

NEDERLANDS AKOESTISCH GENOOTSCHAP

ECHO-AKOESTISCHE APPLICATIES VAN PVDF

Ir. J.A. Vogel en drs. P.Th.A. Klaase

Technisch Fysische Dienst TNO-TH, Delft

en

Kunststoffen en Rubber Instituut TNO, Delft

ECHO-ACOUSTIC APPLICATIONS OF PVDF

Summary: There is considerable interest in the electrical properties of the semicrystalline polymer polyvinylidene fluoride (PVDF), because its piezo- and pyroelectric response are the highest of all polymers known today.

The strength of the piezo- and pyroelectric response of PVDF depends strongly on its crystalline form.

The production process from the non-oriented α film to the oriented β film will be discussed. Measurements have been made of the various factors that describe the properties of the piezoelectric polymer films.

A theory for calculation of the Q - and k -factor will be presented. Interesting properties and advantages as well as disadvantages of PVDF transducers over conventional transducers will be discussed.

Inleiding

Polyvinylideen fluoride (PVDF) is een polymeer, dat bekend staat om zijn bijzondere piezo-elektrische karakteristieken. De vervaardiging van PVDF-sensoren in het MHz-gebied met grote piezo-activiteit stelt hoge eisen aan het productieproces. De eigenschappen van het PVDF vereisen een aangepaste meetprocedure voor het vastleggen van de piezo-elektrische constanten.

In dit artikel worden de α - en β -kristalfase ter verklaring van de waarnemingen aan het PVDF gepresenteerd.

Karakterisering van het PVDF dient met zorg ter hand genomen te worden; de problematiek rond deze karakterisering zal worden toegelicht. De lage mechanische Q van PVDF biedt goede mogelijkheden tot het ontwerp van zeer breedbandige transducenten. De lage akoestische impedantie maakt PVDF bijzonder geschikt voor medische en onderwater toepassingen en koppeling aan plastic materialen.

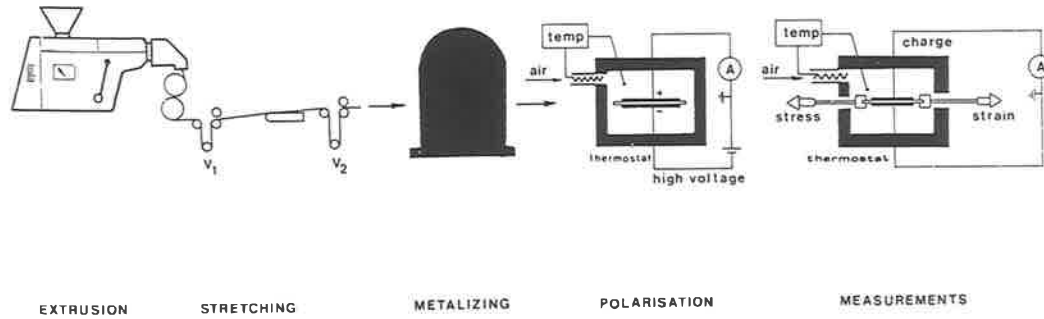
Voor hydrofoontoepassingen kan met PVDF een bijna transparante sensor voor ultrageluid geconstrueerd worden.

Het ontwerp van enkele PVDF-sensoren zal worden besproken.

De vervaardiging van PVDF

PVDF-film (respectievelijk -plaat) is als zodanig commercieel verkrijgbaar, maar in het algemeen van onvoldoende kwaliteit. Bij het KRITNO (Kunststoffen en Rubber Instituut van TNO) wordt PVDF-film vervaardigd waarbij uitgegaan wordt van granules, die in een hete pers tot een plaat van de gewenste dikte worden geperst. Met spleet-extrusie kunnen PVDF-films worden gemaakt. Het PVDF is na deze bewerking (tot ca. 50%) in de α - (ook wel II-) fase gekristalliseerd, die we ons ingebed kunnen denken in de amorf fase. Deze α -fase, waarin de ketens een helix-conformatie hebben, is niet piezo-elektrisch. Daarvoor moet het PVDF in de β - (ook wel I-) kristalfase worden gebracht. Hierin hebben de ketens een vlakke zig-zag conformatie. De eenheidscel heeft orthorombische symmetrie, met de C F-dipoolmomenten wijzend in de a-richting. Er resulteert een netto-dipoolmoment van de kristallamellen. De β -fase kan worden verkregen door verstrekking. Daarbij wordt een ongeoriënteerde PVDF-film in de α -fase bij verhoogde temperatuur tot het 3 à 4-voudige van de lengte uitgerekt (strekgraad $\lambda \approx 3$ à 4). Dan treedt rekristallisatie op en gaat de α -fase over in de (georiënteerde) β -fase. Door de uniaxiale verstrekking wordt de lengteas van de β -kristallamellen in de verstrekkingsrichting georiënteerd. Om dit verstrekte PVDF in de β -fase piezo-elektrisch te maken is het verder nodig dat de dipoolmomenten van de kristallamellen ten opzichte van de dikterichting van de film blijvend worden uitgericht. Dit gebeurt door bij verhoogde temperatuur (T_p) over de dikte van de film gedurende een zekere tijd (t_p) een hoog elektrisch veld aan te leggen (poolveld E_p). Tijdens het afkoelen in aanwezigheid van het veld worden de (in de dikterichting) georiënteerde dipolen ingevroren en kan het veld worden weggenomen. Voor het aanleggen van het poolveld moeten op de film wel eerst elektroden worden opgedampt. Geperste PVDF-platen worden bij 100°C verstrekt en het gewenste elektrodepatroon wordt aan beide kanten van de plaat opgebracht. De polarisatie van het PVDF vindt plaats onder siliconenolie, die kan worden verwarmd tot de gewenste pooltemperatuur en na de pooltijd kan worden afgekoeld. De strek- en poolcondities zijn direct bepalend voor de kwaliteit van het piezo-elektrische PVDF. Een schematische weergave van het productieproces is weergegeven in figuur 1.

FABRICATION OF PIEZO-ELECTRIC POLYMER-FILMS



Figuur 1

Karakteristieken van de sensoren

Voor de karakterisering werden enkele piezo-elektrische-, diëlektrische- en mechanische constanten gemeten. De piezoconstante d_{31} (0,3 Hz) blijkt voor de diverse sensoren nagenoeg gelijk te zijn. Deze d_{31} is overigens geen goede maatstaf voor de piezo eigenschappen in de dikte-richting; evenmin is de hydrostatische piezoconstante d_h hiervoor te gebruiken, die wordt gegeven door:

$$d_h = d_{31} + d_{32} + d_{33} \quad (1)$$

Eigenlijk moeten we d_{33} meten. Een directe meting van d_{33} heeft de voorkeur, maar vereist aangepaste apparatuur. Omdat in het algemeen voor gestrekte PVDF-films $d_{32} < 2$ (6.1), kunnen we d_{33} (0,3 Hz) bij benadering vinden uit vergelijking (1). Een karakteristiek resultaat is hieronder weergegeven:

$$\begin{aligned} \text{dikte } 427 \text{ } \mu\text{m} \\ d_{31} &= 22.9 \text{ pC/N} \\ d_{32} &\approx 2 \text{ pC/N} \\ d_h &= 9.0 \text{ pC/N} \\ d_{33} &= 34 \text{ pC/N} \\ \tan \delta &= 1.84 \cdot 10^{-2} \\ \epsilon_r &= 12.5 \end{aligned}$$

De belangrijkste parameters ter begeleiding van het productieproces zijn de elektro-mechanische koppelfactor k_t en de mechanische kwaliteitsfactor Q .

PVDF wordt gekenmerkt door een lage koppelfactor, een lage kwaliteitsfactor en een grote verlieshoek.

De combinatie van deze 3 factoren maakt het onmogelijk om via gebruikelijke rekentechnieken deze factoren te bepalen.

Parameterschatting en computermodellering zijn technieken die aangedragen worden om deze factoren te bepalen.

Een belangrijke bijdrage in de literatuur wordt geleverd door Le. N. Bui in "Study of Acoustic Wave Resonance in Piezo-electric PVDF film" (IEEE Tr. on Sonics and Ultrasonics sept. 77).

Dit artikel van Bui, dat de bepaling van de kwaliteitsfactor behandelt, heeft mede bijgedragen tot de ontwikkeling van de rekentechniek die in dit artikel wordt voorgesteld ter directe bepaling van de genoemde parameters.

Voor de golfvergelijking van de transducent geldt:

$$\frac{\delta^2 v}{\delta z^2} + \gamma^2 v = 0$$

Hierin is $\gamma = \alpha + j\beta$ de complexe golfvoortplantingsconstante.

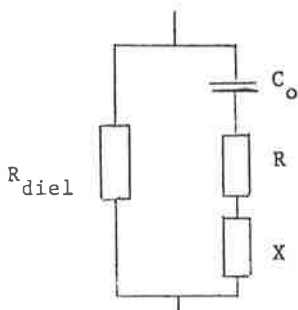
In overeenstemming met de theorie van de transmissielijn, wordt voor de kwaliteitsfactor Q gerekend:

$$Q = \beta / 2\alpha$$

De oplossing van de golfvergelijking en uitwerking van de piezo-elektrische vergelijkingen levert uiteindelijk een transducentenmodel op, dat als een uitgebreide versie van het zg. Mason-model kan worden opgevat.

Voor de definitie van alle gebruikte grootheden wordt verwezen naar de IEEE Standard on Piezo-electricity 1978.

De bepaling van de kwaliteitsfactor wordt verricht rond de parallel resonantiefrequentie. Het vervangingsschema van de transducent kan hier benaderd worden door:



In de berekeningen wordt voor iedere frequentiecomponent de transducentimpedantie Z vervangen door een nieuwe impedantie Z_1 , die alleen de tak met condensator, weerstand en reactantie bevat. In het artikel van Bui wordt aangetoond dat rond de parallel resonantiefrequentie, de resterende seriële tak een correcte benadering is van de transducentimpedantie.

Bui toont verder aan dat rond resonantie geldt:

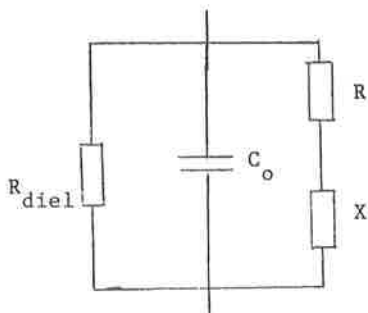
$$X/R = -2 Q\delta$$

waarin: $\delta = \Delta f / f_0$

f_0 = resonantiefrequentie

Aangezien bij deze bepalingsmethode gewerkt wordt met het verschil tussen 2 grote gevallen, in zowel teller als noemer, dienen de metingen zeer zorgvuldig te geschieden. Geadviseerd wordt de gevraagde helling van X/R te bepalen uit een grote serie metingen rond f_0 .

De koppelfactor wordt bepaald rond de serie resonantie frequentie. Uitgegaan wordt van het vervangingsschema;



In de "IEEE Standard on piezo electricity 1978", in het vervolg kortweg IEEE genoemd, wordt voor "resonators with low figures of merit" aangegeven hoe k bepaald kan worden m.b.v. de "motional capacitance constant Γ ", waarin:

$$\Gamma = C_1 (t/A)$$

t = de dikte en A is het oppervlak van het piezomateriaal

k wordt dan gevonden m.b.v. vgl. 164 (IEEE):

$$\Gamma = (8\epsilon^S k^2 / \pi^2) \frac{(f_p / f_s)^2}{1 - 4k^2 (1 - k^2) (f_p / f_s)^2 / \pi^2}$$

Voor lage k wordt deze vergelijking benaderd door:

$$\Gamma = 8\epsilon^S k^2 / \pi^2$$

Voor grotere k (>0.1) wordt k in tabel 9 (IEEE), direct gevonden uit de bepaling van de factor Γ/ϵ^S .

Tabel 9: Motional Capacitance Constants for the Length-Extensional Mode of a Rod and the Thickness Mode of a Plate as a Function of Electromechanical Coupling Factor

k	$\beta_{33}^T \Gamma$	Γ/ϵ^S
0.15	0.0183	0.0167
0.20	0.0327	0.0341
0.25	0.0513	0.0548
0.30	0.0744	0.0817
0.35	0.1020	0.1162
0.40	0.1342	0.1598
0.45	0.1715	0.2150
0.50	0.2138	0.2851
0.55	0.2617	0.3752
0.60	0.3153	0.4926
0.65	0.3749	0.6492
0.70	0.4411	0.8649
0.75	0.5141	1.1752
0.80	0.5946	1.6515
0.85	0.6828	2.4606
0.90	0.7794	4.1022
0.95	0.8850	9.0765

De "motional capacitance" C_1 wordt gegeven door de betrekking (IEEE, 137)

$$C_1 = 1/(2 f_s R_1 Q)$$

$$\text{voor } \Gamma = 8\epsilon^S k^2/\pi^2$$

kan geschreven worden

$$C_1 = C_0 \times 8 k^2/\pi^2$$

$$\text{voor } \Gamma/\epsilon^S$$

kan geschreven worden:

$$\Gamma/\epsilon^S = C_1/C_0$$

De bepaling van k kan nu direct m.b.v. tabel 9 geschieden.

De methodes ter bepaling van Q en k dienen zorgvuldig te worden toegepast, het piezo-electrische effect geeft relatief kleine variaties in de diverse elektrische diagrammen.

Ontwerp van PVDF-transducenten

PVDF heeft een lage akoestische impedantie en een lage mechanische kwaliteitsfactor waardoor bij koppeling aan water een grote bandbreedte is te realiseren.

Indien PVDF direct aan water wordt gekoppeld en van een luchtbacking wordt voorzien, verkrijgen we reeds een bandbreedte, die gebruikelijk is in veel onderwater en medische toepassingen.

Een computersimulatie van de echopuls van een aldus ontworpen transducent en het resultaat van het bijbehorende experiment zijn weergegeven in resp. figuur 2 en figuur 3.

Door toepassing van een $1/4 \lambda$ -laag met een vrij lage akoestische impedantie, bijv. $2.4E6 \text{ kg/m}^2\text{s}$, is verdere vergroting van bandbreedte te verkrijgen.

Indien PVDF met een zware backing wordt uitgevoerd, daalt de resonantie frequentie met een factor 2.

De transducent krijgt een grotere bandbreedte en een grotere insertion loss.

In figuur 4 geeft de niet onderbroken lijn (a) de insertion loss weer bij luchtbacking en toepassing van $1/4 \lambda$ laag.

De gebroken lijnen zijn simulatieresultaten bij een zware backing, $Z_B = 20 E6 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

De resonantie frequentie is verschoven van 5 MHz naar 2,5 MHz.

Voor de overige curves in figuur 4 geldt:

- b. - - - - - geen $1/4 \lambda$ laag
- c. ----- dikte ($1/4 \lambda$) = 0,6 mm
- d. dikte ($1/4 \lambda$) = 0,45 mm

De impulsresponsie behorende bij b. is weergegeven in figuur 5.

Een bijbehorend meetresultaat is weergegeven in figuur 6.

Opvallend is de grote bandbreedte, zoals ook blijkt uit de impulsresponsie, en de grote gevoeligheid voor de derde harmonische van het signaal (7,5 MHz) zoals blijkt uit figuur 4.

Het effect van de hogere harmonische is in de impulsresponsies duidelijk waarneembaar.

Een extreem grote bandbreedte (figuur 7) wordt bereikt indien het PVDF een backing krijgt met $Z = 3,6 E6 \text{ kg/m}^2\text{s}$. De echopuls is weergegeven in figuur 3.

Een bijbehorend meetresultaat is weergegeven in figuur 9 voor de insertion loss curve en figuur 10 voor de pulsresponsie.

Het is onwaarschijnlijk dat deze bandbreedte met keramische piezomaterialen bereikt kan worden.

Discussie

PVDF, dat in Nederland nu met hoge kwaliteit kan worden geproduceerd, blijkt ondanks de vele voordelen nog maar weinig te worden toegepast. Enkele van deze voordelen zijn flexibiliteit, lage materiaalkosten, goede koppeling aan water of plastic, lage mechanische Q, eenvoudige mogelijkheden voor array-technieken, bestandheid tegen extreem hoge drukken etc..

Vrijlijkbaar wegen de nadelen van PVDF nog zwaar. De belangrijkste bezwaren zijn:

- PVDF heeft een lage impedantie t.o.v. keramische materialen, hetgeen het materiaal zeer geschikt als ontvanger, maar minder geschikt als zender maakt.

Dit probleem wordt door TNO ondervangen door het ontwerp van een multi-layer transducer (figuur 11).

Parallelschakeling van de lagen geeft een lage ingangsimpedantie bij zenden en serieschakeling in ontvangst geeft de gewenste hoge uitleesimpedantie.

- PVDF is door de lage koppelingsfactor een tamelijk ongevoelig materiaal. PVDF wordt dan ook als eerste toegepast in gebieden waar geen extreme gevoeligheidseisen zijn.

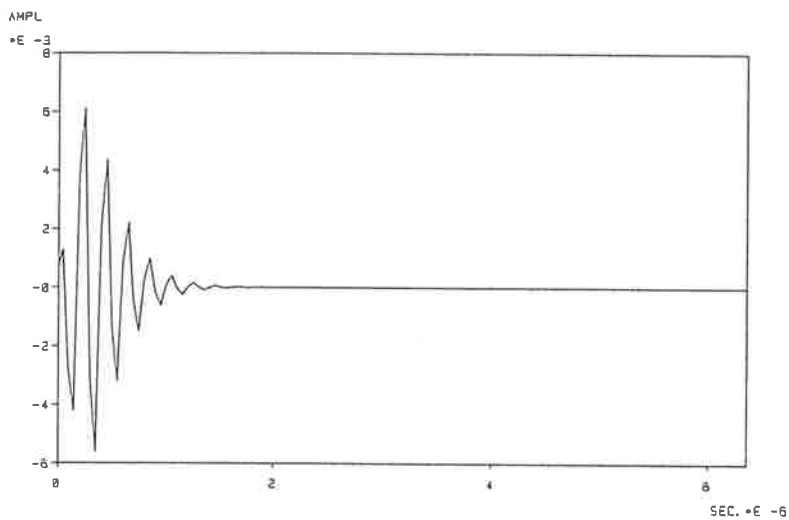
- Men dient zich echter te realiseren dat de zendspanningen die aan PVDF aangeboden kunnen worden zeker tienmaal zo hoog kunnen zijn als bij keramische piezo-materialen.

In het MHz-gebied zijn zendspanningen van vele kV toegestaan.

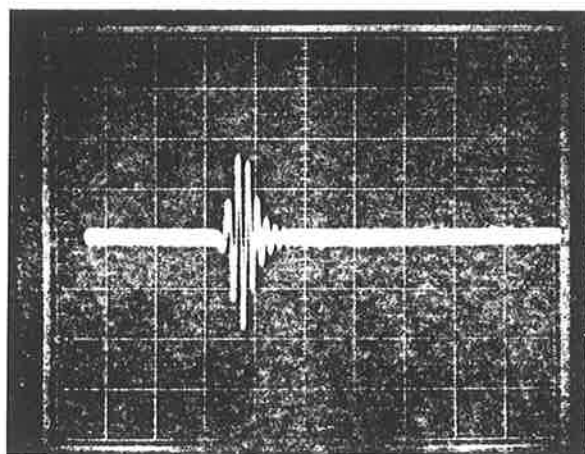
Door de aangepaste zendketen is daarom ruim 20 dB aan gevoeligheid te winnen.

Hiernaast zijn nog voortdurend ontwikkelingen te melden op het gebied van het basismateriaal waaruit de PVDF-plaat wordt vervaardigd. Het door Ohigashi aangekondigde copolymeer van vinylfluoride en tri fluorethyleen belooft in de medische applicaties reeds gevoeligheden te behalen die concurrerend zijn met de huidige standaard transducenten.

Samenvattend kan geconcludeerd worden dat door uitbuiting van de genoemde technieken de nadelen van PVDF spoedig zullen verminderen, waarbij optimaal gebruik gemaakt kan worden van de evidente voordelen die het materiaal biedt in het ontwerp van echo-akoestische systemen.

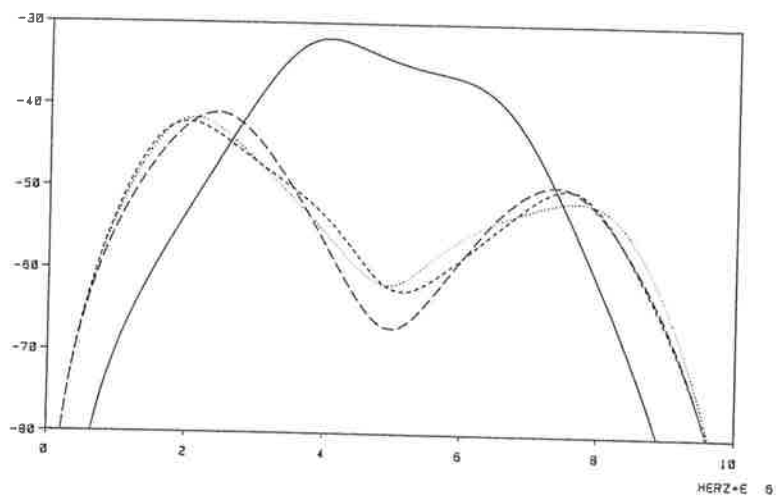


Figuur 2



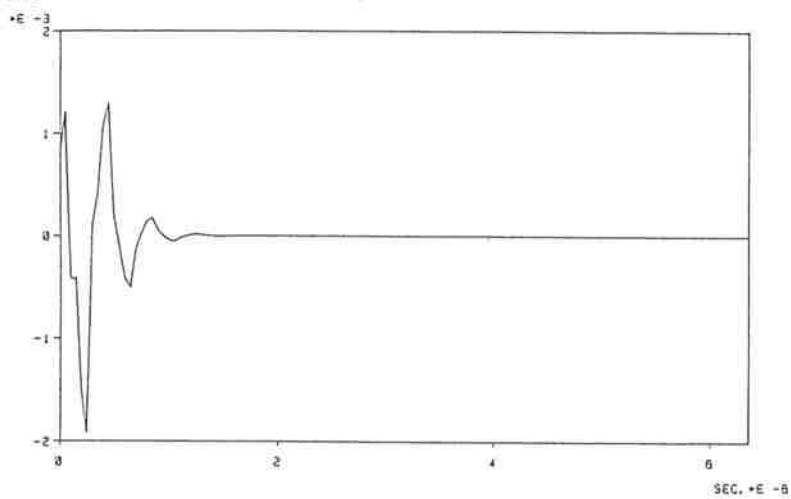
Figuur 3

AMPL LG, 20

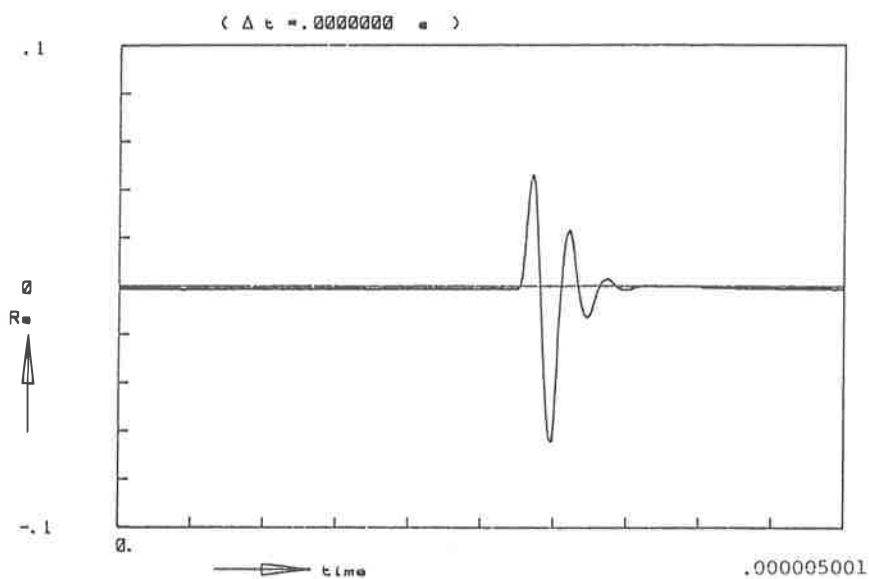


Figuur 4

AMPL



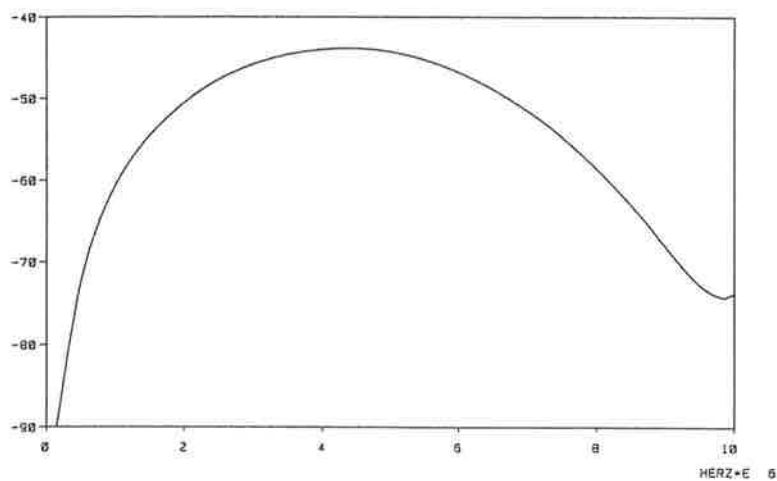
Figuur 5



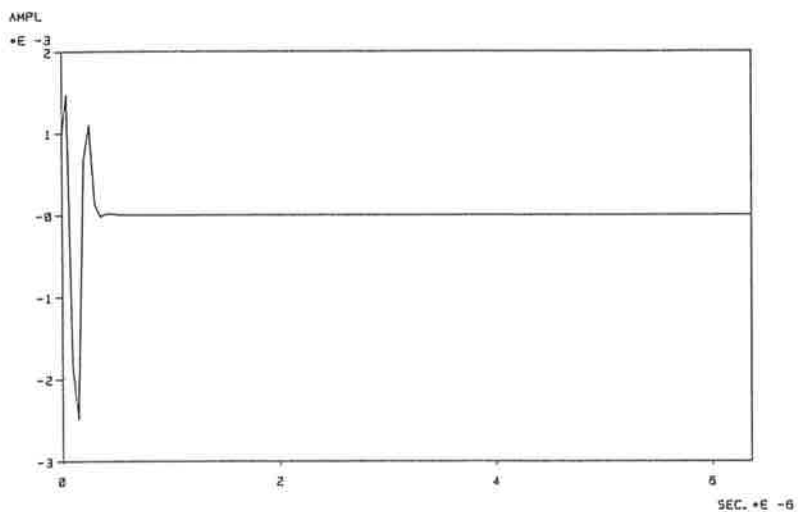
PVDF/MESSING

Figuur 6

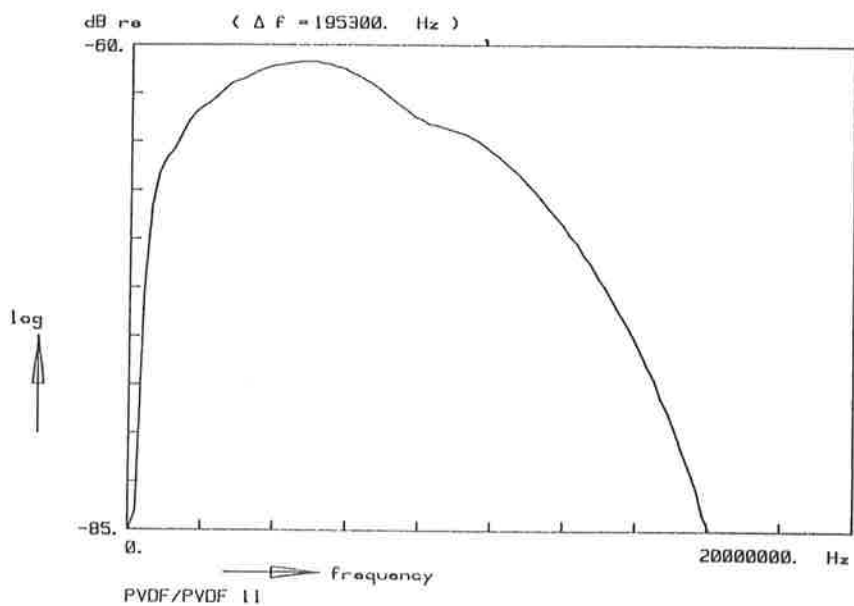
AMPL LG, 20



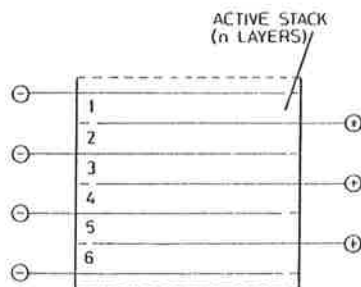
Figuur 7



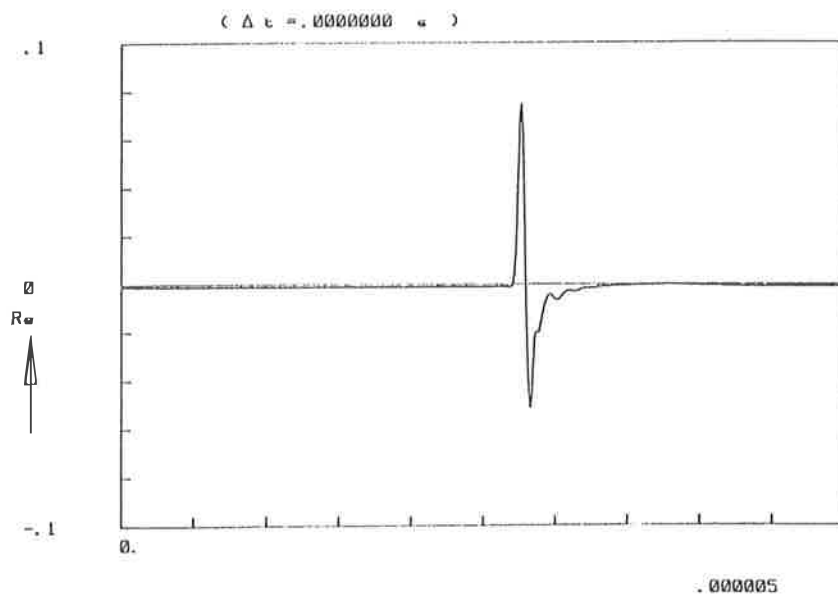
Figuur 8



Figuur 9



Figuur 10



Figuur 11