงความหนาของผลึกตามสมการ (2.5.14)

ค่า  $P_0$  ในสมการ (2.5.15) ไม่สามารถคำนวณได้ เพราะไม่สามารถคำนวณ  $(\cos \theta_0)$  แต่สามารถหา  $P_0$  ได้จากการทดลอง โดยวัดประจุเนื่องจากโพลาริเซชันนั้น ส่วนตัวแปรตัวอื่น ๆ หาได้จากการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.5.1 สัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กตริกที่คำนวณได้เนื่องจากเทอมต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.5.2

ตารางที่ 2.5.1 แสดงค่าคงที่ของตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณหาสัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กตริก

ตัวแปร	ค่าของตัวแปร
T	300 K
$\beta_c$	$1.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$\beta_s$	$4.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$\epsilon_c$	3
$\Gamma$	5
$\phi_0$	$16^\circ$
$\Phi$	0.5
$N\mu/N_c$	$12 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$
$p/P_0$	$4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

เมื่อนำค่าตัวแปรต่าง ๆ ในตาราง 2.5.1 มาคำนวณหาค่า  $p$  ในเทอมต่าง ๆ ตามสมการ (2.5.13) และ (2.5.14) แสดงในตาราง 2.5.2 โดยใช้ความสัมพันธ์

$$\beta_c \frac{\partial(\epsilon_n \epsilon_s)}{\partial(\epsilon_n \nu_c)} = \frac{1}{2} \beta_s \quad \text{และ} \quad \beta_c \frac{\partial(\epsilon_n \epsilon_c)}{\partial(\epsilon_n \nu_c)} = \frac{1}{2} \beta_c$$

ตารางที่ 2.5.2 แสดงสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกเนื่องจากผลของเทอมต่าง ๆ

สภาพไพโรอิเล็กทริกของ PVDF เนื่องจาก	$p / P_0 (x 10^{-4} K^{-1})$	คิดเป็น%
อิเล็กโตรสตรักชัน (electrostriction effect)	1.14	28
การเปลี่ยนแปลง $\phi_0$ (Dipole fluctuation effect)	0.98	24
การเปลี่ยนแปลงขนาดของ- $\epsilon_c$ (เมื่อมีประจุอิสระ)	0.85	21
- $\epsilon_s$ (เมื่อไม่มีประจุอิสระ)	2.1	52
ผลรวมทั้งหมดเมื่อ - มีประจุอิสระ	2.97	73
- ไม่มีประจุอิสระ	4.22	104

จากผลการทดลองในตาราง 2.5.2 การหาสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกในขณะที่ไม่มีประจุอิสระจะได้ค่าใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากกว่ากรณีที่มีประจุอิสระ จะเห็นว่าเมื่อมีประจุอิสระตกค้างใกล้ผิวแผ่นผลึก จะทำให้สภาพไพโรอิเล็กทริกของ PVDF ลดลง การเพิ่มสภาพไพโรอิเล็กทริกให้แก่สารทำได้โดยโพลาริไซซ์ผ่านฟิล์มให้มีโมเมนต์ขั้วคู่ชี้ไปในทิศทางเดียวกันมากขึ้น เป็นการเพิ่ม  $(\cos \theta_0)$  ในสมการ (2.5.15) อีกวิธีเป็นการเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของผลึกต่อปริมาตรแผ่นฟิล์ม ( $\Phi$ ) [Bhateja and Gilbert, 1987] โดยยิงลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานประมาณ 175 keV แล้ว ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องในช่วงเวลาหนึ่ง จากนั้นนำไปยัดที่อุณหภูมิ 80°C ให้มีความยาวเป็น 7 เท่าของความยาวเดิม ก็อาจทำให้  $p$  เพิ่มขึ้นเช่นกัน

จากตารางที่ 2.5.2 จะเห็นว่าสภาพไพโรอิเล็กทริกทุกตัวของทฤษฎีนี้มีค่าประมาณ 50% ของทั้งหมด สอดคล้องกับแบบจำลองของวาดะ นอกจากนี้ในทุก ๆ แบบจำลองและทฤษฎีไพโรอิเล็กทริก สภาพไพโรอิเล็กทริกขึ้นกับโพลาริเซชันของแผ่นฟิล์ม แผ่นฟิล์มที่มีโพลาริเซชันสูงจะมีสภาพไพโรอิเล็กทริกสูง ดังนั้นในการพัฒนาแผ่นฟิล์มจึงเป็นการทำให้แผ่นฟิล์มมีโพลาริเซชันสูงขึ้น ดังจะกล่าวต่อไปในบทที่ 3