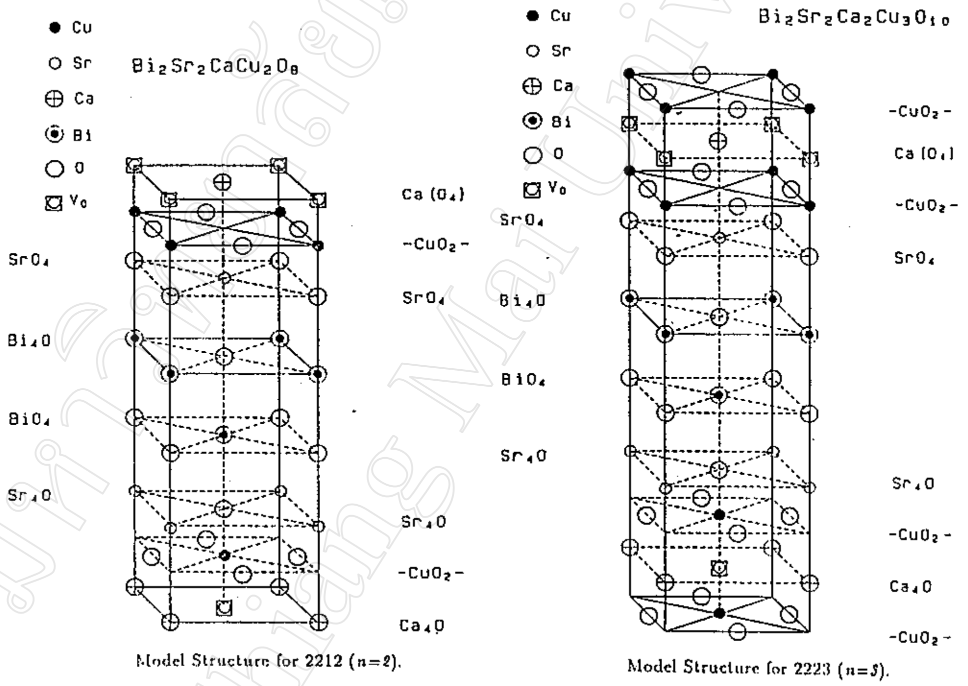
บทนำ

ในปี ค.ศ. 1911 นักฟิสิกส์ชาวเนเธอร์แลนด์ ชื่อ Heike Kamerlingh Onnes ได้ค้นพบ ปรากฏการณ์การนำไฟฟ้ายวดยิ่ง โดยทำการลดอุณหภูมิของปรอท (Hg) ลงประมาณ 4.2 เคลวิน พบว่าสามารถนำไฟฟ้าได้โดยไม่มีความต้านทาน จึงเรียกสารที่อยู่ในสถานะนี้ว่า **สารตัวนำยวดยิ่ง** (superconductor) และเรียกอุณหภูมิตรงจุดที่ความต้านทานเป็นศูนย์ว่า **อุณหภูมิวิกฤต** (critical temperature หรือ T_C) นอกจากนี้ยังพบว่าโลหะสังกะสี ตะกั่ว และดีบุก เมื่ออยู่ในอุณหภูมิต่ำก็มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งเช่นเดียวกัน เป็นเวลานานกว่า 50 ปี นับตั้งแต่มีการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งนักวิทยาศาสตร์ไม่สามารถหาสารตัวนำยวดยิ่งซึ่งมีสมบัติเช่นนี้ ที่มีอุณหภูมิวิกฤตสูงมากพอที่จะนำมาใช้งานได้สะดวก จนถึงปี ค.ศ.1974 L.R. Testardi และคณะ[1] พบโลหะผสมของไนโอเบียม - เจอร์มาเนียม (Niobium - Germanium) มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่ง โดยมีอุณหภูมิวิกฤตสูงถึง 23 เคลวิน แต่ก็ยังนำไปประยุกต์ใช้งานได้ไม่กว้างขวางนัก เนื่องจากต้องใช้ฮีเลียมเหลวซึ่งมีราคาแพงมาก

สารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงมีจุดเริ่มต้นในปี ค.ศ. 1986 จากการที่ Karl Alex Müller[2] และ Johannes George Bednorz ที่ห้องปฏิบัติการ IBM Zurich ได้ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงในสารประกอบออกไซด์ ระบบ แบเรียม-แลนทานัม-ทองแดง-ออกซิเจน (Ba-La-Cu-O system) ซึ่งมีสภาพนำไฟฟ้ายวดยิ่งที่อุณหภูมิประมาณ 30 เคลวิน ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 Wu และคณะ[3] ได้พบสารตัวนำยวดยิ่งในระบบ Y-Ba-Cu-O ซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤต 90 เคลวิน หลังจากนั้นได้มีการเตรียมสารประกอบตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงเป็นจำนวนมาก โดยมีพื้นฐานจากสารประกอบ 2 ระบบข้างต้นนั้น โดยทั่ว ๆ ไปสารประกอบตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงเหล่านี้ จะประกอบด้วยธาตุหลักคือ ทองแดง, alkali earth และ rare earth หรือ อิตเทรียม ในปีเดียวกันนี้ Michel และคณะ[4] ได้ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งในสารระบบ Bi-Sr-Cu-O มีอุณหภูมิวิกฤต 20 เคลวิน สารประกอบระบบนี้ไม่มีธาตุ rare earth หรืออิตเทรียม(Y) แต่มีธาตุบิสมัท (Bi) แทน ในปี ค.ศ. 1988 Hiroshi Maeda และคณะ[6] พบว่าการเติมธาตุแคลเซียม (Ca) ลงในสารระบบ Bi-Sr-Cu-O นี้ จะได้สารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิวิกฤตสูงกว่าเดิม สำหรับสารระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O นี้พบว่าโดยทั่ว ๆ ไปแล้วจะเป็นสารที่มี 2 เฟสเป็นอย่างน้อยปนกันอยู่ เฟสหนึ่งคือสารประกอบ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (2:2:1:2) มีอุณหภูมิ 85 เคลวิน เฟสนี้บางทีก็เรียก เฟส 85 เคลวิน หรือเฟสอุณหภูมิวิกฤตต่ำ อีกเฟสหนึ่งเป็นสารประกอบ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ (2:2:2:3) มีอุณหภูมิวิกฤต 110 เคลวิน เฟสนี้บางทีเรียก เฟส 110 เคลวิน หรือเฟสอุณหภูมิวิกฤตสูง[6,7,8]

Tarasoon และคณะ[9] ได้เตรียมสารในระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O และศึกษาโครงสร้างของสารเหล่านี้ พบว่าสาร $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ มีโครงสร้างเป็นแบบ pseudo tetragonal substructure มีค่า a เป็น 5.39 Å และ c = 30.7 Å โครงสร้างของสารประกอบนี้ประกอบด้วยชั้นของแคลเซียมอยู่กลางระหว่างคู่ของชั้นของ $Cu\text{-}O_2$ ซึ่งจะอยู่ระหว่างคู่ของชั้นของ Sr-O และทั้งหมดจะอยู่ระหว่างคู่ของชั้นของ Bi-O อีกทีหนึ่ง (รูปที่ 1.1) สำหรับ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ นั้น มีค่า a = 5.39 Å และ c = 37.1 Å มีค่า c ยาวขึ้นมากกว่ากรณีเฟส 85 เคลวิน เนื่องจากมีชั้นของ $CaCuO_2$ เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างผลึกของ $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ที่มีค่า n = 2 และ 3[10]

นอกจากนี้แล้วยังพบว่า เมื่อแทนที่ธาตุบิสมัท (Bi) ด้วยธาตุแทลเลียม (Tl) ในสารระบบนี้แล้วจะได้สารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงระบบ Tl-Ca-Ba-Cu-O มีอุณหภูมิวิกฤต 120 เคลวิน[11]

นอกจากนี้มีรายงานการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งที่มีอุณหภูมิวิกฤตสูงขึ้นกว่านี้อีก ได้แก่สารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Sb-Sr-Ca-Cu-O มีอุณหภูมิวิกฤต 132 เคลวิน[12] ในระบบ Hg-Ba-Ca-Cu-O มีอุณหภูมิวิกฤต 135 เคลวิน[13]

แต่การจะศึกษาเพื่อให้เข้าใจธรรมชาติพื้นฐานของสารเหล่านี้เพื่อหาคำอธิบายในเชิงทฤษฎีของการนำยวดยิ่ง ตลอดจนเพื่อหาแนวทางของเทคนิคการประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรม คุณภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ จะต้องมีความหนาแน่นสม่ำเสมอสูงมาก ซึ่งจะเป็นไปได้ก็ต่อเมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสภาพของผลึกเชิงเดี่ยวที่มีความเป็นระเบียบของการเรียงตัวของอะตอมที่ดีมาก ดังนั้นโดยทั่วไปแล้วสำหรับการแสวงหาหรือสังเคราะห์สารตัวนำยวดยิ่งใหม่ ๆ มักจะเริ่มต้นด้วยการสังเคราะห์สารใหม่ ๆ ด้วยวิธีการซินเตอร์ (sintering) แล้วทดสอบความเป็นตัวนำยวดยิ่งด้วยการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า (resistivity measurements) หรือทางแม่เหล็กด้วยปรากฏการณ์ไดอะแมกเนติกส์ โดยปรากฏการณ์ไมซ์สเนอร์ หลังจากนั้นถ้าต้องการศึกษาอย่างละเอียดจะต้องพยายามเตรียมผลึกเชิงเดี่ยวของสารนั้น ๆ เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพในแง่มุมต่าง ๆ ตามต้องการ

หลังจากค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งในสารประกอบออกไซด์ของบิสมัส-สทรอนเซียม-แคลเซียม-ทองแดง-ออกซิเจน (Bi-Sr-Ca-Cu-O) ของ Hiroshi Maeda และคณะ[5] ในปี ค.ศ.1988 ในปีเดียวกัน Shunji Nomura และคณะ[14] ได้ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของ Bi-Sr-Ca-Cu-O โดยวิธี self-flux method ด้วยอัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นต่าง ๆ กัน โดยการบดสารเคมีเริ่มต้นให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันแล้วถ่ายใส่ alumina crucible นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง พบว่าอัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นที่ทำให้ผลึกเชิงเดี่ยวเป็นสารตัวนำยวดยิ่งคือ $Bi_2(Sr,Ca)_{3-x}Cu_2O_y$ โดยที่ x อยู่ระหว่าง - 0.2 ถึง 0.3 ผลึกเชิงเดี่ยวที่ได้มีสีดำ มันวาว และมีรูปทรงไม่แน่นอน มีขนาด 7 มม. x 5 มม. x 1 มม. มีอุณหภูมิวิกฤต (T_C) ประมาณ 81.5 เคลวิน ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ตามแนวแกน c ลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น และที่ T_C onset สภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ตามแนวแกน c มีค่ามากกว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าในแนวตั้งฉากกับแกน c 35 เท่า

Toetsu Shishido และคณะ[15] ได้ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ โดยวิธี KCl-flux โดยการ calcine สารเคมีเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วนำไปละลายใน KCl ใน Platinum crucible นำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง ทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิ 776 องศาเซลเซียส (จุดหลอมเหลวของ KCl) ด้วยอัตราการทำให้เย็นลง 5 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ผลึกที่ได้มี สีดำ มันวาว มีขนาด 3 มม. x 3 มม. x 0.03 มม. อุณหภูมิวิกฤต (T_C) เท่ากับ 89 เคลวิน และพบว่าสารนี้ประกอบด้วย 2 phase คือ phase 2223 (110 เคลวิน) และ phase 2212 (80 เคลวิน)

Wataru Futo และคณะ[16] ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว 80 K - phase ของ Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O โดยวิธี self-flux ด้วยอัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นต่าง ๆ กัน เริ่มต้นด้วยการนำสารเคมีเริ่มต้นมาบดให้เข้ากัน แล้วถ่ายใส่ alumina crucible แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 36 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 3 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 40 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง และลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง พบว่าอัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นที่เหมาะสมเท่ากับ (Bi, Pb):(Sr:Ca):Cu = 1:1:1, Sr/Ca = 1 และ Pb/(Bi+Pb) = 1.5 คือ Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 1.7:0.3:1:1:2 ผลึกที่ได้มีขนาดเท่ากับ 7 มม. x 7 มม. และมีค่าอุณหภูมิวิกฤต (T_C) ประมาณ 74 เคลวิน

Satoru Kishida และคณะ[17] ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวโดยวิธี flux method โดยใช้อัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้น Bi:Sr:Ca:Cu:Li = 2:1:1:2-x:x (Li : x = 0.2 - 1.4) และ Bi:Sb:Sr:Ca:Cu = 2-y:y:1:1:2 (Sb : y = 0.05 - 0.7) อุณหภูมิในการหลอมเหลว 1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอมเหลว 10 ชั่วโมง อัตราการทำให้เย็นลง 3 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง (จาก 1000 องศาเซลเซียสถึง 800 องศาเซลเซียส) และ 40 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง (จาก 800 องศาเซลเซียส ถึง 600 องศาเซลเซียส) อัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นที่เหมาะสมคือ x = 1.2 ได้ผลึกเชิงเดี่ยวที่มีขนาดเท่ากับ 3 มม. x 4 มม. และมีอุณหภูมิวิกฤต (T_C) ประมาณ 85 เคลวิน

Satoru Kishidaและคณะ[18] ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง $Bi_{1.7}Pb_{0.3}SrCaCu_2O_x$ ด้วยวิธี self-flux โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิในการหลอมเหลว, ระยะเวลาในการหลอมเหลว, อุณหภูมิในการเย็นลง และอัตราการลดอุณหภูมิ พบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในการหลอมเหลวเท่ากับ 940 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอมเหลวเท่ากับ 10 ชั่วโมง อุณหภูมิในการเย็นลงเท่ากับ 830 องศาเซลเซียส และอัตราการลดอุณหภูมิเท่ากับ 3 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง ผลึกที่ได้มีขนาด 6 มม. x 5 มม. และมีเฟสเดี่ยว (single - phase) คือ 80 เคลวิน

Satoru Kishida และคณะ[19] ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง Bi-Sr-Ca-Cu-O ด้วยวิธี self-flux โดยใช้ crucible ที่มีฝาปิด ใช้อุณหภูมิในการหลอมเหลว 1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอมเหลว 5 ชั่วโมง อัตราการทำให้เย็นลง 1 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง ในอัตรส่วนของสารเคมีเริ่มต้นต่าง ๆ กัน พบว่าอัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นที่เหมาะสมคือ Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2 Bi:(Sr,Ca):Cu = 2:3:2) ผลึกที่ได้มีขนาด 6 มม. x 2 มม. อุณหภูมิวิกฤต (T_C) เท่ากับ 80 เคลวิน ซึ่งอัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นที่เหมาะสมแตกต่างจากการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวโดยใช้เงื่อนไขเดียวกัน แต่ใช้ crucible ที่ไม่ปิดฝาคือ Bi:(Sr,Ca):Cu = 3:3:3 แสดงว่า Bi และ Cu ส่วนที่เพิ่มขึ้นมาระเหยไปในระหว่างการปลูกผลึก

Makoto Katayama และคณะ[20] ทำการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง $Bi_{2.26}Sr_2CaCu_{1.5}O_x$ ด้วยวิธี self-flux โดยใช้ alumina crucible ที่มีฝาปิด ใช้อุณหภูมิในการหลอมเหลวตั้งแต่ 940 - 1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอมเหลว 1 - 15 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการทำให้เย็นลง 1 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง พบจุดหลอมเหลวที่เหมาะสมเท่ากับ 1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอมเหลวที่เหมาะสมเท่ากับ 15 ชั่วโมง ผลึกเชิงเดี่ยวที่ได้มีขนาด 7 มม. x 3 มม. และมีอุณหภูมิวิกฤต (T_C) เท่ากับ 88 เคลวิน

S. Kishida และคณะ[21] ทำการเตรียมผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง 80 K - phase Bi-Sr-Ca-Cu-O ด้วยวิธี self-flux โดยใช้ alumina crucible ที่มีฝาปิด ใช้อัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้นต่าง ๆ กัน อุณหภูมิในการหลอมเหลว 1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอมเหลว 5 ชั่วโมง อัตราการทำให้เย็นลง 1 - 5 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง อุณหภูมิสุดท้ายในการปลูกผลึกตั้งแต่ 890 - 790 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการทำให้เย็นลง และอุณหภูมิสุดท้ายในการปลูกผลึกที่เหมาะสมคือ 1 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง และ 830 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทำให้ผลึกเชิงเดี่ยวที่ได้มีคุณภาพสูง โดยมีขนาด 6 มม. x 2 มม. และมีอุณหภูมิวิกฤต (T_C) ประมาณ 85 เคลวิน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง 80 K - phase Bi-Sr-Ca-Cu-O ด้วยวิธี self-flux โดยใช้ alumina boat ที่มีฝาปิด ใช้อัตราส่วนของสารเคมีเริ่มต้น Bi:Sr:Ca:Cu ประมาณ 2:2:1:2 โดยการเผาสารที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง ทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วนำผลึกที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพต่อไป