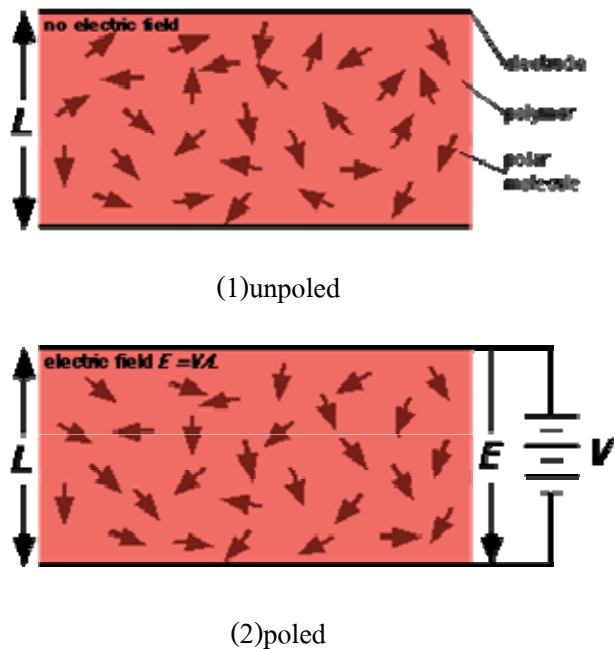


ภาคผนวก ก

กระบวนการโพลิง

วัสดุคอมโพสิตที่มีโดเมนต่างๆ เป็นแบบสุ่ม (random) ทำให้ค่าโพลาริเซชันสุทธิเท่ากับศูนย์และไม่แสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก วัสดุคอมโพสิตจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกก็ต่อเมื่อได้รับสนามไฟฟ้ากระแสตรงความเข้มสูงเพื่อทำให้ทิศทางโพลาริเซชันแต่ละโดเมนเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ในทิศทางเดียวกันกับทิศของสนามไฟฟ้าดังภาพประกอบที่ ก-1 กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า กระบวนการโพลิง (poling process) โดยค่าสนามไฟฟ้าที่น้อยที่สุดที่ทำให้โพลาริเซชันหมดไป เรียกว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field) กระบวนการโพลิงจะป้อนสนามไฟฟ้าที่มากกว่าสนามไฟฟ้าบังคับ และเมื่อเอาสนามไฟฟ้าออก วัสดุคอมโพสิตชนิดนี้ก็ยังคงมีโพลาริเซชันตกค้าง (remnant polarization)



ภาพประกอบที่ ก-1 การจัดเรียงตัวของการ โพลาริเซชันของพอลิเมอร์โดยที่ (1) ก่อนได้รับการโพลิง (2) หลังการโพลิง

เทอร์มอลโพลิง (thermal poling)

วิธีนี้นิยมใช้กับสารตัวอย่างที่มีความหนาตั้งแต่ไมโครเมตรถึงมิลลิเมตร โดยให้สนามไฟฟ้า 30 – 600 MV/m ในทิศทางตามขวางของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิไม่เกิน 150°C โดยใช้เวลาไม่กี่นาทีจนถึงวินาที และก่อนจะเอาสนามออกต้องทำให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิลดลง ถึงอุณหภูมิห้องก่อน เพื่อทำให้เกิดการเรียงของโพลาริเซชันที่เสถียรภาพ (Sessler, 1994) ข้อได้เปรียบของวิธีการนี้คือจะทำให้โพลาริเซชันในสารตัวอย่างมีเสถียรภาพกว่าวิธีอื่น แต่ปัญหาอย่างหนึ่งของวิธีการนี้คือสารตัวอย่างเกิดการออกของประจุจนเกิดประกายไฟก่อนการโพลิงที่สมบูรณ์วิธีที่ช่วยลดปัญหานี้ทำได้โดยนำสารตัวอย่างใส่ในน้ำมันซิลิโคนหรือสารละลายกลีเซอริน หรือใช้ตัวต้านทานสูง ๆ ต่ออนุกรมกับสารตัวอย่างเพื่อทำให้ความต้านทานรวมมีค่าสูง (Wang and West, 1982)

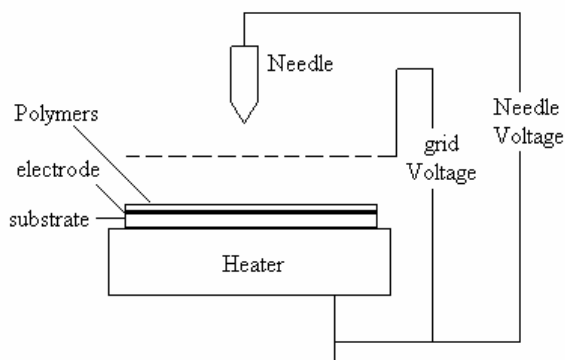
การโพลิงที่อุณหภูมิห้อง (room temperature poling)

วิธีการนี้มีกระบวนการเหมือนกับวิธีแรก แต่กระทำที่อุณหภูมิห้อง สารตัวอย่างต้องทำขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้าน สนามไฟฟ้าที่ป้อนนั้นต้องมากกว่า 10 MV/m จ่ายโดยตรงกับสารตัวอย่างโดยมีการสัมผัสกันของขั้วไฟฟ้า แต่ที่นิยมที่สุดขนาดของสนามไฟฟ้าต้องมากกว่าสนามไฟฟ้าบังคับประมาณ 50MV/m ในปี ค.ศ. 1986 Bauer (Bauer, 1986) ศึกษาการโพลิงที่อุณหภูมิห้องโดยได้ประยุกต์วิธีการนี้เพื่อให้ได้วงฮิสเทอรีซิสจากการโพลิง โดยสนามไฟฟ้าที่ให้จะเป็นรอบในช่วงเวลาหนึ่งขณะที่ประจุยังคงแสดงค่าอยู่เมื่อกระบวนการโพลิงหยุดลง ดังนั้นจะทำให้ศึกษาค่าคงที่โพซิโชน – โพโรอิเล็กตริกในสารตัวอย่างได้

การโคโรนาโพลิง (corona poling)

จากข้อเสียเปรียบของการเทอร์มอลโพลิงที่ต้องทำขั้วสารตัวอย่าง และมีโอกาสเกิดการออกของประจุจนเกิดประกายไฟทำให้สารตัวอย่างเสียหาย การโคโรนาโพลิงจะเป็นอีกวิธีเลือกหนึ่งที่หลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าว Southgate (Southgate, 1976) และ Das – Gupta และ Doughty (Das – Gupta and Doughty, 1978) ได้รายงานว่า การโคโรนาโพลิงไม่ต้องทำขั้วไฟฟ้า แต่จะป้อนสนามไฟฟ้าสูงผ่านขั้วไฟฟ้าที่เป็นเข็มหรือเส้นลวดโดยไม่สัมผัสโดยตรงกับสารตัวอย่างนี้ ปรากฏประกอบที่ ก-2 ช่วยลดปัญหาการโพลิงไม่สมบูรณ์ได้ เมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าสูงผ่านไปยังเข็มหรือ

ลวดจะทำให้ประจุตกสะสมบนสารตัวอย่างและมีผลไปจัดเรียงโมเมนต์ขั้วคู่ให้มีทิศทางเดียวกันมากขึ้นทำให้ค่าคงที่ไพเอโซ – ไพโรอิเล็กตริกสูงขึ้นในพอลิเมอร์ PVDF (Sessler, 1994)



ภาพประกอบที่ ก-2 การจัดเครื่องมือและอุปกรณ์การโคโรนาโพลิง เมื่อจ่ายศักย์ไฟฟ้า 10 kV ให้ระยะระหว่างเข็มกับพอลิเมอร์เท่ากับ 1 cm (ที่มา: Jose *et al.*, 1999)

การโพลิงแบบลำอิเล็กตรอน

การโพลิงสารไดอิเล็กตริกสามารถทำให้เกิดสนามไฟฟ้าได้โดยการให้ลำอิเล็กตรอน ซึ่งวิธีนี้สารตัวอย่างด้านที่ให้ลำอิเล็กตรอนจะไม่ทำขั้วด้วยโลหะ แต่อีกด้านที่ทำขั้วด้วยโลหะจะต่อลงดินโดยตรงหรือผ่านทางเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ (Gross *et al.*, 1987) สารตัวอย่างที่ผ่านการโพลิงแบบนี้จะมีลักษณะ โครงสร้างเดียวกันทั้งหมดซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของการโพลิงโดยวิธีนี้

ภาคผนวก ข

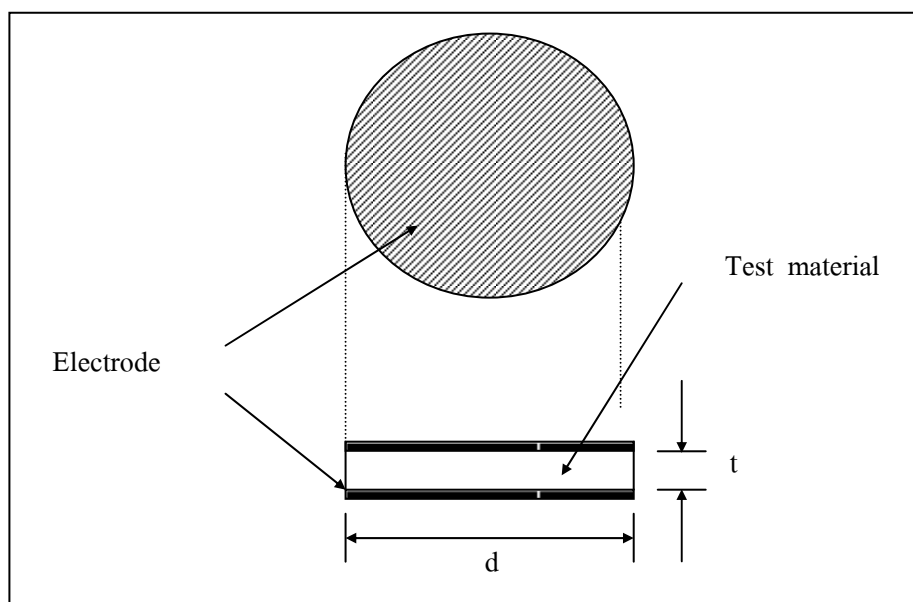
การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยเครื่อง LCR Meter HP4263

การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยเครื่อง HP4263 LCR Meter มีวิธีวัดด้วยกัน 3 วิธี คือ

1. Contacting Electrode Method (used with Rigid Metal Electrode)
2. Contacting Electrode Method (used with Thin Film Electrode)
3. Non-contacting Electrode Method (Air Gap Method)

ในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสำหรับวิธีแรกและวิธีที่สองจะใช้กับวัสดุที่สามารถทำขั้วฉาบที่ผิวทั้งสองข้างของวัสดุได้ แต่สำหรับวิธีที่ 3 นั้นจะใช้กับวัสดุที่ไม่สามารถทำขั้วฉาบที่ผิวได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ 1 ในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นค่าที่มีความสำคัญของวัสดุที่เป็นจนวนคำนวณได้จากค่าความจุที่ได้จากการวัดซึ่งรูปแบบของเครื่องมือวัดดังแสดงในภาพประกอบที่ ข-1



ภาพประกอบที่ ข-1 รูปแบบพื้นฐานของเครื่องมือวัดวัสดุไดอิเล็กตริก

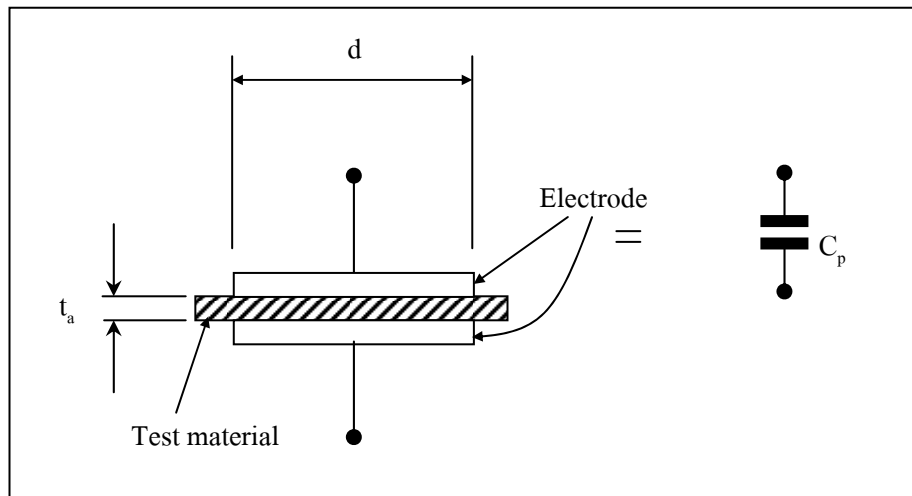
ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกหาได้ตามสมการ

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_0 \epsilon_r \\ \epsilon &= \frac{t}{A} C_p \end{aligned} \right\} \quad (\text{ข-1})$$

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{t \times C_p}{A \times \epsilon_0} \\ \epsilon_r &= \frac{t \times C_p}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \epsilon_0} \end{aligned} \right\} \quad (\text{ข-2})$$

- เมื่อ
- ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (permittivity) มีหน่วยเป็น F/m
 - ϵ_0 คือ สภาพยอมรับได้ทางไฟฟ้าของสุญญากาศ space permittivity เท่ากับ 8.854×10^{-12} มีหน่วยเป็น F/m
 - ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทดสอบ
 - C_p คือ ค่าความจุสมดุค parallel มีหน่วยเป็น F
 - t คือ ความหนาของวัสดุทดสอบ มีหน่วยเป็น m
 - A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m^2
 - d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m

1. การวัดโดยวิธีที่เรียกว่า Contacting Electrode Method (used with Rigid Metal Electrode) เป็นการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ให้วัสดุทดสอบสัมผัสโดยตรงกับอิเล็กโทรด มีลักษณะการวางวัสดุทดสอบดังภาพประกอบที่ ข-2



ภาพประกอบที่ ข-2 ลักษณะการวางวัสดุทดสอบ ในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยวิธี Contacting Electrode Method (used with Rigid Metal Electrode)

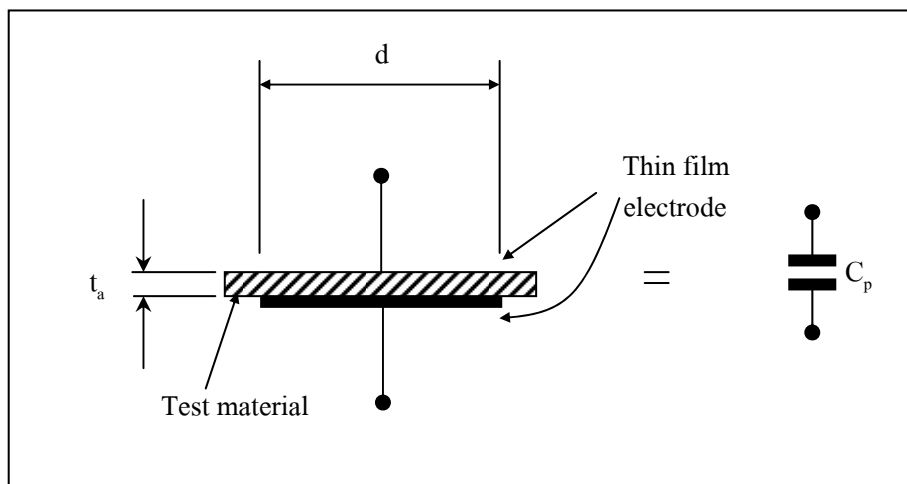
ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ Dissipation factor ของวัสดุทดสอบหาได้จากสมการ

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{t_a \times C_p}{A \times \epsilon_0} \\ \epsilon_r &= \frac{t_a \times C_p}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \epsilon_0} \end{aligned} \right\} \quad (\text{ข-3})$$

$$D_t = D$$

- เมื่อ C_p คือ ค่าความจุไฟฟ้าสมมูลในวงจรขนาน มีหน่วยเป็น F
 D คือ Dissipation factor ตัวประกอบการสูญเสีย
 t_a คือ ความหนาของวัสดุทดสอบ มีหน่วยเป็น m
 A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m^2
 d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m
 ϵ_0 คือ สภาพยอมรับได้ทางไฟฟ้าของสุญญากาศ space permittivity เท่ากับ 8.854×10^{-12} มีหน่วยเป็น F/m
 ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทดสอบ มีหน่วยเป็น F/m
 D_t คือ Dissipation factor ของวัสดุทดสอบ

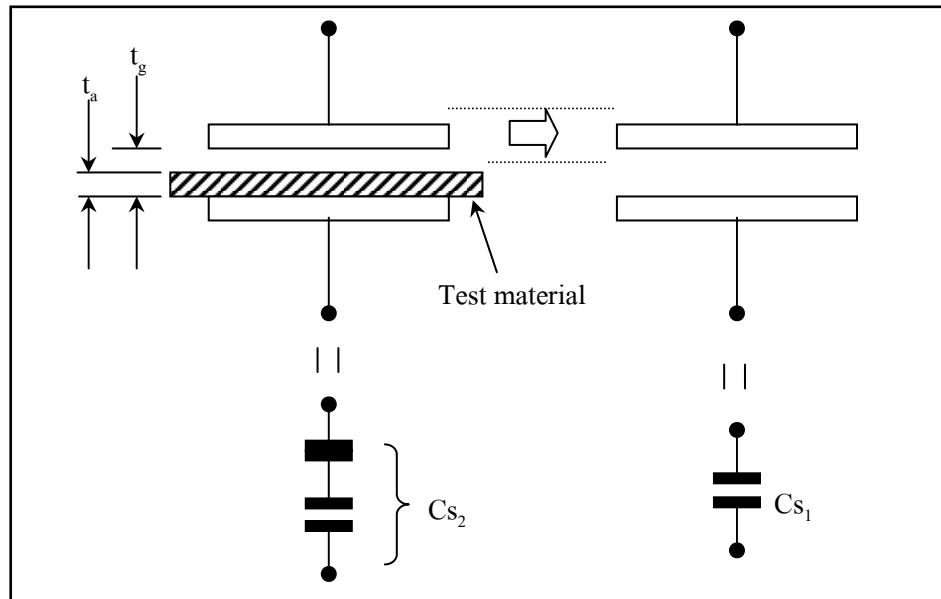
2. การวัดโดยวิธีที่เรียกว่า Contacting Electrode Method (used with Thin Film Electrode) มีลักษณะการวางวัสดุทดสอบดังรูปที่ ข-3



ภาพประกอบที่ ข-3 ลักษณะการวางวัสดุทดสอบ ในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยวิธี Contacting Electrode Method (used with Thin Film Electrode)

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ Dissipation factor ของวัสดุทดสอบหาได้จากสมการ(3)

3. การวัดโดยวิธีที่เรียกว่า Non-contacting Electrode Method (Air Gap Method) เป็นการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากค่าความจุไฟฟ้าที่แตกต่างกันระหว่าง 2 ชั้นตอน คือขณะมีวัสดุทดสอบและไม่มีวัสดุทดสอบโดยระยะระหว่างหัววัดคงที่ ดังรูปที่ ข-4



ภาพประกอบที่ ข-4 ลักษณะการวางวัสดุทดสอบ ในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยวิธี Non-contacting Electrode Method (Air Gap Method)

ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ Dissipation (D_t) ของวัสดุทดสอบเป็นดังสมการ

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{C_{s1}}{C_{s2}}\right) \times \frac{t_g}{t_a}} \\ D_t &= D_2 + \epsilon_r \times (D_2 - D_1) \times \left(\frac{t_g}{t_a} - 1\right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{ข-4})$$

- เมื่อ
- ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทดสอบ
 - D_t คือ Dissipation factor ของวัสดุทดสอบ
 - C_{s1} คือ ความจุไฟฟ้าอนุกรมขณะไม่มีวัสดุทดสอบ มีหน่วยเป็น F
 - D_1 คือ Dissipation factor เมื่อไม่มีวัสดุทดสอบ
 - t_g คือ ระยะของช่องว่างอากาศระหว่างหัววัด มีหน่วยเป็น m
 - C_{s2} คือ ความจุไฟฟ้าอนุกรมขณะมีวัสดุทดสอบ มีหน่วยเป็น F
 - D_2 คือ Dissipation factor เมื่อมีวัสดุทดสอบ
 - t_a คือ ความหนาเฉลี่ยของวัสดุทดสอบ มีหน่วยเป็น m

ภาคผนวก ก

ผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย SEM



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-0031/T ฉบับที่ 4 บังคับใช้ 23/08/47

เลขที่ 6400/48 หน้า 1/1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นายสุไลมาน หะยีสะเอะ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 7592/48

วันที่รับตัวอย่าง : 19 ธันวาคม 2548

ผู้ทดสอบ : นายพรพจน์ หนูทอง

วันที่ทำการทดสอบ : 21 ธันวาคม 2548

วิธีการทดสอบ : อ้างอิง WI-RES-SEM5800-001 และ WI-RES-SEM-002

เครื่องมือทดสอบ : กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JSM-5800 LV, JEOL)

เทคนิคการทดสอบ : ถ่ายภาพอิเล็กตรอนไมโครกราฟ

สภาวะการทดสอบ : High Vacuum mode

รายละเอียดตัวอย่าง : แผ่นฟิล์ม (BaTiO₃ / PVDF) จำนวน : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ชื่อตัวอย่าง	เลขที่ฟิล์ม	กำลังขยาย
1	BaTiO ₃ / PVDF	0196	X 2,500
		0197	X 2,500
		0198	X 5,000

ดึงรูปพิมพ์ด้วย Thermal paper ที่แนบจำนวน 3 รูป

(อ้างอิงข้อมูล C:\SEM Image\75XX\7592 Sulaiman)

(นางสาวพิชรา สุกรัตน์)

ผู้ตรวจสอบ



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อ่าเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-0031/T ฉบับที่ 4 บังคับใช้ 23/08/47

เลขที่ 6663/49 หน้า 1/1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นายสุไลมาน หะซีสะอะ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 7887/49

วันที่รับตัวอย่าง : 8 กุมภาพันธ์ 2549

ผู้ทดสอบ : นายพรพจน์ หนูทอง

วันที่ทำการทดสอบ : 13 กุมภาพันธ์ 2549

วิธีการทดสอบ : อ้างอิง WI-RES-SEM5800-001 และ WI-RES-SEM-001

เครื่องมือทดสอบ : กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JSM-5800LV, JEOL)

เทคนิคการทดสอบ : ถ่ายภาพอิเล็กตรอนไมโครกราฟ

สภาวะการทดสอบ : High Vacuum mode

รายละเอียดตัวอย่าง : ฟิล์ม BaTiO₃/ PVDF จำนวน : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ชื่อตัวอย่าง	เลขที่ฟิล์ม	กำลังขยาย
1	BaTiO ₃ / PVDF	0942	X 2,500
		0943	X 2,500

ตั้งรูปพิมพ์ด้วย Thermal paper ที่แนบจำนวน 2 รูป
(อ้างอิงข้อมูล C:\SEM Image\78XX\7887 Sulaiman)


(นางสาวพัชรา สุกรัตน์)

ผู้ตรวจสอบ

ภาคผนวก ง

ค่าความจุความร้อน

ค่าความจุความร้อน (heat capacity) เป็นปริมาณที่เมื่ออุณหภูมิของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านความร้อนเข้าไปในสารตัวอย่าง ค่าปริมาณของความร้อนที่ให้เข้าไปเมื่อเทียบกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 1 °C การวิเคราะห์หาค่าความจุความร้อนใช้เครื่องมือที่เรียกว่า DSC ซึ่งให้ค่าที่มีความถูกต้องและแม่นยำ

การไหลของความร้อน (heat flow) เป็นการแสดงในหน่วยทางความร้อน (q) ต่อหน่วยเวลา (t) อัตราความร้อน (heating rate) คืออัตราอุณหภูมิที่เพิ่มต่อหน่วยเวลา ดังสมการ

$$\frac{\text{heat}}{\text{time}} = \frac{q}{t} = \text{heat flow} \quad (\text{ง-1})$$

$$\frac{\text{temperature increase}}{\text{time}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{heat rate} \quad (\text{ง-2})$$

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{heat capacity} \quad (\text{ง-3})$$



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อําเภหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-0031/T ฉบับที่ 4 บังคับใช้ 23/08/47

เลขที่ 6546 / 49 หน้า 1 / 1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นายสุไลมาน ทะฮิสะอะ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการ : 7744 / 49

วันที่รับตัวอย่าง : 16 มกราคม 2549

ผู้ทดสอบ : นางสาวพัชรา สุกตรักษ์

วันที่ทำการทดสอบ : 19 มกราคม 2549

วิธีการทดสอบ : อ้างอิง WI-RES-DSC-001 และ WI-RES-DSC-002

เครื่องมือทดสอบ : Differential Scanning Calorimeter (PerkinElmer, DSC7)

เทคนิคการทดสอบ : Differential Scanning Calorimetry

สภาวะการทดสอบ : สารทำความเย็น : น้ำแข็งแห้ง แก๊ส : N_2, H_2
ช่วงอุณหภูมิการวิเคราะห์ : $10 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ : $10 \text{ }^\circ\text{C/นาที}$


รายละเอียดตัวอย่าง : $BaTiO_3, PVDF$ จำนวน : 2 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ตัวอย่าง
1	$BaTiO_3$
2	PVDF

* ข้อมูลถูกจัดเก็บในโฟลเดอร์ c:/customer/49/dsc/7744

* ผลการทดสอบเป็นตั้งเอกสารแนบจำนวน 2 แผ่น


 (นายเท็ดขุน คำวงศ์ฤทธามาตร์)
 ผู้ตรวจสอบ

หมายเหตุ ผลการวิเคราะห์นี้ ได้มาจากการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ส่งมาวิเคราะห์เท่านั้น ไม่สามารถให้บริการตรวจสอบตัวอย่างประเภทเดียวกันที่มีได้นำมา



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-0031/T ฉบับที่ 4 บังคับใช้ 23/08/47

เลขที่ 6455 / 48 หน้า 1 / 1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นายสุไต้มาน หะบีสะอะอะ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 7656 / 48

วันที่รับตัวอย่าง : 27 ธันวาคม 2548

ผู้ทดสอบ : นางสาวพัชรา สุกรัตน์

วันที่ทำการทดสอบ : 29 ธันวาคม 2548

วิธีการทดสอบ : อ้างอิง WI-RES-DSC-001 และ WI-RES-DSC-002

เครื่องมือทดสอบ : Differential Scanning Calorimeter (PerkinElmer, DSC7)

เทคนิคการทดสอบ : Differential Scanning Calorimetry

สภาวะการทดสอบ : สารทำความเย็น : ไนโตรเจนเหลว แก๊ส : N_2, H_2
ช่วงอุณหภูมิการวิเคราะห์ : 10 – 80 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ : 10 °C/นาที

รายละเอียดตัวอย่าง : Composites film of $BaTiO_3/PVDF$ จำนวน : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ตัวอย่าง
1	$BaTiO_3/PVDF$

* ข้อมูลถูกจัดเก็บในโฟลเดอร์ e:/customer/48/dsc/7656

* ผลการทดสอบเป็นดังเอกสารแนบจำนวน 1 แผ่น

(นายเท็ดดุน ดำรงค์ฤทธิณาคย์)

ผู้ตรวจสอบ



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อําเภอกวําใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-0031/T ฉบับที่ 4 บังคับใช้ 23/08/47

เลขที่ 6667/49 หน้า 1 / 1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นายสุไลมาน หะยีสะเอะ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 7888 / 49

วันที่รับตัวอย่าง : 8 กุมภาพันธ์ 2549

ผู้ทดสอบ : นางสาวนวิรัตน์ มโนมัยสันติภาพ

วันที่ทำการทดสอบ : 14 กุมภาพันธ์ 2549

วิธีการทดสอบ : อ้างอิง WI-RES-DSC-001 และ WI-RES-DSC-002

เครื่องมือทดสอบ : Differential Scanning Calorimeter (Perkin Elmer, DSC 7)

เทคนิคการทดสอบ : Differential Scanning Calorimetry

สภาวะการทดสอบ : ช่วงอุณหภูมิการวิเคราะห์ : 0 – 100 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ : 10 °C/นาที
สารทำความเย็น : น้ำแข็งแห้ง Purge gas : He, N₂

รายละเอียดตัวอย่าง : แผ่นฟิล์ม จำนวน : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ตัวอย่าง
1	BaTiO ₃ / PVDF

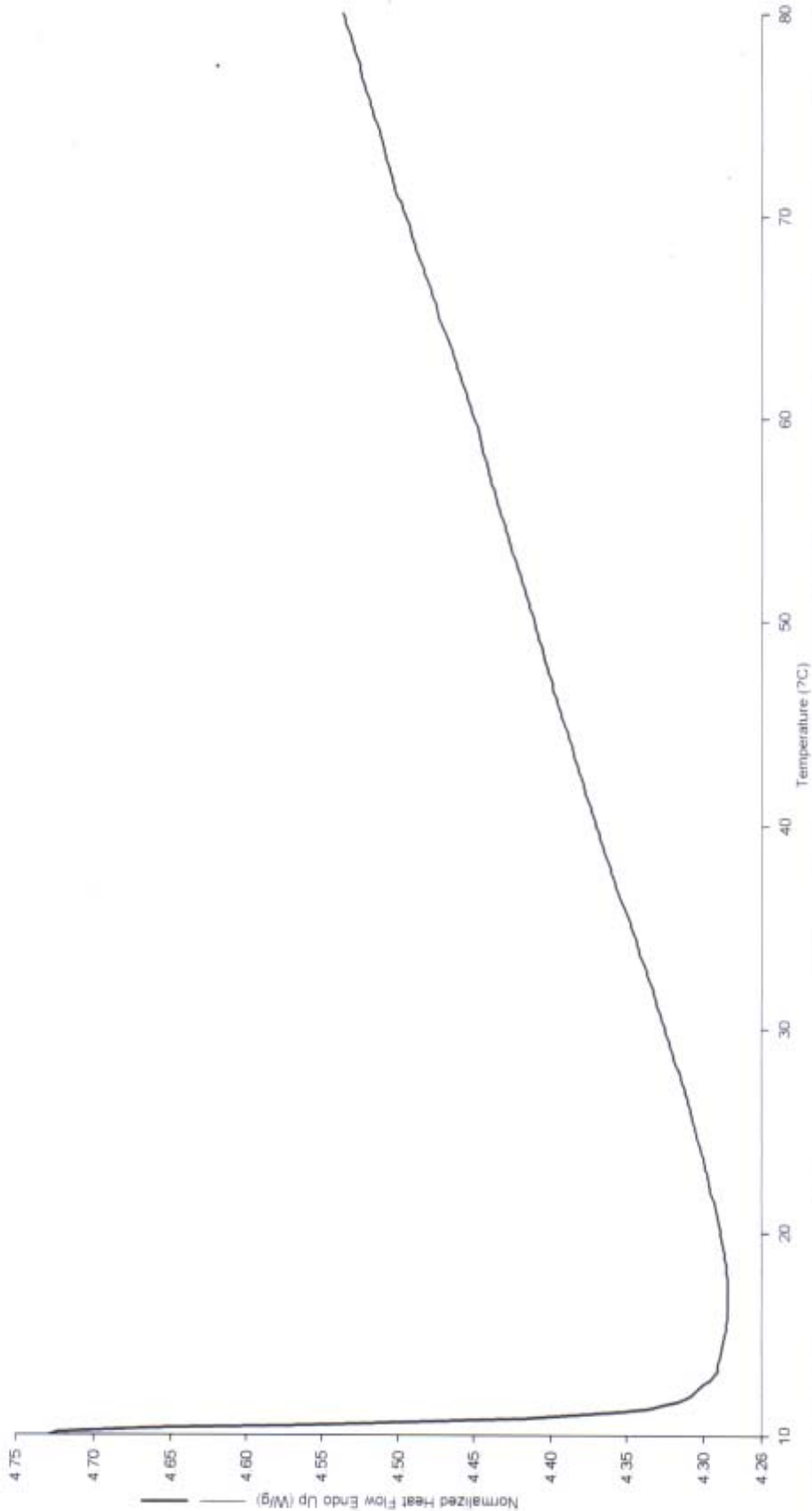
- ข้อมูลถูกจัดเก็บในโฟลเดอร์ c:\customer\49\dsc\7888
- ผลการทดสอบเป็นดังเอกสารแนบจำนวน 1 แผ่น

(นางสาวพัชรา สุกอร์รัตน์)

ผู้ตรวจสอบ

Filename: c:\pel\pyns\data\7744@baho3.dsd - 1/19/06 2:31:02 PM
Operator ID: patchara
Sample ID: BaTiO3
Sample Weight: 4.229 mg
Comment:

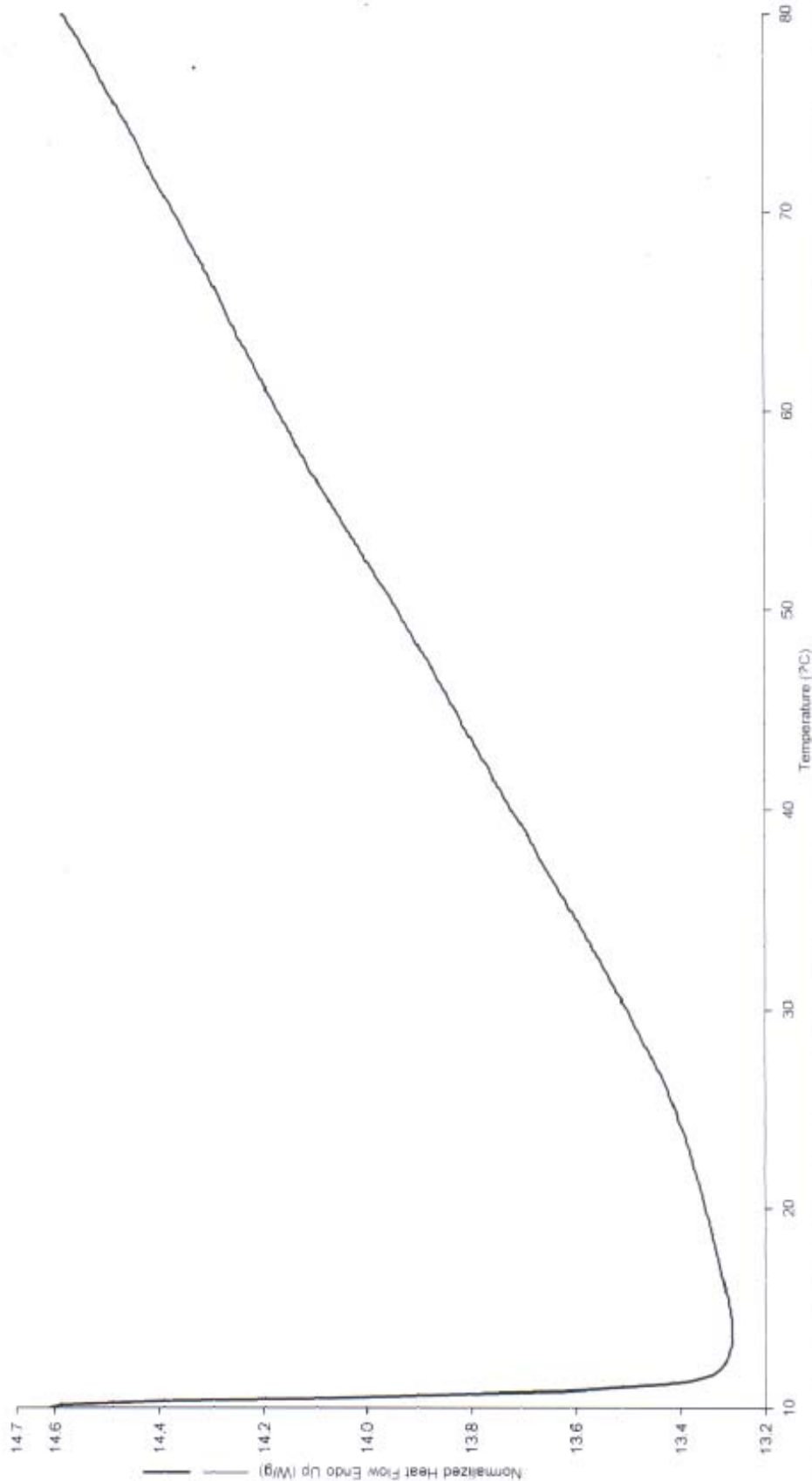
Normalized Heat Flow Endo Up (W/g) Step 1



1) Heat from 10.00°C to 80.00°C at 10.00°C/min 1/19/06 2:33:29 PM

Filename: c:\pe\lynis\data\7744\pvdf.dsd . 1/19/06 2:42:22 PM
Operator ID: patchara
Sample ID: PVDF
Sample Weight: 1.369 mg
Comment:

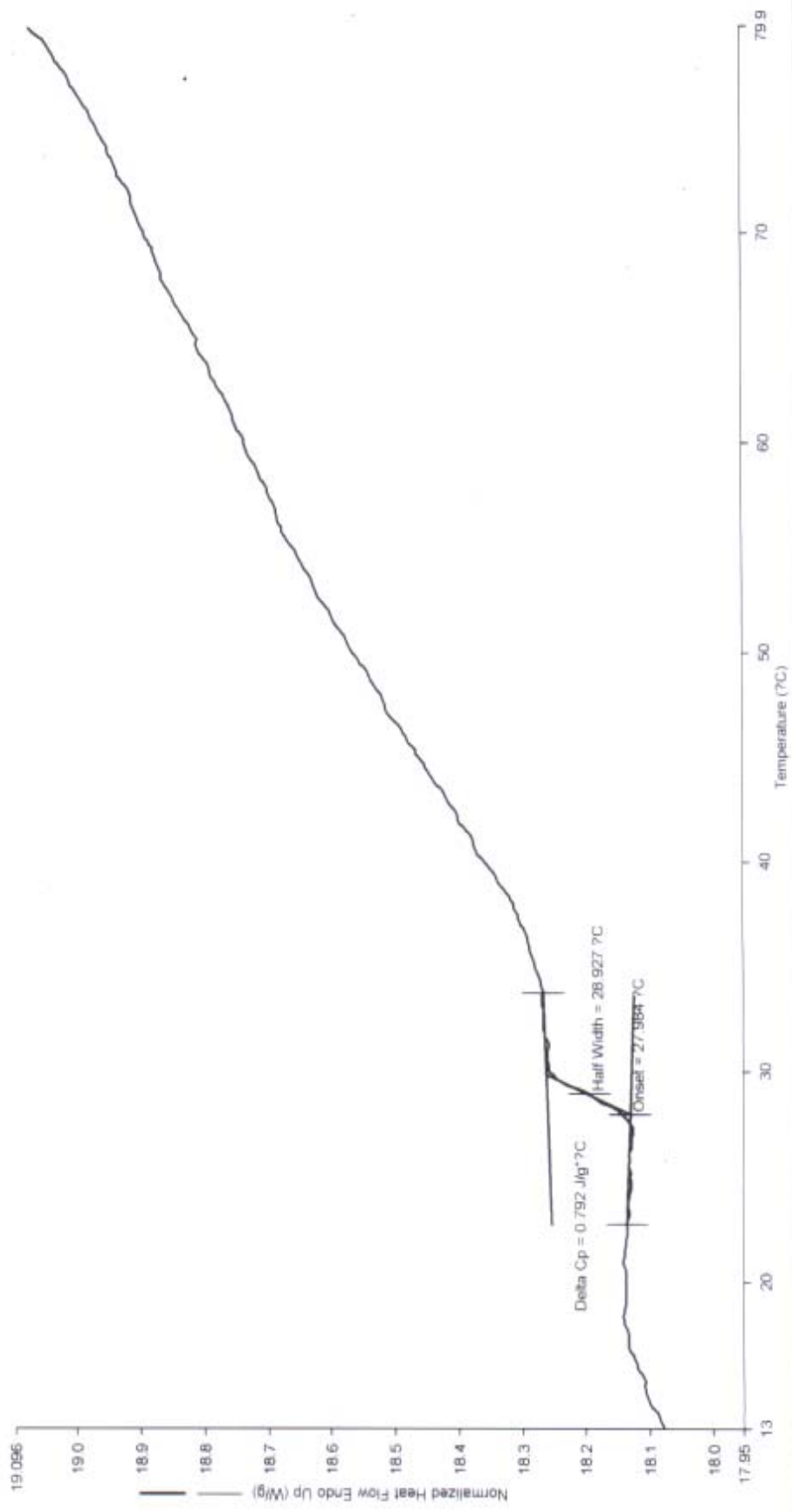
—— PVDF 7744@PVDF.dsd
Normalized Heat Flow Endo Up (W/g) Step 1



1) Heat from 10.00°C to 80.00°C at 10.00°C/min 1/19/06 2:43:01 PM

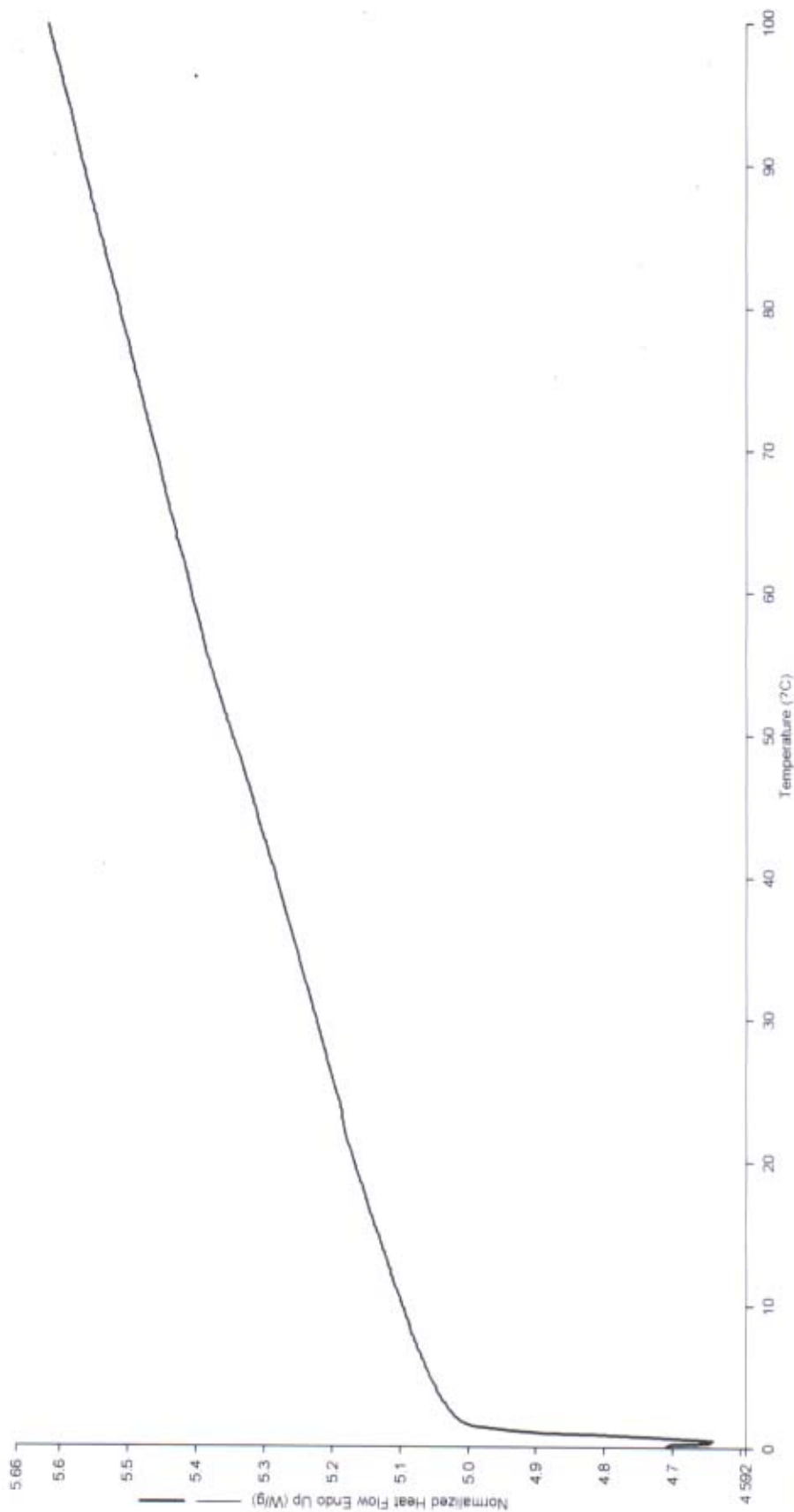
Filename: c:\pe\pynis\dat_175556@ba\ba\io3\pvdf.dsd - 12/29/05 5:40:26 PM
 Operator ID: patchara
 Sample ID: BaTiO3/PVDF
 Sample Weight: 1.092 mg
 Comment:

BaTiO3/PVDF, 7656@BaTiO3/PVDF.dsd
 Normalized Heat Flow Endo Up (W/g) - Step: 1



1) Heat from 10.00°C to 80.00°C at 10.00°C/min 12/29/05 5:41:29 PM

Filename: c:\pe\pynis\da_v7888@batio3_pvdf.dsd - 2/14/06 1:39:45 PM
 Operator ID: Naowarath
 Sample ID: BaTiO3/PVDF
 Sample Weight: 4.246 mg
 Comment:
 ——— BaTiO3/PVDF 7888@BatIo3_PVDF.dsd
 Normalized Heat Flow Endo Up (W/g) Step 1



1) Heat from 0.007°C to 100.007°C at 10.007°C/min 2/14/06 2:08:56 PM

ภาคผนวก จ

ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่จากวิทยานิพนธ์

1. สุไลมาน หะยีสะอะ และ ศุภสรโรช หมั่นสิทธิ์. 2549 “แบบจำลองทางทฤษฎีและการวัดสำหรับคอมโพสิต 0-3 BaTiO₃/PVDF” การประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษามหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ครั้งที่ 4, วันที่ 31 เดือน มีนาคม 2549, บทความย่อ หน้า 73
2. S. Hajeesaeh and S. Muensit. 2006 “Theory and measurements for 0-3 BaTiO₃/PVDF composites”, Songklanakarin J. Sci. Technol. (in press)
3. S. Hajeesaeh, P. Samitthamitrie and S. Muensit “Laminated BaTiO₃/PVDF composite as piezoelectric sensor” abstract accepted for Asian Sensor Conference , 5-7 June 2007, Manila, Phillippines.

ภาคผนวก จ**Theory and measurements for 0-3 BaTiO₃/PVDF composites****Sulaiman Hajeesaeh¹ and Supasarote Muensit²****Abstract****Hajeesaeh,S., Muensit,S.****Theory and measurements for 0-3 BaTiO₃/PVDF composites**

This work extended the range of material properties by fabricating the BaTiO₃/PVDF composite. In order to obtain the 0-3 composite without the interconnectivity of the ceramic powders, a low volume fraction of 0.3 of barium titanate (BaTiO₃) was filled in a matrix of polyvinylidene fluoride (PVDF) and the mixture was homogeneously stirred. The composite was shaped into a sheet form by a tape casting method. The microstructure of the composite was observed using scanning electron microscopy (SEM) which revealed that the connectivity of the composite was mainly 0-3. Subsequently, theoretical models and equations were applied to the composite for comparisons with measurements. The density and heat capacity of the composites were experimentally obtained to be $3.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ and $3021.7 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$, respectively. The composite was corona poled before the test of dielectric response. Its 1 kHz-dielectric constant and dielectric loss at room temperature were 11.5 and 0.21, respectively. The good dielectric combined with the flexibility of the material implies that the composite is attractive for electronic applications where a light, environmentally friendly, ease to fabricate and low-cost device is required.

Keywords : BaTiO₃, PVDF, piezoelectric, dielectric, composite.

¹M.Sc. Student (in Physics), ²Ph.D. (Materials Physics), Assoc. Prof., Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, 90112 Thailand.

Corresponding e-mail : supasarote.m@psu.ac.th

บทคัดย่อ

สุไลมาน หะยีสะอะ และศุภสโรช หมั่นสิทธิ์
ทฤษฎีและการวัดสำหรับคอมโพสิต 0-3 BaTiO₃/PVDF

งานวิจัยนี้ได้ขยายช่วงสมบัติวัสดุให้กว้างขึ้นโดยการเตรียมคอมโพสิต BaTiO₃/PVDF เพื่อให้ได้คอมโพสิตแบบ 0-3 โดยไม่มีการติดกันของผงเซรามิก จึงใช้แบเรียมไทเทเนต (BaTiO₃) สกัดส่วนโดยปริมาตรต่ำเท่ากับ 0.3 ใสในเมตริกพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) และกวนของผสมอย่างต่อเนื่อง ขึ้นรูปคอมโพสิตเป็นแผ่นด้วยวิธีการแบบเทป ตรวจสอบจุลโครงสร้างของคอมโพสิตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดพบว่าการเรียงติดกันแบบ 0-3 เป็นส่วนใหญ่ จากนั้นนำแบบจำลองทางทฤษฎีและสมการมาใช้ในการศึกษาคอมโพสิตเพื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ผลการทดลองค่าความหนาแน่น และค่าความจุความร้อนเท่ากับ 3.21×10^3 กก./ลบ.เมตร และ 3021.7 จูล/กก.°C ตามลำดับ คอมโพสิตได้ผ่านการโพลิงแบบโคโรนา ก่อนการทดสอบการตอบสนองทางไดอิเล็กตริก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตที่ 1 กิโลเฮิรตซ์ ณ อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 11.5 และ 0.21 ตามลำดับ การเป็นไดอิเล็กตริกที่ดีและมีความสามารถในการคั่งองได้ของสาร ซึ่งให้เห็นว่าคอมโพสิตนี้น่าสนใจสำหรับประยุกต์ใช้ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการสิ่งประดิษฐ์น้ำหนักเบา ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ผลิตง่ายและราคาข่อมเยาว์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่
 จังหวัดสงขลา 90112

The ceramic of barium titanate (BaTiO_3 , BT) is a very attractive piezoelectric material for a large area of applications such as nonvolatile memories, surface acoustic wave devices, tunable capacitors, pyroelectric detectors, etc. Modifications of BaTiO_3 were attempted by substituting Pb, Sr, or Ca for Ba and Zr or Sn for Ti (Ikeda, 1990 ; Hui-dong *et al.*, 2004). However, the preparation of BaTiO_3 is commonly involved with high temperature parameters or processes. Polyvinylidene fluoride (PVDF) is one of the most promising polymer materials for the piezoelectric and pyroelectric effects. The effects in PVDF have been observed since 1969 (Kawai, 1969) and 1971 (Lang, 1971), respectively. The PVDF has low permittivity, low thermal conductivity and is flexible and relatively low in cost. Initial efforts were made in this work to extend the range of material properties which are desirable for applications by fabricating the composite comprising of these materials, i.e., BaTiO_3 and PVDF. The composites are mainly characterized by the microstructure, poling behavior, and dielectric properties. As the composite is a lead-free material, it is promising for environmental use and suitable when a low-cost and light device is required.

Theory and Equations

Basically, a composite with 0-3 connectivity consists of particles connected in zero dimensions and a three dimensionally interconnected polymer matrix as shown in Figure 1.

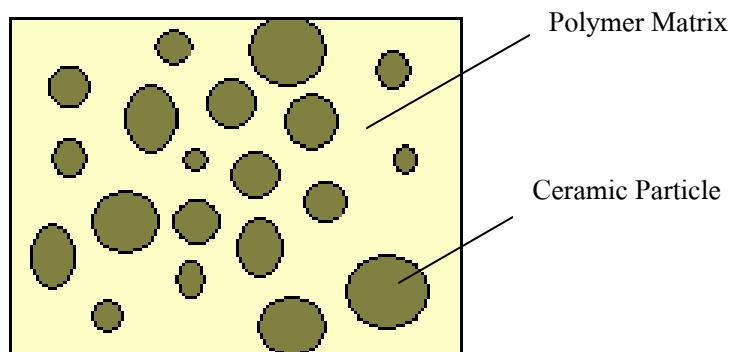


Figure 1. 0-3 composites : the separated ceramic particles randomly dispersed in a host polymer matrix.

By the use of the right proportion of the constituent materials, the composite with 0-3 configuration can be fabricated with ease. The following equations are used to prepare quantities required for mixing of ceramic and polymer (Lang and Das-Gupta, 2000).

$$M^P = M^C \frac{\rho^P}{\rho^C} \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \quad (1)$$

Where M , ρ and ϕ are the mass, density and volume fractions respectively, and the superscripts P and C refer to polymer and ceramic respectively. The density ρ of the composite is determined thus,

$$\rho = \phi\rho^C + (1-\phi)\rho^P \quad (2)$$

and the total ceramic volume V is given by

$$V = \frac{M^C}{\phi\rho^C} \quad (3)$$

In describing composite properties with low volume fraction of the ceramic powder dispersed in the host polymer, the Pauer cube model (Figure 2) is applicable (Das-Gupta, 1994 ; Dias and Das-Gupta,1996). In this model, a unit cube represents the volume of the composite. Within this cube there is a smaller cube of dimension m which represents the volume of the ceramic embedded in a unit cube of the composite. Using this model, the ceramic grain size should not be comparable to the film thickness and then the ceramic volume fraction ϕ^C , is given by equation (4) (Das-Gupta, 1994 ; Dias and Das-Gupta,1996).

$$\phi^C = m^3 \quad (4)$$

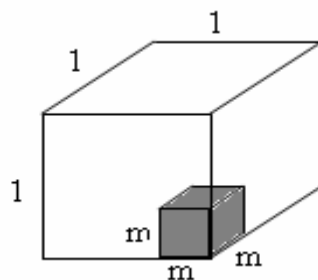


Figure 2. Pauer cube model for 0-3 composites.

For the composite used in this work, the total ceramic volume is calculated by using equation (3) to be 0.54 cm^3 and the m value to be $0.67 \text{ }\mu\text{m}$ by using equation (4). This means that the total ceramic volume contains $\sim 10^{12}$ ceramic cubes. Each cube is considered as a building block which can be either parallel or series connected with a matrix, depending on the respective orientation. The configuration of the ceramic cubes is commonly useful in describing electronic properties of devices consisted of composite materials which is beyond the scope of this work.

Materials and Methods

According to equation (1), one gram of PVDF powder (Fluka 81432) was dissolved in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Fluka 69120) to obtain a PVDF solution. Care was required in designing the proportion of ceramic in order to prevent the connectivity of the ceramic particles. Finally, 1.4975 grams of BaTiO_3 powder (Fluka 11729) was embedded in a matrix of PVDF to form composites with 0.3 volume fraction of ceramic. The mixture was stirred by magnetic stirrer, slowly warmed until it became viscous and then agitated in an ultrasonic bath for an hour to ensure that the ceramic particles were distributed evenly in the polymer solution. The composite was formed into thin sheets on a glass plate before annealing at 120°C for 6 hrs. The density and volume of the composite were calculated using equations (2) and (3), respectively. The heat capacity of the composite, which reflects the ability of the composite to store heat, was analyzed using a Differential Scanning Calorimeter (Perkin Elmer, DSC7). The connectivity and microstructure of the composite were investigated by using SEM (JEOL JSM 5800LV).

The composite was electroded by means of the sputtering (JEOL JEEE-400). In order to make the polymer phase active, i.e., generate an electric displacement and store the electric charge, the corona poling with an DC electric field of 3.7 kV was applied to the 25 μm -PVDF at room temperature (25 $^{\circ}\text{C}$) for 20 mins (Thipmonta, 2005). In order to make the ceramic phase active, the composite was subsequently poled at 2.5 kV at room temperature for 15 mins (Limbong and Guy, 1998). Similarly to the other ceramic/polymer composites reported in the literature (Ploss *et al.*, 2001), the poling axis for each phase was kept in the opposite direction in order to enhance the dielectric properties. The dielectric constant and dielectric loss of the composite with unpoled matrix and inclusion were characterized by using the LCR meter (HP 4263B) in comparison with the composites with poled polymer matrix and with both phases poled.

Results and Discussion

The SEM micrograph of 25- μm composite is shown in Figure 3. It appeared that the connectivity of the composite was mainly 0-3, i.e., the BaTiO_3 particles had a zero connectivity while the PVDF medium had a connectivity of 3. There was also the mixture of the other connectivities such as 1-3 or 3-3 even though the low volume fraction of the ceramic was used. An average particle size of BaTiO_3 is $1.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ which is of the same order of the calculated m value. This average grain size value was at least 10 times lower than the thickness of the composite. The Pauer cube model is therefore, applicable in describing composite properties with low volume fraction of the ceramic.

Experimental data obtained in this work are listed in Table 1. It could be seen that the measured density of $3.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ for the composite is a volumetric average value which agreed well with the theoretical value. A similar comparison by using equation (2) was done for the heat capacity and it was found that the measured value was much larger than that from prediction. This was mainly due to the elastic property of the polymer which lead to the thermal expansion while undergone the heat capacity analyzing equipment.

The variations in the dielectric constant and dielectric loss with frequency for the composite are shown in Figure 4 (a) and (b), respectively.

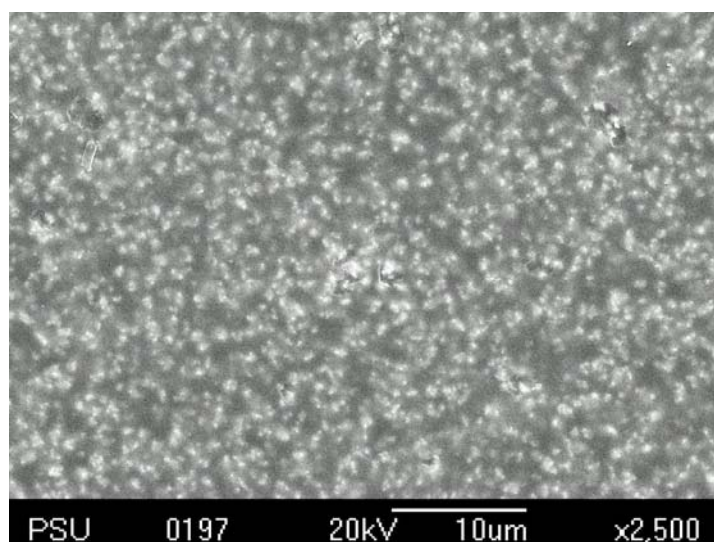


Figure 3. SEM micrograph (x2,500) of the composite with $\phi = 0.3$, showing the ceramic in white and the polymer matrix in black.

Table 1. Experimental data of the density, heat capacity, dielectric constant, dielectric loss and total composite volume of the BaTiO₃/PVDF composites with $\phi = 0.3$. Calculated values are given in brackets.

Materials	Density at 25 °C 10^3 (kg/m ³)	Heat capacity (J/kg °C)	Dielectric constant (at 1 kHz, 25 °C)	Dielectric loss (at 1 kHz, 25 °C)
Poled PVDF	1.90 ¹	2322.7	8.4 - 13.5 ¹	-
Poled BaTiO ₃	5.46 ²	738.6	1301 ²	-
Unpoled BaTiO ₃ /PVDF	-	-	0.8	0.48
Poled PVDF	-	-	9.7	0.31
Poled BaTiO ₃ /PVDF	3.21 (3.04)	3021.7 (1847.5)	11.5	0.21

¹ (Afifuddin, 1996)

² (Jitphusa, 2005)

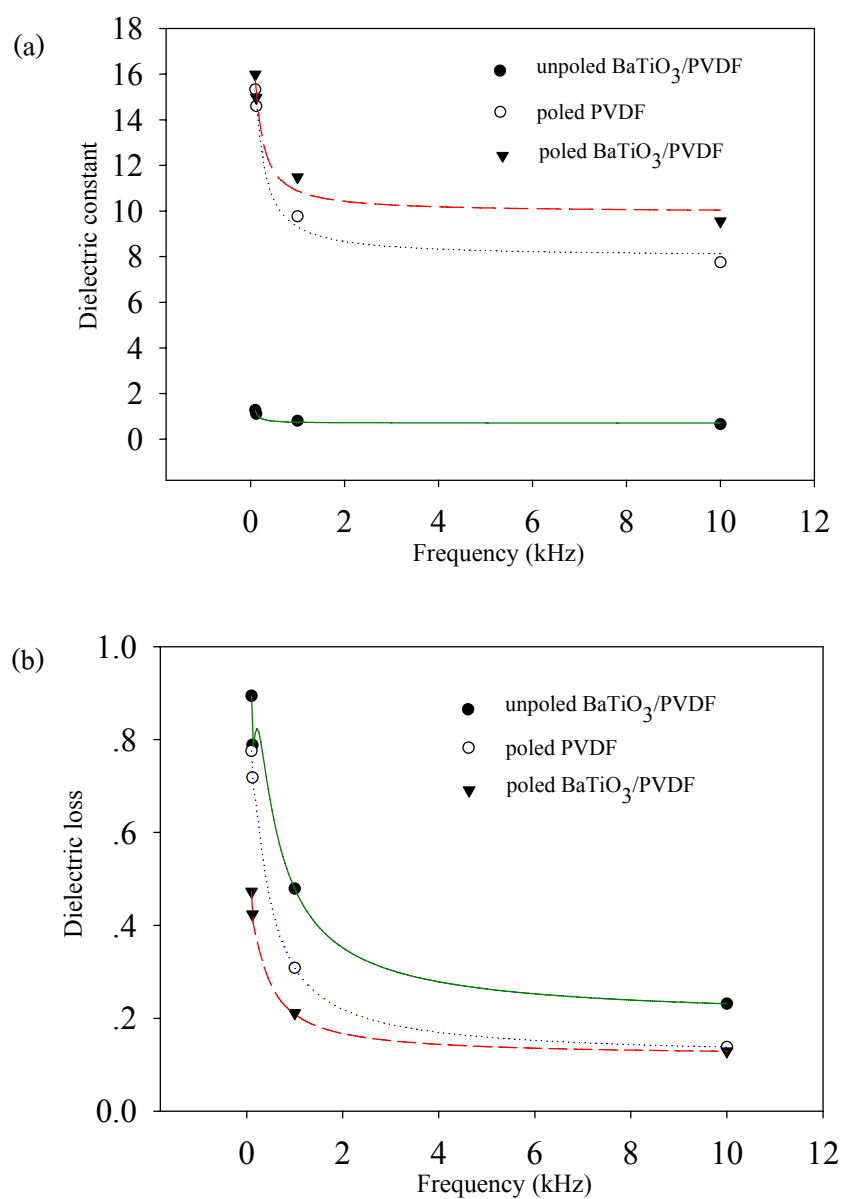


Figure 4. Experimental data of (a) the dielectric constant and (b) dielectric loss of the BaTiO₃/PVDF composites as a function of frequency.

When compared with the unpoled composite, the sample with poled polymer matrix was polarized effectively (figure 4). This was because of the relatively high value of the dielectric constant and low dielectric loss when compared with those reported in the literature (Dias and Das-Gupta,1996;. Limbong and Guy, 1998). The composite with both phases poled oppositely showed excellent dielectric responses. The poling of the ceramic in the opposite

direction did not change the polarization of the polymer and lead to an increase in the net polarization in the composites as noticed from the maximum value of the dielectric constant and a reduction of the dielectric loss over a range of frequency. However, dielectric properties of the poled composite were slightly different to those of the poled polymer and considerably low when compared with the poled ceramic. This is related to the higher elastic compliance of the polymer (Chan & Unsworth, 1989) which generally influence the electric displacement generated in the ceramic inclusions.

Conclusion

This work fabricated BaTiO₃/PVDF composite whose connectivity was mainly 0-3 by mixing the low volume fraction of ceramic particles in a host polymer matrix. The composite sheets were obtained using the tape casting method. The Pauer cube model is applicable in describing composite properties and the volumetric average prediction for the density agreed well with measured value of $3.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. The heat capacity and dielectric properties at room temperature for the composite should be experimentally reported and the elastic property of the polymer should be taken into account. The composite was completely poled as seen from the high dielectric constant of 11.5 and low dielectric loss of 0.21. The BaTiO₃/PVDF composite which is good dielectric combined with the flexibility is promising for electronic applications in a low frequency range where a light, environmentally friendly, ease to fabricate and low-cost device is required.

Acknowledgement

This work was financially supported by Graduate School of Prince of Songkhla University, Hatyai Thailand.

References

- Afifuddin, S. 1996. An Investigation of Fundamental Properties of Very Thin Ferroelectric Polymer Films. Master Thesis. School of Mathematics, Physics, Computing and Electronics. Macquarie University, Sydney, NSW, Australia.
- Chan, H. L. W. and Unsworth, J. 1989. Simple model for piezoelectric ceramic polymer 1-3 composites used in ultrasonic transducer applications, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec , Freq. Contr.*, 36 : 434-441.
- Das-Gupta, D. K. 1994. *Ferroelectric Polymers and Ceramic Polymer Composites*. Trans Tech Publ, Zurich.
- Dias, C. J., and Das-Gupta, D. K. 1996. Ferroelectric ceramic/polymer composite electric, *IEEE Trans. on Dielectric and Material Insul*, 3 : 706-711.
- Hui-dong, L., Chu-de, F. and Wen-long, Y. 2004. Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ morphotropic-phase-boundary composition, *Materials Letters*, 58 : 1194-1198.
- Ikeda, T. 1990. *Fundamental of piezoelectricity*, Oxford Science Publications, New York.
- Jitphusa, A. 2005. Lead-base and Lead-free Piezoceramics for Hydrophone Applications, M.Sc.(Physics) Thesis. Department of Physics, Faculty of Science. Prince of Songkla University, Thailand.
- Kawai, H. 1969. The Piezoelectricity of Polyvinylidene Fluoride, *Jpn.J. Appl. Phys.*, 8 : 975-976.
- Lang, S. B. 1971. Ferroelectrics, *Phys. Rev.*, B 4 : 3603.

- Lang, S. B. and Das-Gupta, D. K. 2000. Pyroelectricity, Fundamentals and Application
Ferroelectrics Review, 2 : 217-354.
- Limbong, A. and Guy, I. L. 1998. Pyroelectric hysteresis in PVDF homo-, 65/35 and 75/25 -
P(VDF/TrFE) co-polymers, Thin Solid Films, 325 : 187-191.
- Ploss, B., Ng, W.Y., Chan, H. L. W., Ploss, B. and Choy, C. L. 2001. Poling study of
PZT/P(VDF-TrFE) composites, Composites Sci. and Tech., 61 : 957-962.
- Thipmonta, N. 2005. Pyrohysteresis of Ferroelectric Polymers, M.Sc.(Physics) Thesis.
Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Thailand.

Laminated BaTiO₃/PVDF composite as piezoelectric sensor

Sulaiman Hajeessach¹, Pruittikorn Samitthmaitrie² and Supasarote Muensit¹

¹Faculty of Science, ² Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hatyai, 90112 Thailand.

Abstract

This work extended the range of material properties by fabricating the BaTiO₃ /PVDF composite and the design parameters for sensors using laminated layers of the composite was proposed. The composite consisted of low volume fraction of BaTiO₃ fillers and a matrix of polyvinylidene fluoride (PVDF) and was shaped by a tape casting method. The microstructure of the composite observed by the scanning electron microscopy revealed that the connectivity of the composite was mainly 0-3. The physical and electrical properties of the materials were discussed, followed by the conceptual model and demonstrations of the performance of the device made from this composite. From the investigations, the composite is attractive for electronic applications where a light, environmentally friendly, ease to fabricate and low-cost device is required.

Keywords : piezoelectric, dielectric, composite, sensor

Corresponding author e-mail : supasarote.m@psu.ac.th