บทที่ 1
บทนำ

สารตัวนำยวดยิ่ง (Superconductor)[1] คือสารใดๆก็ได้ที่สามารถนำไฟฟ้าได้โดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน สามารถก่อให้เกิดสนามแม่เหล็กมหาศาลออกมา และเป็นสารที่มีแรงผลักดันสนามแม่เหล็กไฟฟ้าไม่ให้ทะลุผ่านเนื้อของมัน ดังนั้นถ้าวางแท่งแม่เหล็กไว้บนสารชนิดนี้ แท่งแม่เหล็กจะถูกผลักดันให้ลอยได้โดยไม่สัมผัสกับผิวสาร เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "ปรากฏการณ์ไมสเนอร์ (meissner effect)" ดังรูป 1.1 (ก) ซึ่งสารชนิดนี้อาจนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ทางด้านไฟฟ้าและอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิคส์มากมาย เช่น ใช้ทำอุปกรณ์ทางคอมพิวเตอร์ อุปกรณ์เร่งอณุภาคทางนิวเคลียร์ อุปกรณ์ที่ใช้ในทางการแพทย์ซึ่งใช้สมบัติทางแม่เหล็กในการตรวจรักษา (magnetic resonance imagine) เป็นต้น โดยจะทำให้อุปกรณ์ดังกล่าวมีขีดความสามารถในการทำงานเหนือกว่าอุปกรณ์ที่มีอยู่ในปัจจุบันอย่างมากทีเดียว

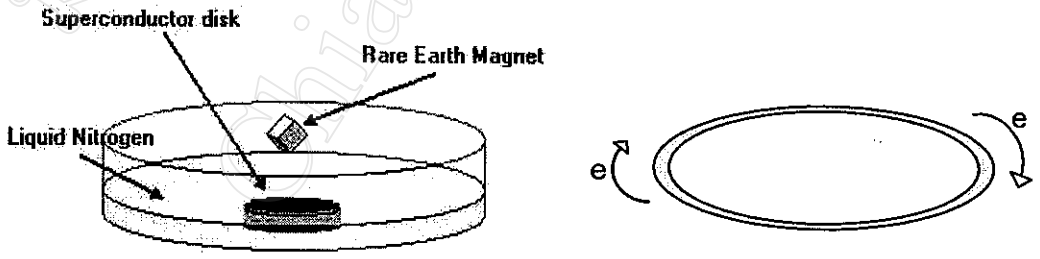
ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1986 นักวิทยาศาสตร์ ได้ค้นพบตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิวิกฤตสูงประเภทออกไซด์ ซึ่งจัดเป็นสารเซรามิกส์ระดับก้าวหน้า ผลของการค้นพบนี้เป็นแรงจูงใจทำให้นักวิทยาศาสตร์ทุ่มเทความสนใจ ทำการวิจัยเพื่อสังเคราะห์ สารเซรามิกส์ระดับก้าวหน้าประเภทนี้เพิ่มขึ้นเป็นลำดับ สารตัวนำยวดยิ่งประเภทออกไซด์ที่มีค่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature; T_c) สูงที่สุดที่พบจนถึงปัจจุบันมีสองระบบคือ Bi-Ca-Sr-Cu และ Tl-Ca-Ba-Cu ซึ่งมีค่า T_c เท่ากับ 115 K และ 125 K ตามลำดับ[1,7] แต่เนื่องจาก Tl มีพิษค่อนข้างแรง ถ้าหายใจเอาไอของ Tl เข้าไปจะเกิดอันตรายได้ ปริมาณไอ Tl ที่อนุโลมให้มีได้มากที่สุดในอากาศเพียง 0.1 mg/m^3 อาการเป็นพิษของ Tl ที่เห็นเด่นชัด คือ ผมร่วง สายตาเสื่อม ความจำเสื่อม ในกรณีที่ Tl เข้าสู่ร่างกายมากเกินไป จะเกิดอาการพิษเฉียบพลันและอาจถึงตายได้ สำหรับ Bi มีอันตรายเช่นกันแต่ไม่เฉียบพลัน และสามารถควบคุมได้ง่ายกว่า ดังนั้นนักวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งที่จะศึกษาเพื่อปรับปรุงสารประกอบออกไซด์ กลุ่มที่มีบิสมัทอยู่ด้วย ให้มีสมบัติการนำยวดยิ่งที่อุณหภูมิสูงขึ้น และด้วยเหตุผลเดียวกันผู้วิจัยจึงเลือกทำการศึกษาและวิจัยสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Ca-Sr-Cu ซึ่งการเตรียมจะใช้ผงของสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้แล้วบดผสมลงไปล่อให้เกิด High T_c phase อีกที

จากรายงานของนักวิจัย พบว่าสารประกอบออกไซด์ระบบ Bi-Ca-Sr-Cu เป็น multi phase[7] ทำให้สารประกอบออกไซด์ดังกล่าวมีสมบัติเป็นตัวนำยวดยิ่งที่อุณหภูมิวิกฤตต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับของระบบ Tl-Ca-Ba-Cu การเติมธาตุอื่นๆ เช่น ตะกั่ว ขณะที่ทำการ

สังเคราะห์ตัวนำยวดยิ่งนี้พบว่าเพิ่มความเป็น single phase มากขึ้น ซึ่งจะเป็นแนวทางไปสู่วิธีการปรับปรุงค่า T_c ของตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Ca-Sr-Cu ให้สูงขึ้นได้ อนึ่งการสังเคราะห์สารตัวนำยวดยิ่งประเภทออกไซด์ที่พบในวารสารส่วนมาก สังเคราะห์โดยวิธีผสมแห้ง โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction) ซึ่งทำได้สะดวกและรวดเร็ว คือทำการบด ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือ คาร์บอเนตของธาตุที่ต้องการจะใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ตัวนำยวดยิ่งเข้าด้วยกันด้วยอัตราส่วนที่เหมาะสม จนกระทั่งออกไซด์ต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปอัดเม็ด แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 800 – 900 °C ในบรรยากาศของออกซิเจน อย่างไรก็ตาวิธีนี้มีข้อเสียคือ การผสมเป็นเนื้อเดียวกันของของผสมโดยการบดย่อมเป็นไปได้ยาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งองค์ประกอบที่มีปริมาณน้อย นอกจากนี้ยังอาจได้รับสารปนเปื้อนจากอุปกรณ์ที่ใช้บดอีกด้วย กล่าวคือ สารปนเปื้อนจะมีผลต่อปฏิกิริยา hydrolysis โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้สารเริ่มต้นที่มีสมบัติทำให้ค่าพีเอชสูงขึ้น วิธีเตรียมเป็นสารละลายแล้วระเหยแห้ง(evaporation to dryness) อาจใช้สำหรับแก้ปัญหาดังกล่าวได้

1.1 ประวัติของสารตัวนำยวดยิ่ง[1,2]

ปรากฏการณ์ การนำไฟฟ้ายวดยิ่ง ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ ค.ศ. 1911 โดยนักฟิสิกส์ชาวฮอลแลนด์ชื่อ ไฮก์ คาเมอร์ลิงห์ ออนเนส (Heike Kamerlingh Onnes)[1,2] เมื่อลดอุณหภูมิของปรอทลงต่ำกว่า 4.2 K ปรอทจะสามารถนำไฟฟ้าได้โดยปราศจากความต้านทาน และอุณหภูมิที่สารเข้าสู่สภาวะนี้เรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature; T_c) ต่อมามีผู้ค้นพบปรากฏการณ์เช่นนี้ในสารประกอบอื่นๆอีกมากมาย ดังแสดงในตาราง 1.1



ก ข

รูป 1.1 ปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ (ก) และ การเกิดกระแสไหลวนตลอดเวลา (ข)

ตาราง 1.1 ประวัติการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งและอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature)

ปี ค.ศ. ที่ค้นพบ	คณะที่ค้นพบ	ระบบสารตัวนำยวดยิ่ง และรายละเอียดที่ค้นพบ	อุณหภูมิวิกฤต (K)
1973	Testardi และคณะ[3]	ค้นพบโลหะผสม (Alloys) ของ Nb_3Ge มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งได้แต่อุณหภูมิไม่สูง มีการนำไปใช้ประโยชน์น้อยมาก เนื่องจากต้องใช้ฮีเลียมเหลวซึ่งมีราคาแพงเป็นสารให้ความเย็น	23
1983	Muller และ Bednorz[4]	พบว่าสารพวกเซรามิกส์หรือโลหะออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งได้ และได้ศึกษาและทดลองเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งจากออกไซด์ของโลหะหลายชนิดผสมกัน	-
1985	Muller และ Bednorz[4]	ค้นพบสารประกอบออกไซด์ของโลหะ แบเรียม-แลนทานัม-ทองแดง-ออกซิเจน (Ba-La-Cu-O) มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่ง และได้ตีพิมพ์เผยแพร่	23
1987	Paul C.W. Chu และคณะ[5]	ทำการทดลองศึกษาสารประกอบ แบเรียม-แลนทานัม-ทองแดง-ออกซิเจน (Ba-La-Cu-O) ภายใต้ความดันสูงประมาณ 10,000 – 12,000 บรรยากาศ พบว่าสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้มีอุณหภูมิวิกฤตสูงขึ้น	52
1987	Paul C.W. Chu และคณะ[5]	ทดลองแทนที่อะตอมของแบเรียมด้วยอะตอมของสทรอนเซียม (Sr) พบว่าสารประกอบของแลนทานัม-สทรอนเซียม-ทองแดง-ออกซิเจน (La-Sr-Cu-O) มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งที่มีอุณหภูมิวิกฤตสูงขึ้นกว่าสารประกอบของแบเรียม-ทองแดง-ออกซิเจน (Ba-La-Cu-O)	54
1987	Maw-Kuen Wu และคณะ[6]	ทำการทดลองแทนที่แลนทานัมด้วยอิตเทียม (Y) พบว่าสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้มีอุณหภูมิวิกฤตสูงขึ้นมากจนสมารถใช้ไนโตรเจนเหลว (จุดเดือด 77 K) เป็นสารให้ความเย็นแทนฮีเลียมเหลว	98

ตาราง 1.1 ประวัติการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งและอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ต่อ

ปี ค.ศ. ที่ค้นพบ	คณะที่ค้นพบ	ระบบสารตัวนำยวดยิ่ง และรายละเอียดที่ค้นพบ	อุณหภูมิวิกฤต (K)
1988	Hirochi Maeda และคณะ[7]	ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งที่เป็นสารประกอบของออกไซด์ของ บิสมัท-แคลเซียม-สทรอนเซียม-ทองแดง-ออกซิเจน (Bi-Ca-Sr-Cu-O) ซึ่งเตรียมโดยปฏิกิริยาของแข็ง (solid reaction) โดยเผาที่อุณหภูมิ 800-882 ^{o}C จากนั้นปล่อยให้เย็นลงอย่างช้าๆ สารที่เตรียมได้มีลักษณะเป็น multi phase	105
1989	Zhang และคณะ[8]	ได้ทำการเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งบิสมัท-แคลเซียม-สทรอนเซียม-ทองแดง-ออกซิเจน (Bi-Ca-Sr-Cu-O) อัตราส่วน 1:1:1:2 และ 2:1:2:2 โดยวิธีตกตะกอนร่วม(coprecipitation method) ซึ่งใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวตกตะกอน (precipitant) เผาตะกอนที่ 800 ^{o}C นาน 5 ชั่วโมง และเผาเม็ดที่ 880 ^{o}C สารประกอบที่เตรียมได้มีอุณหภูมิวิกฤตสูงกว่าการเตรียมโดยปฏิกิริยาของแข็ง	84 (สำหรับอัตราส่วน 1:1:1:2) 82 (สำหรับอัตราส่วน 2:1:2:2)
1989	S.M.Green และคณะ[9]	เตรียมสารตัวนำยวดยิ่งระบบบิสมัทโดยทดลองแทนที่บิสมัทด้วยตะกั่วอัตราส่วนต่างกัน พบว่าที่อัตราส่วนตะกั่วเป็น 0.35 จะให้อุณหภูมิวิกฤตสูงที่สุด	110
1989	A.K.Sarkar และคณะ[10]	เตรียมสารตัวนำยวดยิ่งระบบบิสมัทโดยทดลองแทนที่บิสมัทด้วยตะกั่วอัตราส่วนต่างกัน พบว่าที่อัตราส่วนตะกั่วเป็น 0.2 และ 0.4 จะให้อุณหภูมิวิกฤตสูงที่สุด	107
1990	M. Shiloh และคณะ[11]	พบว่าการปล่อยให้สารเย็นตัวลงอย่างช้าๆจะทำเพิ่มความเสถียรของ High phase ได้	-

ตาราง 1.1 ประวัติการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งและอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ต่อ

ปี ค.ศ. ที่ค้นพบ	คณะที่ค้นพบ	ระบบสารตัวนำยวดยิ่ง และรายละเอียดที่ค้นพบ	อุณหภูมิวิกฤต (K)
1990	N.P. Bansal และคณะ[12]	เตรียมสาร $Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_2O_X$ โดยวิธี rapid quenching of the melt	107.2
1990	P.K. Ummat และคณะ[13]	เตรียมสาร $Bi_2Ca_1Sr_2Cu_2O_X$ ให้เป็น thin film โดยวิธี chemical diffusion	80
1990	Q. Dual และคณะ[14]	เตรียมสาร $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Ca_2Sr_2Cu_3O_X$ โดยวิธี rapid heating and cooling in ballistic compressor แบบ thin film และแบบเม็ด	89 (แบบ thin film) 102 (แบบเม็ด)
1990	G. Balestino[15]	เตรียมสาร $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Ca_2Sr_2Cu_3O_X$ โดยวิธี liquid phase epitaxy	69-80
1990	J.M. Zhang และคณะ[16]	เตรียมสาร $Bi_2Ca_1Sr_2Cu_2O_X$ โดยวิธี NH_3-Ar mixture	74
1993	Y. K. Sun และคณะ[17]	เตรียมสาร Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O ได้วัฏภาคที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยวิธี modified citrate	110
1994	M. Xu และคณะ[18]	ศึกษาการสลายตัวของสารตัวนำยวดยิ่งระบบ $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	-
1995	H. Zhang และ คณะ[19]	ศึกษาการสลายตัวของสารตัวนำยวดยิ่งอัตราส่วน $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Ca_2Sr_2Cu_3O_X$	-
1997	S. Bernik และคณะ[20]	ศึกษาผลของสัดส่วนของ Bi:Pb ในตัวอย่างที่มีอัตราส่วนโดยโมล (Bi:Ca:Sr:Cu) เป็น 2:2:2:3	110
1997	P. A. Miles และคณะ[21]	ศึกษาลักษณะผลึกเชิงเดี่ยวของ Bi-2212 ด้วย Diffuse features in neutron diffraction	-
1997	G. D. Gu และคณะ[22]	เตรียมสารตัวนำยวดยิ่งอัตราส่วน Bi-Ca-Sr-Cu โดยวิธี Floating zone method	-
1998	Y. Hu และคณะ[83]	ศึกษาการก่อโครงสร้างของ $Bio_{1.5}$-PbO-CuO ณ สภาวะกลาส (glass state)	-
1999	V. A. Maroni และคณะ[24]	ศึกษาผลของ Ag ใน Bi-2223 ด้วย scanning electron microdcope	-

ปัจจุบันได้มีการค้นพบว่าสารประกอบอินทรีย์บางชนิดมีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งด้วย[25]หลายกลุ่มได้ทำการศึกษาสารตัวนำยวดยิ่งชนิดนี้เพิ่มขึ้น ส่วนสารตัวนำยวดยิ่งประเภทออกไซด์จะมุ่งความสนใจในการเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งให้มีลักษณะเป็นผลึกเชิงเดี่ยวหรือเตรียมให้ได้ลักษณะรูปร่างที่เหมาะสมต่อการใช้งาน เช่นการเตรียมสารให้มีลักษณะเป็นแท่ง เป็นเส้นลวด เป็นแผ่นบางๆ ฯลฯ หรือศึกษาสมบัติทางกายภาพ การนำไฟฟ้า ศึกษาโครงสร้างและศึกษาผลของการให้ความร้อนที่ต่อการรวมตัวกันขึ้นเป็นโครงสร้างผลึกและอุณหภูมิวิกฤตรวมทั้งการศึกษาวิธีการนำสารตัวนำยวดยิ่งไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆเพิ่มขึ้น

1.2 สมบัติของสารตัวนำยวดยิ่ง

เมื่อทำให้สารตัวนำยวดยิ่งเย็นตัวลง จนเข้าสู่สภาวะนำยวดยิ่งแล้วจะมีการเปลี่ยนแปลงต่างๆเกิดขึ้นดังนี้

1.2.1 ความต้านทานไฟฟ้า (Resistance)[1]

ความต้านทานไฟฟ้าจะลดลงเรื่อยๆเมื่ออุณหภูมิลดลงจนเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิวิกฤตและจะยังคงเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้

1.2.2 ความจุความร้อนจำเพาะ (Specific Heat Capacity)[3]

ความจุความร้อนจำเพาะของสารตัวนำยวดยิ่งที่อุณหภูมิปกติจะมีค่ามาก เมื่อค่อยๆลดอุณหภูมิของสารลง ความจุความร้อนจำเพาะของสารจะค่อยๆลดลงเช่นกัน แต่เมื่อถึงอุณหภูมิวิกฤตความจุความร้อนจำเพาะของสารจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

1.2.3 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กตริก (Thermoelectric effect)[3]

ในสารตัวนำยวดยิ่ง Thermopower ($E / \Delta T$) จะเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิวิกฤตและยังคงเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ เมื่อ ΔT และ E คือ อุณหภูมิเกรเดียนและสนามไฟฟ้าตามลำดับ

1.2.4 สภาพการนำความร้อน (Thermal Conductivity)[3]

สารตัวนำยวดยิ่งที่อุณหภูมิวิกฤตอิเล็กตรอนจะจับคู่กันเป็นคู่คูเปอร์ (cooper pairs) เกิดโฟนอน (phonon) ขึ้น การนำความร้อนจะถูกส่งผ่านโดยโฟนอน ดังนั้นการนำความร้อนที่อุณหภูมิวิกฤตจึงมีค่าสูงขึ้น แต่การนำความร้อนของโฟนอนมีจำกัดเนื่องจากเกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอน-โฟนอน เมื่อเวลาผ่านไปการนำความร้อนจะลดลง

1.2.5 ปรากฏการณ์ไมสเนอร์ [1]

เมื่อวางสารตัวนำยวดยิ่งในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ณ อุณหภูมิเท่ากับหรือต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต ตัวนำยวดยิ่งจะผลักเส้นแรงแม่เหล็กไฟฟ้าออกจากตัวเองจนหมด ดังนั้นถ้า

วางก้อนแม่เหล็กลงบนสารตัวนำยวดยิ่งที่อยู่ในสภาวะการนำยวดยิ่งจะเห็นว่าแม่เหล็กลอยได้ ปรากฏการนี้ เรียกว่า ปรากฏการไมสเนอร์ (meissner effect) ดังรูป 1.1 (ก)

1.2.6 การเกิดกระแสไหลวนตลอดเวลา

เมื่อวางสารตัวนำยวดยิ่งรูปวงแหวนในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต จะเกิดกระแสไหลวนในวงแหวนเพื่อสร้างสนามแม่เหล็กต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ซึ่งกระแสนี้จะไหลวนอยู่ตลอดเวลาแม้ว่าจะเอาสนามแม่เหล็กภายนอกออกไปก็ตามดังรูป 1.1 (ข)

1.3 การจำแนกสารตัวนำยวดยิ่ง

สารตัวนำยวดยิ่งแบ่งออกเป็น 2 ชนิดด้วยคือ สารตัวนำยวดยิ่งประเภทที่ 1 และสารตัวนำยวดยิ่งระเภทที่ 2

1. **สารตัวนำยวดยิ่งประเภท 1** (Type I Superconductors) **คือ** ธาตุที่มีความบริสุทธิสูงเช่น เช่น Al, Bi, Pb, La, Hg, Nb, Y ฯลฯ

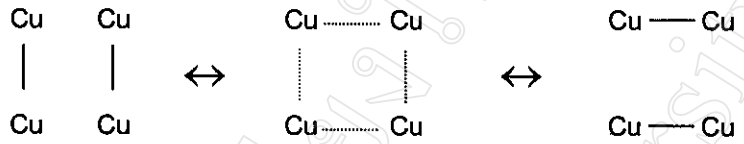
2. **สารตัวนำยวดยิ่งประเภท 2** (Type II Superconductors) **คือ** พวกอัลลอยด์ (Alloys) และสารประกอบออกไซด์ของโลหะเช่น $SrTiO_{3-X}$, Bi/Sr/Ca/CuO, $YBa_2Cu_3O_7$, Tl/Ba/Ca/Cu/O ฯลฯ

ปัจจุบันมีการค้นพบว่าสารประกอบอินทรีย์บางชนิดมีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งได้ เช่น Perylene, KCP, TCNQ, TTF, TMTSF, BEDT-TTF, $M(dmit)_2$, DMET, MDT-TTF, BEDO-TTF, BEDS-TTF, และ Fullerenes (A_XC_{60})[25] เป็นต้น

1.4 ทฤษฎีที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าของสารตัวนำยวดยิ่ง

ทฤษฎี BCS[26] ปี ค.ศ. 1957 Bardeen, Cooper และ Schreiffer ได้เสนอทฤษฎี BCS ว่า ที่อุณหภูมิปกติความต้านทานไฟฟ้าจะเกิดขึ้นเนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกและการสั่นของโครงสร้างตาข่ายเป็นตัวขัดขวางการไหลของกระแสอิเล็กตรอน แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิที่สารเข้าสู่สภาวะนำยวดยิ่งการสั่นของโครงสร้างตาข่ายจะลดลงผลึกมีความเป็นระเบียบมากขึ้นอิเล็กตรอนจะจับคู่กันเป็นคู่ (Cooper pairs) เคลื่อนที่อย่างเป็นระเบียบผ่านโครงสร้างตาข่ายโดยไม่มีการชนกันจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานและไม่มีความต้านทานเกิดขึ้น แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นปรากฏการณ์นี้จะไม่เกิดขึ้นและทฤษฎีนี้ไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆที่เกิดขึ้นในสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงได้

ทฤษฎี Resonating Valence Bond[27] อิเล็กตรอนเดี่ยวของทองแดงสามารถเกิด resonance ไปมาระหว่างกันได้โดยผ่านอะตอมของออกซิเจนดังรูป 1.2 เหมือนกับในกรณีของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนในเบนซีน ที่ว่าพันธะเดี่ยวและพันธะคู่สามารถเกิด resonance ไปมาได้



รูป 1.2 การเกิด Resonance ระหว่างอะตอมทองแดง ในสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูง

ทฤษฎี Exciton[28] กล่าวถึง การเคลื่อนที่แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างทองแดงและออกซิเจนเกิดขึ้นอย่างง่ายดาย ดังนั้น โฮลจากอะตอมหนึ่งสามารถก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าของโมเลกุลได้ และเป็นผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างคู่อิเล็กตรอนแทนที่จะเป็นการเปลี่ยนแปลงของผลึกแลตทิซ

การทะลุทะลวงของโจเซฟสัน (Tunneling and Josephson Effect)[27] ในปี ค.ศ. 1960 เกียเอเวอร์ (Giaever) ค้นพบ ปรากฏการณ์ทะลุทะลวงของอิเล็กตรอนจากโลหะธรรมดาไปยังตัวนำยวดยิ่ง ซึ่งกันด้วยฉนวนหนาประมาณ 50 อังสตรอม ซึ่งยืนยันว่ามีช่องว่างพลังงานในตัวนำยวดยิ่งจริง ในปี ค.ศ. 1962 โจเซฟสัน (Josephson) ค้นพบว่า มีอิเล็กตรอนทะลุทะลวงแผ่นฉนวน (เช่น SiO) ที่กั้นระหว่างตัวนำยวดยิ่ง โดยไม่มีแรงเคลื่อนไฟฟ้าภายในเซลล์และปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นจะแปรตามสนามแม่เหล็ก และยังพบว่าอิเล็กตรอนทะลุทะลวงเป็นคู่ๆ

1.5 การเตรียมสารตัวนำยวดยิ่ง

การเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิวิกฤตสูง สามารถเตรียมได้หลายวิธีด้วยกัน แต่ก็ยังมีความคล้ายคลึงกันอยู่บ้างคือ เมื่อได้ผงของสารผสมตั้งต้นแล้วจะนำมาเผาผง (calcine) อัดเป็นเม็ด หรือ เป็นแท่ง แล้วนำไปเผาอีกทีที่อุณหภูมิและสภาวะต่างๆกันตามความเหมาะสม วิธีเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งแบบต่างๆเป็นดังตาราง 1.2

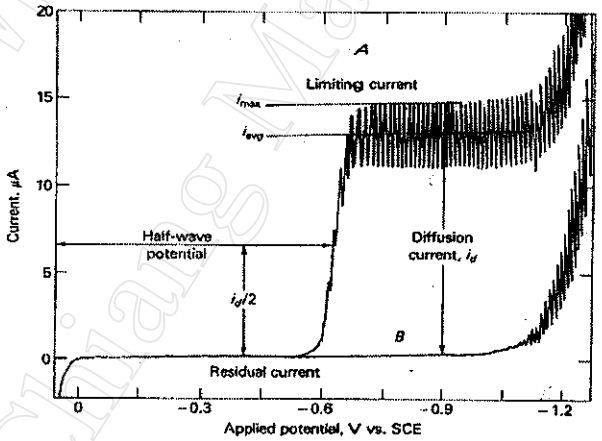
ตาราง 1.2 การเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งวิธีต่างๆ

วิธีเตรียม	รายละเอียด
ปฏิกิริยาของแข็ง[7,19] (solid reaction)	ผสมผงของสารที่เป็นองค์ประกอบเข้าด้วยกันแล้วบดให้ละเอียด นำไปเผาผง, อัดเม็ด และ เผาเม็ด ด้วยเงื่อนไขต่างๆ กันตามความเหมาะสมตามลำดับ
ตกตะกอนร่วม[29] (Coprecipitation)	เตรียมสารที่เป็นองค์ประกอบให้อยู่ในรูปของสารละลาย แล้วนำมาผสมกันตามอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ เติมสารที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะในสารละลายผสมแล้วเกิดเป็นตะกอนได้ ซึ่งจำเป็นต้องมีการควบคุมสภาวะต่างๆเพื่อให้เหมาะสมต่อการตกตะกอน เช่น pH, ชนิดของสารตกตะกอน จากนั้นกรองแยกเอาตะกอนออก ล้างตะกอน และนำตะกอนที่ได้ไปเผาตามกระบวนเผาสาร
Evaporation to dryness[30]	เตรียมสารที่เป็นองค์ประกอบให้อยู่ในรูปของสารละลายในเตรท แล้วนำมาผสมกันตามอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ นำไประเหยแห้ง เผาผง, อัดเม็ด และเผาเม็ด ด้วยเงื่อนไขต่างๆกัน ตามความเหมาะสมตามลำดับ
Melt Quenching[31]	ผสมสารที่เป็นองค์ประกอบตามอัตราส่วนต่างๆเข้าด้วยกัน แล้วนำไปหลอมที่อุณหภูมิและเวลาตามต้องการ จากนั้นเทสารที่หลอมอยู่ลงในแม่พิมพ์แล้วอัดความดันอย่างรวดเร็วเพื่อให้ได้ความหนาตามต้องการ
Chelation[32]	เตรียมสารที่เป็นองค์ประกอบให้อยู่ในรูปของสารละลาย แล้วเติม chelating agent เช่น กรดออกซาลิก กรดซิตริก เอทิลีนไดเอมีน ฯลฯ ลงไป ควบคุมสภาวะต่างๆเพื่อให้เหมาะสมต่อการตกตะกอน เช่น pH เมื่อไอออนของโลหะทำปฏิกิริยากับ chelating agent จะได้ตะกอนเกิดขึ้น จากนั้นระเหยตัวทำละลายออกไป นำผงตะกอนที่ได้ไปเผาตามกระบวนเผาสาร
วิธีโพแทสเซียมคลอไรด์[33] ฟลักซ์ (KCl flux)	นำผงผสมของสารตัวอย่างมาผสมกับโพแทสเซียมคลอไรด์ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง > 900 °C แล้วลดอุณหภูมิลงจนถึงจุดหลอมเหลวของโพแทสเซียมคลอไรด์ ผลึกสารตัวนำยวดยิ่งที่ได้แยกออกโดยการใช้น้ำละลายเอาโพแทสเซียมคลอไรด์ออกไป
Floating Zone[22]	นำผงสารผสมมาอัดให้เป็นแท่งความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางตามต้องการ จากนั้นนำแท่งสารไปเผาในบรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1273 – 1473 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในขั้นตอนการปลูกผลึกนี้จะใช้ผลึกของสารที่ต้องการวางไว้ตรงปลายด้านบนของแท่งสารแล้วใช้ Double-ellipsoidal infrared เป็นตัวให้ความร้อนโดยทั้งคู่ให้กำลัง 1.5 W เงื่อนไขการปลูกผลึกนี้จะเลื่อนในอัตราส่วน 1.3-3.0 มม.ต่อชั่วโมง ซึ่งการปลูกผลึกวิธีนี้สามารถกำหนดเฟสของสารได้
วิธีซอลเจล (sol-gel)[34]	เตรียมสารละลายอะซิเตรตของโลหะที่ต้องการ ผสมกันและทำการกวนสารให้เกิดซอล จากนั้นทำการปรับ pH ให้เหมาะสมกับการเกิดเจล แล้วนำไปทำให้แห้ง ผงสารที่ได้นำเข้ากระบวนการเผาตามสภาวะที่เหมาะสม

1.6 เทคนิคการวิเคราะห์สารตัวนำยวดยิ่ง

1.6.1 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว บิสมัท และทองแดงด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี[35]

โวลแทมเมทรี (Voltammetry) และ/หรือ โพลาโรกราฟี (polarography) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์สารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และรีดักชัน (reduction) ได้ที่ผิวของขั้วไฟฟ้างานในอิเล็กโทรไลซิสเซลล์ (electrolysis cell) ขั้วไฟฟ้าทำงานอาจจะทำจาก ปรอท แพทตินัม และ/หรือ คาร์บอน ที่มีขนาดเล็กมากและมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า 1 ตารางมิลลิเมตร ถึง 2-3 ตารางมิลลิเมตร เพื่อให้เกิดโพลาไรซ์ (polarization) ที่ขั้วไฟฟ้าได้ดี กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กโทรไลซิสที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยทั่วๆไปจะอยู่ในระดับไมโครแอมป์ลงไปจนถึงระดับพิโครแอมป์ ขึ้นกับความเข้มข้นของสารที่จะวิเคราะห์ การให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าขนาดเล็กเช่นขั้วปรอทหยด โดยการปรับเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าไปเรื่อยๆ ซึ่งอาจปรับศักย์ไฟฟ้าไปในทางลบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรือ ปรับศักย์ไฟฟ้าไปในทางบวกเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นก็วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทำงานได้โพลาโรแกรมลักษณะดังรูป 1.3



รูป 1.3 โพลาโรแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปเทียบกับ SCE (reference electrode)[35]

กระแสตกค้าง (Residual current) กระแสที่เกิดจากสิ่งเจือปนอื่นๆ เมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไป กระแสเหล่านี้จะเกิดในช่วงแรก การเกิดกระแสตกค้างเกิดได้ 2 สาเหตุ คือ

ก. สิ่งเจือปนในสารละลายตัวอย่างไปเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทำงานเมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไป สิ่งเจือปนเหล่านี้เช่น ออกซิเจน และ ไอออนของโลหะที่ไม่ต้องการ

ข. ชาร์จิงเคอร์เรนท์ (Charging Current) เกิดจากเมื่อปรอทถูกทำให้มีประจุเนื่องจากการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปมากกว่า –0.4 โวลต์ ผิวหน้าของปรอทมีประจุหนาแน่นมาก เมื่อปรอทหลุดหรือหยดลงไปจึงเปรียบเสมือนว่าไอออนเคลื่อนที่ จึงเกิดกระแสขึ้น

กระแสจำกัด (Limiting current) กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่สูงสุดของไอออนของสารตัวอย่างแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยอัตรเร็วคงที่ ไม่ว่าจะให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปสูงเท่าใดก็ตาม ซึ่งก็คือกระแสการแพร่สูงสุดนั่นเอง

กระแสการแพร่ (Diffusion current, i_d) คือกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่ของไอออนของสารตัวอย่างแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า กระแสการแพร่หาได้จากผลต่างของกระแสจำกัดและกระแสตกค้าง หรือหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการ 1.1

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \qquad (1.1)$$

เมื่อ i_d = กระแสการแพร่

n = ปริมาณไฟฟ้าเป็นฟาราเดย์

D = สัมประสทธิ์การแพร่กระจาย (cm^2/s)

m = น้ำหนักปรอทที่หยดจากปลายแท่งแคปิลลารีใน 1 หน่วยเวลา (mg/s)

t = เวลาที่ปรอทหยดจากแคปิลลารี 1 หยด

C = ความเข้มข้นของไอออนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (mM)

สมการโพลาโรกราฟิก เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้า (E_{apply}) กับ ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ($E_{1/2}$) และ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ดังสมการ 1.2

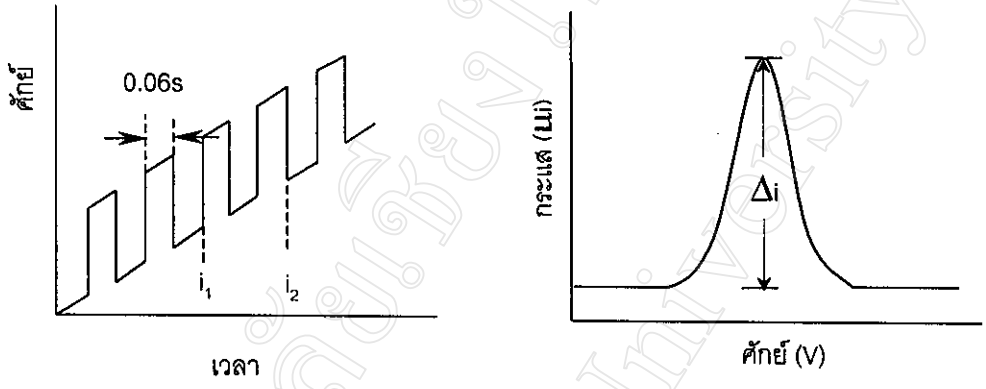
$$E_{apply} = E_{1/2} - (0.0592/n)\log(i/i_d-i) \qquad (1.2)$$

จากสมการโพลาโรกราฟิก จะเห็นว่าเป็นสมการเส้นตรง (y = c + bx) ถ้าพล็อตกราฟระหว่าง E_{apply} กับ $\log(i/i_d-i)$ จะได้ความชันเท่ากับ –0.0592/n และสามารถหาค่า $E_{1/2}$ ได้จากจุดตัดแกน X หรือ $E_{1/2}$ จะมีค่าเท่ากับ E_{apply} เมื่อ $\log(i/i_d-i)$ เท่ากับศูนย์นั่นเอง

1.6.1.1 ดิฟเฟอร์เรนเชียลพัล์ส (Differential pulse)

ดิฟเฟอร์เฟอร์เรนเชียลพัล์สเป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยการประยุกต์ใส่พัล์สที่มีความสูงคงที่เข้าไปร่วมกับการให้ศักย์ไฟฟ้าแบบเส้นตรง (linear scan) ที่ขั้วปรอทหยด โดยจะประยุกต์ใส่พัล์สเข้าไปนานประมาณ 50-60 ms ก่อนปรอทหยดด้วยความสูงของพัล์สคงที่

ประมาณ 20-100 mV จากนั้นจะวัดผลต่างของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากสองช่วงคือ **ช่วงแรก** (i_1) จะวัดกระแสที่เวลาประมาณ 17-20 ms ก่อนจะประยุกต์ใส่พัลส์เข้าไป และ**ช่วงที่สอง** (i_2) จะวัดที่เวลาประมาณ 17-20 ms ก่อนปรอทหยด ดังรูป 1.4 (ก) แล้วหาค่าผลต่างของกระแสทั้งสอง ($\Delta i = i_2 - i_1$) และพล็อตกราฟระหว่าง Δi (แกน y) กับศักย์ไฟฟ้า (แกน X) จะได้โพลาโรแกรมดังรูป 1.4 (ข)



ก. ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ข. ดิฟเฟอเรนเชียลโพลาโรแกรม

รูป 1.4 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (ก) และดิฟเฟอเรนเชียลโพลาโรแกรม (ข)

การเพิ่มขนาดของพัลส์จะทำให้การวิเคราะห์มี sensitivity สูงขึ้นแต่ความสามารถในการแยกของพีกของสารตัวอย่างที่สนใจจะวิเคราะห์หลายตัวที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นใกล้เคียงกันลดลง นั่นคืออาจมีการซ้อนทับกันของพีกของสารที่สนใจจะวิเคราะห์ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นใกล้เคียงกัน การวิเคราะห์เชิงปริมาณทำได้โดยวิธีการเติมสารมาตรฐาน โดยความสูงของพีกจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของสารที่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

1.6.1.2 **สทริปปิงโวลแทมเมทรี** (Stripping voltammetry)

สทริปปิงโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่สนใจจะวิเคราะห์ขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทำงานก่อน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน จากนั้นก็จะประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าแบบเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีขั้วกลับกับตอนเริ่มต้น เพื่อให้สารที่สนใจที่จะวิเคราะห์ ที่เกาะอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าเปลือยหลุด (strip) ออกมาแล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการแพร่ออกมาของไอออนจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ในที่นี้คือ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง ได้โวลแทมโมแกรมดังรูป 1.5 ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง เป็น –390 mV, -90 mV และ +25 mV ตามลำดับ เมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมอะซิเตทความเข้มข้น 1 โมลาร์ พีเอช 4.6 เป็นอิเล็กโทรไลท์ช่วย

หลักการของสทริปปิงมีสามขั้นตอนคือ

ก. **ขั้นตอนดิโพสิท** (Deposit step) คือ การนำไอออนของสารที่จะวิเคราะห์ ในงานวิจัยนี้คือ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง เกิดปฏิกิริยารีดักชันเข้าไปเกาะติดไว้ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยค่อยๆให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในทางลบเรื่อยๆตั้งแต่ +200 mV ถึง –850 mV ปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนของตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดงในสารละลาย เวลาในการดิโพสิทจะขึ้นกับอัตราการคนสารละลาย ความหนืดของสารละลายและตัวแปรอื่นๆ ซึ่งจะไม่มีการวัดกระแสไฟฟ้าในขั้นตอนนี้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทำงานอันเนื่องมาจากไอออนของตะกั่ว บิสมัท และทองแดงในสารละลายแพร่เข้าไปเกิดปฏิกริยารีดักชันเป็นดังนี้

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Pb_{(s)} \quad E^0 = -0.13\ V$$

$$Bi^{3+}_{(aq)} + 3e \rightarrow Bi_{(s)} \quad E^0 = +0.20\ V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(s)} \quad E^0 = +0.34\ V$$

ข. **ขันตอนการหยุดพัก** (Rest and/or Quiescent step) เป็นช่วงที่หยุดคนสารละลายเพื่อให้สารละลายนิ่งและพร้อมที่จะทำการเปลี่ยไอออนของสารที่จะวิเคราะห์ออกมาจากขั้วไฟฟ้าทำงาน

ค. **ขั้นตอนการเปลี่ยหลุดออก** (Stripping step) คือการทำให้ไอออนของสารที่จะวิเคราะห์ที่เกาะอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้าทำงาน ในงานวิจัยนี้คือ ตะกั่ว บิสมัท และทองแดง ให้หลุดกลับเข้าไปในสารละลายอีกครั้ง โดยค่อยๆให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในทางบวกเรื่อยๆตั้งแต่ –850 mV ถึง +200 mV เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตะกั่ว บิสมัท และทองแดง แล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้นเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปตลอดเวลา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทำงานอันเนื่องมาจากไอออนของตะกั่ว บิสมัท และทองแดงสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดเป็นไอออนและแพร่กับเข้าไปในสารละลายเป็นดังนี้

$$Pb_{(s)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e$$

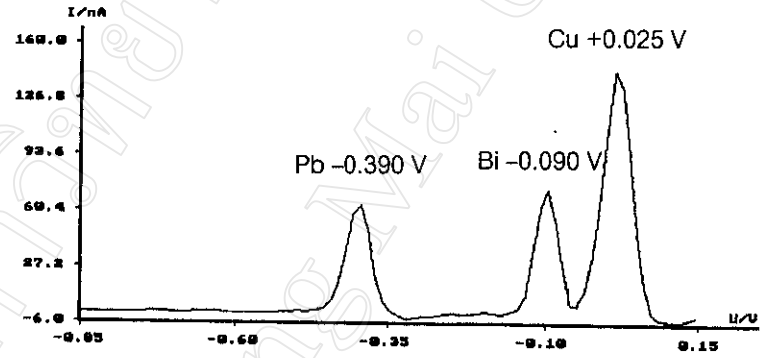
$$Bi_{(s)} \rightarrow Bi^{3+}_{(aq)} + 3e$$

$$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e$$

สทริปปิงโวลแทมเมทรีแบ่งได้เป็นสองแบบคือ

ก. **แอโนดิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี** (Anodic Stripping Voltammetry) คือการประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าลบเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ไอออนของสารที่จะวิเคราะห์จะแพร่เข้าไปเกาะที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน จากนั้นประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าบวกเข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอออนของสารที่จะวิเคราะห์และหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าละลายกลับเข้าไปในสารละลาย แล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้นจากการแพร่หลุดออกมา

ข. **คาโทดิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี** (Cathodic Stripping Voltammetry) คือการประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าบวกเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไอออนของสารที่จะวิเคราะห์จะแพร่เข้าไปเกาะที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน จากนั้นประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าลบเข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของสารที่จะวิเคราะห์และหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าละลายกลับเข้าไปในสารละลาย แล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้นจากการแพร่หลุดออกมา



รูป 1.5 สทริปปิงโวลแทมโมแกรม ของ ตะกั่ว บิสมัท และทองแดง

1.6.2 **การวิเคราะห์ปริมาณตะกั่ว แคลเซียม สทรอนเซียม และ ทองแดงในสารตัวนำยวดยิ่งโดยเทคนิค อะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโทรโฟโทเมทรี** (Atomic absorption spectrophotometry)[35,36,37]

อะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโทรโฟโทเมทรี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารที่เกี่ยวข้องกับการวัดการดูดกลืนแสงโดยอะตอมอิสระในแหล่งผลิตอะตอม ซึ่งอยู่ที่สภาวะพื้น คลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนเป็นคลื่นที่มีความยาวเฉพาะธาตุหนึ่งๆ

ส่วนประกอบสำคัญของอะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโทรโฟโทมิเตอร์

ก. หลอดฮอลโลคาโทด (Hollow cathode lamp)

ข้างในบรรจุแก๊สเฉื่อย เช่น Ne, He, Ar นอกจากนั้นเป็นโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะต่อขั้วคาโทดเข้ากับแหล่งกำเนิดไฟฟ้า

ข. โมโนโครมาเตอร์ (Monochromator)

เป็นส่วนประกอบหนึ่งของระบบแสง (optical system) ซึ่งจะเป็นตัวป้องกันแสงรบกวนต่างๆ โมโนโครมาเตอร์จะเป็นตัวทำให้แสงที่ผ่านตัวมันออกไปมีค่าความยาวคลื่นเท่ากับความยาวคลื่นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ดูดกลืนได้

ค. เครื่องตรวจวัด (Detector)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าการดูดกลืนแสง หรือ เปอร์เซ็นต์การผ่านของแสง ซึ่งเครื่องตรวจวัดจะยังไม่สามารถอ่านค่าออกมาได้โดยตรง จะต้องผ่านเข้าไปในส่วนขยายสัญญาณและระบบบันทึกสัญญาณก่อนแล้วจึงรายงานค่าออกมา

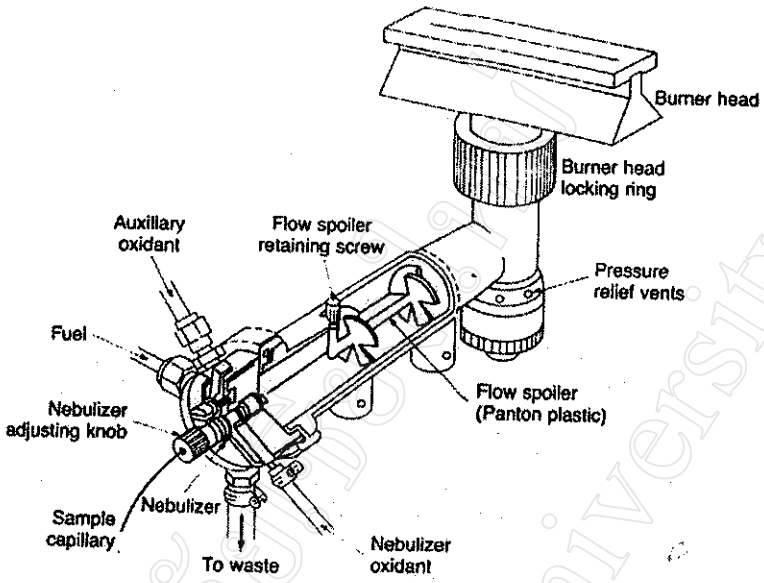
อะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโทรโฟโทมิเตอร์มีขบวนการผลิตอะตอมอิสระได้ 2 แบบ

1. การผลิตอะตอมโดยใช้ความร้อนจากเปลวไฟ
2. การผลิตอะตอมโดยไม่ใช้ความร้อนจากเปลวไฟ เช่น ใช้ความร้อนจากไฟฟ้าแทน

ขั้นตอนต่างๆของการเกิดอะตอมอิสระในเปลวไฟประกอบด้วย 6 ขั้นตอนดังนี้

1. การอัดสารละลายเป็นละอองเล็กๆ แบบแอโรซอล
2. การรวมตัวกันของแอโรซอลจนมีขนาดใหญ่ขึ้นกลายเป็นหยดและทิ้งออกไป
3. การผสมของแอโรซอลกับเชื้อเพลิงและออกซิไดเซอร์
4. การกำจัดตัวทำละลายออกไปจากสารตัวอย่าง
5. การกลายเป็นไอ
6. การสลายตัวของสารประกอบ

ในขั้นแรกสารละลายจะถูกดูดเข้าไปโดยพรีนูมาติกเนบูไลเซอร์ (pneumatic nebulizer) แล้วฉีดออกไปละอองเล็กๆที่เรียกว่า แอโรซอล ก่อนจะผสมกับ ออกซิไดซ์เซอร์และเชื้อเพลิง ก่อนจะเผาไหม้และเกิดเป็นอะตอมที่เบอร์เนอร์ (Burner) โดยหลักการทำงานของเนบูไลเซอร์ (nebulizer) เป็นดังนี้



รูป 1.6 เบอร์เนอร์ และ พรีนูมาติกเนบูไลเซอร์[35]

อากาศ หรือออกซิไดเซอร์จะไหลผ่านเนบูไลเซอร์ไปออกตรงปลายซึ่งเป็นช่องเล็กๆ ทำให้ความดันลดลงเป็นผลให้สารละลายถูกดูดขึ้นไปด้วยอัตราเร็ว 1-4 มิลลิลิตรต่อวินาที เมื่อสารละลายถูกดูดเข้าไปในเนบูไลเซอร์จะกระแทกกับอากาศ สารละลายกระจายแตกออกเป็นละอองเล็กๆมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1-100 ไมโครเมตร แอโรซอลจะเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในห้องสเปรย์ (spray chamber) ด้วยความเร็วสูง และจะไปชนกับลูกแก้วกลมขนาดเล็กที่อยู่ในห้องสเปรย์ทำให้หยดสารที่มีขนาดใหญ่แตกเป็นละอองขนาดเล็กลงผสมกับออกซิไดเซอร์และแก๊สเชื้อเพลิง ละอองสารที่มีขนาดใหญ่จะถูกระบายทิ้ง จากนั้นแอโรซอลที่ผสมกับออกซิไดเซอร์และแก๊สเชื้อเพลิงจะไหลผ่านเข้าไปในเปลวไฟ ความร้อนจากเปลวไฟจะกำจัดตัวทำละลายออกไป ทำให้สารที่จะวิเคราะห์อยู่ในสภาวะแห้งและเป็นแก๊ส ซึ่งจะสลายตัวเป็นอะตอมอิสระพร้อมที่จะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสม และปล่อยแสงที่เหลือออกมา จากนั้นหาผลต่างของความเข้มของแสงก่อนและหลังดูดกลืน อาศัยความสัมพันธ์ตามกฎของเบียร์ก็จะสามารถคำนวณหาปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการได้ เบอร์เนอร์ และ พรีนูมาติกเนบูไลเซอร์ แสดงดังรูป 1.6

1.6.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวนำยวดยิ่ง โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X – Ray diffraction spectrophotometry)[35, 38]

ในศึกษาโครงสร้างผลึก ตำแหน่งพีคที่ปรากฏที่มุมต่างๆสามารถนำไปคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) แต่ละระนาบในโครงสร้างผลึกและดัชนีมิลเลอร์ (miller index) ซึ่งจากข้อมูลเหล่านี้สามารถนำมาอธิบายโครงสร้างของผลึกได้

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวนำยวดยิ่งนี้ ใช้วิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยนำสารที่ผ่านกระบวนการเผาเม็ด (sinter) มาบดให้เป็นผงละเอียดและอบให้แห้งแล้วนำไปฉายรังสีเอกซ์ที่เกิดจากเป้าทองแดง ซึ่งให้ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์ = 1.542 A° เมื่อฉายรังสีนี้ที่มุมต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 10 – 60 องศา จะมีพีกการเลี้ยวเบน (diffraction peaks) เกิดที่มุมต่าง ๆ กัน จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากพีกการเลี้ยวเบนไปวิเคราะห์หาระยะห่างระหว่างระนาบและแลตทิสพารามิเตอร์ (lattice parameters) และสามารถอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างของสาร การนำรูปแบบการเลี้ยวเบนไปคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบจากสมการของ Bragge ดังนี้

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

เมื่อ n = จำนวนเต็มเรียงลำดับของการสะท้อน (ordering number of reflection)

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากเป้าทองแดง

θ = มุมการเลี้ยวเบน (diffraction angle)

เมื่อสารมีโครงสร้างเป็นแบบเตตราโกนอล (tetragonal) จะได้ความสัมพันธ์ของระยะห่างระหว่างระนาบและแลตทิสพารามิเตอร์ a, b, และ c ดังนี้

$$1 / d^2_{hkl} = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$$

เมื่อสารมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก (orthorhombic) จะได้ความสัมพันธ์ของระยะห่างระหว่างระนาบและแลตทิสพารามิเตอร์ a, b, และ c ดังนี้

$$1 / d^2_{hkl} = h^2 / a^2 + k^2 / b^2 + l^2 / c^2$$

โครงสร้างของสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้อาจเป็นเตตราโกนอล หรือ ออร์โทรอมบิกก็ได้

1.6.4 วิเคราะห์คุณภาพของสารตัวนำยวดยิ่ง โดยวิธีอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี(Infrared spectrophotometry)[35,37]

อินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สก็ได้ ข้อมูลที่ได้จะเกี่ยวกับการเกิดการสั่น (vibration) ของโมเลกุล การบอกตำแหน่งของพีกของ IR สเปกตรัม นิยมบอกเป็นความยาวคลื่นในหน่วยจำนวนคลื่น (wave number ; ν) อินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีจำนวนคลื่นอยู่ในช่วงประมาณ 12,800 ถึง 10 cm^{-1} อินฟราเรดสเปกตรัมแบ่งออกเป็น 3 ช่วงคือ

1. **ช่วงใกล้อินฟราเรด** (near IR region) เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พีกการดูดกลืนที่ได้ค่อนข้างต่ำ (weak) ส่วนใหญ่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอะโรมาติก (aromatic compounds) หรือพวกที่มีหมู่อะโรมาติกมาเกาะ

2. **ช่วงกลางอินฟราเรด** (middle IR region) แบ่งออกได้เป็น

2.1 group–frequency region เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง 4,000 – 1,300 cm^{-1} สเปกตรัมที่ได้ส่วนใหญ่เกิดจากหมู่ฟังก์ชัน แต่ไม่ให้ข้อมูลโครงสร้างที่สมบูรณ์

2.2 finger print region เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง 1,300 – 650 cm^{-1} สเปกตรัมที่ได้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ การวิเคราะห์สเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก จำเป็นต้องเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

3. **ช่วงไกลอินฟราเรด** (far IR region) สเปกตรัมช่วงนี้มักจะเกิดการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดจากการหมุนของโมเลกุล ไม่ค่อยจะได้ใช้ในการวิเคราะห์

1.6.4.1 กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด

เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนแสง IR โมเลกุลจะถูกกระตุ้น (excite) เป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าอยู่ที่สภาวะพื้น โมเลกุลของสารจะเกิดการสั่น (vibration) หรือเกิดการหมุน (rotation) เท่านั้น การดูดกลืนแสง IR ของโมเลกุลนั้นไม่ใช่ว่าโมเลกุลของสารทุกชนิดจะดูดกลืนแสง IR ได้ แต่จะต้องมีลักษณะเฉพาะและสภาวะที่เหมาะสมด้วยคือ

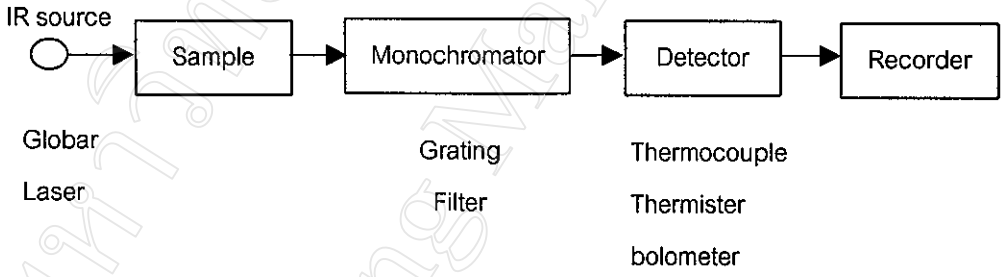
1. รังสีหรือแสงจะต้องมีพลังงานเหมาะสมพอดีที่จะทำให้เกิดการทรานซิชัน
2. จะต้องเกิดการควบคู่ (coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้นๆแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์คู่ขั้ว

เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแสงแล้วไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์คู่ขั้ว แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR เช่น โมเลกุลที่เป็น Symmetric bond (H_2, Cl_2, O_2, N_2) และพวก symmetric alkene (C=C) หรือ symmetric alkyne (C ≡ C) เป็นต้น แต่ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์คู่ขั้วแสดงว่าสารนั้นเป็น IR active ถือว่ามีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์คู่ขั้วมากจะได้พีกการดูดกลืนแสง IR สูง เช่น สารที่มีกลุ่ม C=O แต่ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยก็จะได้พีกการดูดกลืนแสง IR ต่ำ เช่น สารที่มีกลุ่ม -C=N-

1.6.4.2 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรด สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรด สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ มี 5 ส่วนที่สำคัญ คือ

1. ต้นกำเนิดแสงอินฟราเรด (IR Source) เช่น globar และ Laser
2. เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (sample cell) เช่น KBr disk และ nujol
3. โมโนโครเมเตอร์ (monochromator) เช่น แกรตติง ฟิลเตอร์ และปริซึม
4. เครื่องตรวจวัดแสงอินฟราเรด (IR detector) thermocouple และ thermister
5. เครื่องบันทึกสเปกตรัม (recorder หรือ readout devices)



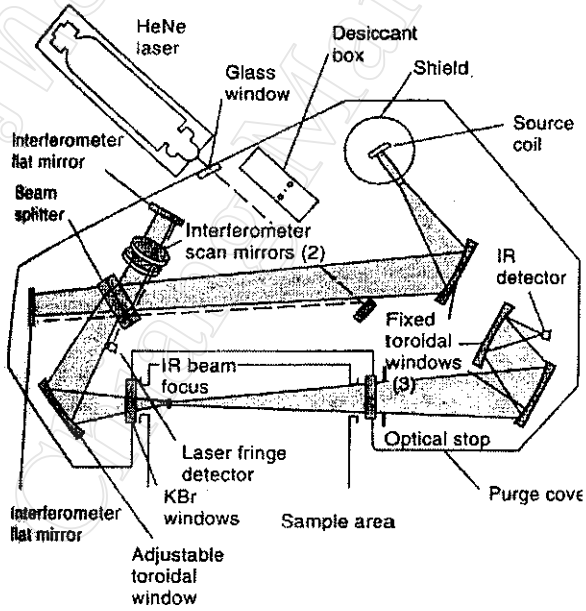
รูป 1.7 Block diagram ของเครื่องอินฟราเรด สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

1.6.5 เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT – IR)[35, 37]

ฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Spectrophotometer) เป็นเครื่องมือทางสเปกโทรโฟโทเมทรี ที่ใช้วิธีการวัดความเข้มของแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆกันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลา เรียกว่า time-domain spectrophotometry จากนั้น time-domain spectrum จะถูกเปลี่ยนเป็น frequency–domain spectrum ด้วย fourier transform จากการใช้ดิจิตัลคอมพิวเตอร์ สิ่งที่ทั้งสองสเปกตรัมต่างกันจริงๆก็คือ frequency–domain spectrum เป็นสเปกตรัมที่ได้จาก

การวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆกันทีละครั้งในช่วงระยะเวลาอันหนึ่ง แต่ fourier transform spectrum ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆกันพร้อมกันทั้งหมด ดังนั้น fourier transform จึงช่วยทำให้การวิเคราะห์รวดเร็วยิ่งขึ้น การแยก (resolution) ก็จะดีขึ้นด้วย หรือเป็นการทำให้ signal–to–noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา

ข้อดีของการใช้เทคนิค fourier transform คือ ช่วยให้การวิเคราะห์ของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดา เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ (sequentially) แต่ FT–IR วัดที่ความถี่ต่างๆอย่างต่อเนื่อง (simultaneously) เรียกว่า Fellgetts advantage สามารถใช้ circular entrance aperture แทน entrance slit ได้ ทำให้ได้กำลังแสงสูงขึ้นและยังช่วยให้การแยกและความถูกต้องดีขึ้น ประการสุดท้าย FT–IR ยังช่วยให้การวิเคราะห์ง่ายและสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงาน ข้อเสียคือ FT–IR เป็นเครื่องที่มีราคาแพงและต้องเสียค่าทะนุบำรุงสูง เครื่อง FT-IR ควรจะต้องอยู่ในห้องที่มีการควบคุมความชื้นตลอดเวลา ลักษณะของ single beam fourier transform infrared spectrophotometer ดังแสดงในรูป 1.8



รูป 1.8 single beam fourier transform infrared spectrophotometer[35,37]

1.7 วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาสารประกอบระบบ Bi-Ca-Sr-Cu โดยใช้วิธีเตรียมดังข้อ 2.3 และหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียม ตลอดจนอิทธิพลของการเติมธาตุ ตะกั่ว เข้าในสารประกอบระบบ Bi-Ca-Sr-Cu ซึ่งอาจส่งผลทำให้อุณหภูมิวิกฤตสูงขึ้น และเพื่อศึกษาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวนำยวดยิ่ง และเพื่อศึกษาการนำไฟฟ้ายวดยิ่งของสารตัวนำยวดยิ่งระบบบิสมัท

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Chiang Mai University