

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือที่ใช้ในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ แบ่งเป็น เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร, เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

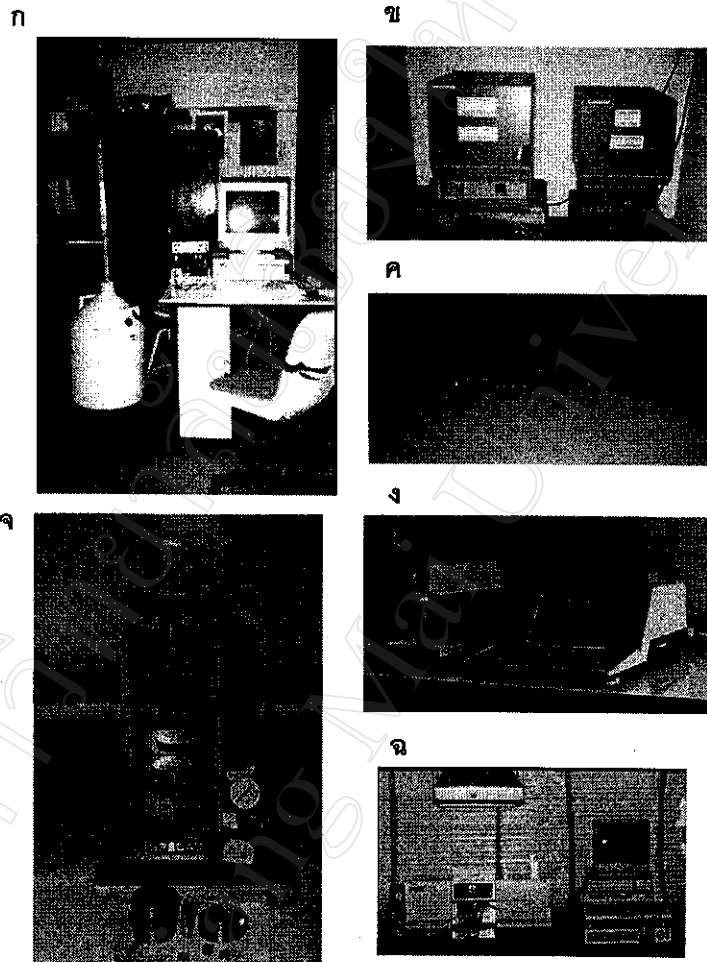
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมสาร

1. อุปกรณ์เครื่องแก้วต่างๆ
2. Hot plate
3. ตู้อบสาร
4. เครื่องชั่งสารละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
5. เครื่องอัดเม็ดสาร
6. เต้าเผาสาร Carbolite

2.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการวิเคราะห์สารตัวนำยวดยิ่ง

1. อุปกรณ์เครื่องแก้วต่างๆ
2. ชุดอุปกรณ์ทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์และอุปกรณ์วัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤตแบบ four-point probe
3. Cryostat
4. เครื่องอะตอมมิคซ์แอบซอร์พชันสเปกโทรกราฟรุ่น 2380 ของบริษัท Perkin Elmer
5. เครื่อง Voltammeter Metrohm 693 และ 694 VA processor
6. เครื่อง FT-IR 510 ของบริษัท Nicolet
7. เครื่อง X-ray diffraction spectrograph

แสดงดังรูป 2.1



รูป 2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ

- ก. ชุดอุปกรณ์วัดอุณหภูมิวิกฤต
- ข. เต้าเผาสาร
- ค. Cryostat
- ง. เครื่องโวลแทมมิเตอร์
- จ. เครื่องอัดเม็ดสาร
- ฉ. เครื่องอะตอมมิคส์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

2.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทำวิทยานิพนธ์นี้มีรายละเอียดดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 รายละเอียดของสารเคมีต่างๆ

ชื่อสารเคมี	สูตรโมเลกุล	มวลโมเลกุล	บริษัท	% ความบริสุทธิ์
Bismuth oxide	Bi_2O_3	465.96	Aldrich	99.99
Calcium carbonate	CaCO_3	100.09	Fluka	>99.0
Strontium carbonate	SrCO_3	147.63	BDH	99.0
Cupric oxide	CuO	79.55	Baker	99.8
Lead (II) Nitrate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	223.19	Fluka	>99.0
Concentrate nitric acid	HNO_3	63.0	Merck	-
Acetic acid	CH_3COOH	60.05	Merck	-
Potassium nitrate	KNO_3	101.10	Fluka	>99
Sodium acetate	CH_3COONa	81.99	Merck	99.99
Potassium bromide	KBr	119.00	-	-
Lead nitrate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1000 ppm	Merck	AAS. std.
Calcium nitrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1000 ppm	Merck	AAS. std.
Strontium nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1000 ppm	Merck	AAS. std.
Copper nitrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1000 ppm	Merck	AAS. std.
Nitrogen (เหลว)	N	-	-	-

* สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 1,000 ส่วนใน 1,000,000 ส่วน (1000 ppm)

AAS.std คือ ความบริสุทธิ์เกรดวิเคราะห์ด้วยอะตอมมิกซ์แอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมทรี

2.3 การเตรียมสารตัวนำวัดยิ่งโดยวิธีระเหยแห้ง (Evaporation to dryness) ระบบ บิสมาท์

1. นำ Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , และ CuO ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือมากกว่า แล้วชั่งน้ำหนัก และละลายในกรดไนตริกเข้มข้น ปริมาณพอเหมาะ เพื่อให้ได้ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เก็บไว้เป็น stock solution (รายละเอียดดูที่ภาคผนวก ก ข้อ ก1.)

2. บีบเปิดสารละลาย stock ที่เป็นองค์ประกอบแต่ละชนิดตามในข้อ (1) มาอัตราส่วน ดังตาราง 2.2

ตาราง 2.2 อัตราส่วนต่างๆของสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Pb-Ca-Sr-Cu

ตัวอย่างที่	อัตราส่วน Bi : Pb : Ca : Sr : Cu	
	อัตราส่วนโดยโมล	ปริมาตรที่ใช้ จากสารละลาย 1 โมลาร์ (ml)
1	2.0 : 0.0 : 2.0 : 2.0 : 3.0	20.00 : 0.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
2	1.9 : 0.1 : 2.0 : 2.0 : 3.0	19.00 : 1.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
3	1.8 : 0.2 : 2.0 : 2.0 : 3.0	18.00 : 2.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
4	1.7 : 0.3 : 2.0 : 2.0 : 3.0	17.00 : 3.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
5	1.6 : 0.4 : 2.0 : 2.0 : 3.0	16.00 : 4.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
6	1.5 : 0.5 : 2.0 : 2.0 : 3.0	15.00 : 5.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
7	1.4 : 0.6 : 2.0 : 2.0 : 3.0	14.00 : 6.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
8	1.3 : 0.7 : 2.0 : 2.0 : 3.0	13.00 : 7.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
9	1.2 : 0.8 : 2.0 : 2.0 : 3.0	12.00 : 8.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
10	1.0 : 1.0 : 2.0 : 2.0 : 3.0	10.00 : 10.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
11	0.8 : 1.2 : 2.0 : 2.0 : 3.0	8.00 : 12.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
12	0.6 : 1.4 : 2.0 : 2.0 : 3.0	6.00 : 14.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
13	0.4 : 1.6 : 2.0 : 2.0 : 3.0	4.00 : 16.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00
14	0.2 : 1.8 : 2.0 : 2.0 : 3.0	2.00 : 18.00 : 20.00 : 20.00 : 30.00

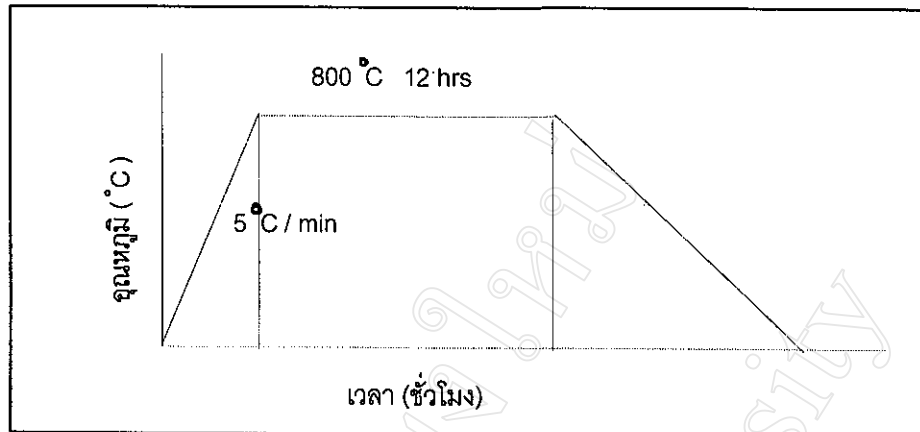
2.3.1 การระเหยแห้ง

นำสารละลายผสมตามอัตราส่วนต่างๆ ดังตาราง 2.2 มา ใส่ลงใน beaker ขนาด 250 ml. นำไประเหยตัวทำละลายออกด้วย hot plate (ทำในตู้ควีน) ที่อุณหภูมิ 80-100°C จนสารละลายแห้ง ซึ่งจะได้ตะกอนสีฟ้าจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้นมากกว่า 250°C เพื่อไล่ NO₂ และ N₂O ซึ่งมีสีน้ำตาลออกไปให้หมด จะได้สารสีดำ ปล่อยให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง นำสารที่ได้ไปบดให้ละเอียด (บดนานประมาณ 2-3 ชั่วโมง)

2.3.2 กระบวนการ Heat treatment

2.3.2.1 การเผาผงสาร (Calcine)

1. นำสารที่บดละเอียดแล้วบรรจุในครุซีเบลเซรามิกซีไปเข้าเตาเผา แล้วเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5°C ต่อนาที จนถึง 800°C ปล่อยให้อุณหภูมิกคงที่ประมาณ 12 ชั่วโมง แล้วค่อยๆ ลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้องดังรูป 2.2

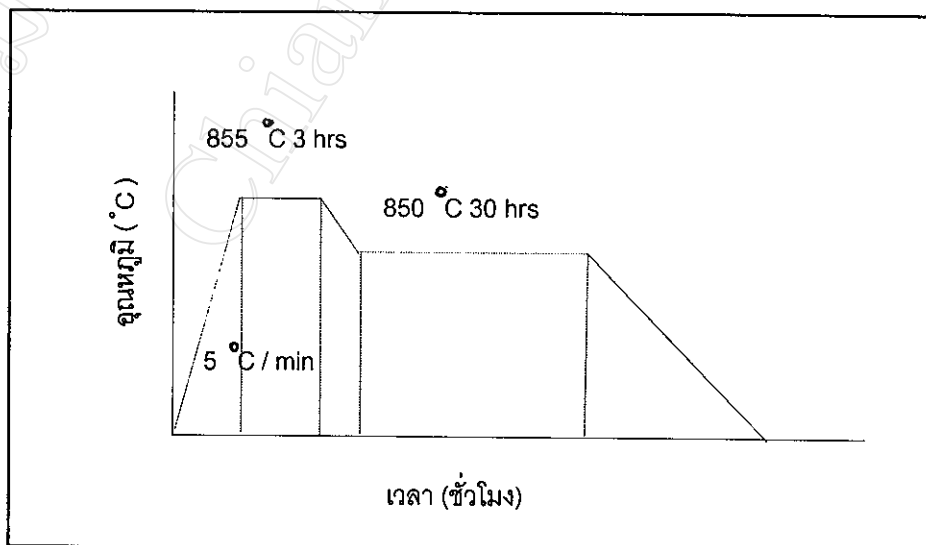


รูป 2.2 กราฟแสดงการเผาผงสาร (calcine)

2. นำสารที่เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องมาเติมผงของสารตัวนำวดยิ่งปริมาณเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวล่อผลึกในขั้นตอนเผาเม็ด (ประมาณเท่าหัวไม้ขีดไฟ) แล้วบดผสมกันให้ละเอียดอีกครั้ง (บดนานประมาณ 2-3 ชั่วโมง) แล้วนำไปบรรจุแม่พิมพ์ขึ้นรูป และอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดความดัน โดยให้ความดัน 10 ตันต่อตารางเซนติเมตร

2.3.2.2 การเผาเม็ดสาร (Sinter)

นำเม็ดสารที่ได้ในข้อ 2 ไปเผาอีกครั้ง โดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5°C ต่อนาที จนถึงที่อุณหภูมิ 855°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงเป็น 850°C คงไว้ที่อุณหภูมินี้นาน 30 ชั่วโมงหรือมากกว่า ดังรูป 2.3



รูป 2.3 กราฟแสดงการเผาเม็ดสาร (sinter)

2.4 การศึกษาสมบัติเฉพาะของสารตัวนำยิ่งยวด

2.4.1 การทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ (Meissner effect)

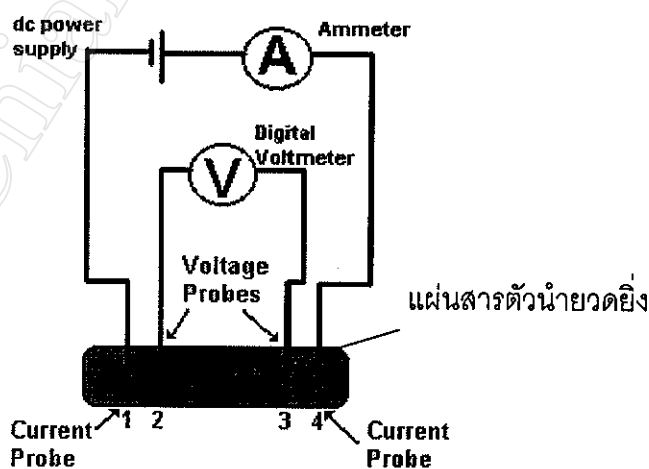
จุ่มเม็ดสารตัวอย่างที่เตรียมได้ลงในไนโตรเจนเหลวประมาณ 5 นาที เพื่อให้เม็ดสารมีอุณหภูมิลดต่ำลงประมาณจุดเดือดของไนโตรเจนเหลว นำเม็ดสารออกมา จากนั้นวางก้อนแม่เหล็กขนาดเล็กๆ ลงบนเม็ดสารตัวอย่าง หากแม่เหล็กลอยเหนือเม็ดสารตัวอย่างแสดงว่า สารตัวอย่างเม็ดนั้นเป็นสารตัวนำยิ่งยวด ผลการทดสอบแสดงดังตาราง 3.1

2.4.2 การวัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤตของสารตัวนำยิ่งยวดที่เตรียมได้โดยวิธี Four-point probe

การหาอุณหภูมิวิกฤตของสารตัวนำยิ่งยวด ทำโดยวัดความต้านทานของสารในช่วงอุณหภูมิ 79 – 300 °K โดยวิธี Four-point probe ดังนี้

1. นำเม็ดสารที่ผ่านการทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์แล้ว มาตัดเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้าบางๆ ชัดด้วยกระดาษทรายจนผิวเรียบ แล้วนำลวดทองแดงที่ชัดผิวออกแล้วจำนวน 4 เส้น มาเชื่อมติดกับแผ่นสาร 4 จุดด้วยซิลเวอร์เพสต์ ดังรูป 2.4 ที่งไว้ให้แล้ว ใช้โอห์มมิเตอร์วัดความต้านทานของลวดทองแดงที่ต่อทั้ง 4 เส้น ซึ่งจะต้องมีความต้านทานอย่างมากไม่ควรเกิน 0.5 มิลลิโอห์ม ผลการวัดแสดงในตาราง 3.1

2. นำสารที่ติดลวดทองแดงได้แล้วมาติดกับ Cryostat (รูป 2.1 ค) จากนั้นนำไปต่อเข้ากับชุดอุปกรณ์วัดอุณหภูมิวิกฤต (รูป 2.1 ก) โดยต่อไฟฟ้ากระแสตรงเข้ากับขาค้านนอกทั้งสองขา ส่วนด้านในวัดแรงดันตกคร่อม เมื่อผ่านกระแสเข้าไปในแผ่นสารดังรูป 2.4



รูป 2.4 Four-point probe

2.5 การวิเคราะห์ห้องเครื่องของสารตัวนำวัดยิ่งที่เตรียมขึ้น

2.5.1 การเตรียม stock solution ของสารละลายตัวอย่าง

ซึ่งผงสารตัวอย่างตัวนำวัดยิ่งที่อบจนแห้งแล้ว 0.1000 กรัม ด้วยเครื่องชั่งละเอียดตคนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ลงในบีกเกอร์ 250 ml เติมน้ำปราศจากไอออน 10.00 ml นำไปให้ความร้อนด้วย hot plate จากนั้นค่อยๆหยดกรดไนตริกเข้มข้นลงไปจนผงของสารตัวอย่างละลายหมด ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วปรับปริมาตรเป็น 250 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน เก็บไว้วิเคราะห์

2.5.2 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว แคลเซียม สทรอนเซียม และ ทองแดง ในสารตัวนำวัดยิ่งโดยเทคนิค อะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโทรโฟโตเมทรี

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานของแคลเซียม สทรอนเซียม และ ทองแดง ตามความเข้มข้นต่างๆจากสารละลายมาตรฐาน 1000 ppm ดังนี้

- สารละลายมาตรฐานแคลเซียมความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 ppm ในปริมาตร 50.00 ml (ปรับปริมาตรด้วยสารละลาย K^+ 1000 ppm ในกรดไนตริก 1%)

- สารละลายมาตรฐานสทรอนเซียมความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 ppm ในปริมาตร 50.00 ml (ปรับปริมาตรด้วยกรดไนตริก 1%)

- สารละลายมาตรฐานทองแดงความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 ppm ในปริมาตร 50.00 ml (ปรับปริมาตรด้วยกรดไนตริก 1%)

- สารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 ppm ในปริมาตร 50.00 ml (ปรับปริมาตรด้วยกรดไนตริก 1%)

2. เจือจาง Stock solution ของสารตัวอย่างและปรับปริมาตรเป็น 50.00 ml ด้วยกรดไนตริก 1% ให้ได้ความเข้มข้นอยู่ในช่วงของกราฟมาตรฐาน สำหรับแคลเซียมปรับปริมาตรเป็น 50.00 ml ด้วย สารละลาย K^+ 1000 ppm ในกรดไนตริก 1%

3. นำสารตัวอย่างในข้อ (2) ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ผลการวิเคราะห์แสดงดังตาราง 3.5

2.5.3 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง ในสารตัวนำวัดยิ่งโดยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี^{39, 40}

การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง ในสารตัวนำวัดยิ่งโดยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรีจะใช้โหมดของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (Differential pulse anodic stripping voltammetry ; DPASV) ซึ่งมีรายละเอียดเงื่อนไขของเครื่องมือ และการวิเคราะห์ดังนี้

รายละเอียดเงื่อนไข (condition) ของเครื่อง

Operation sequence

Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
DOS > M		Soln.name 1.0 M NaOAc	V.Add 1.00 ml
SMPL > M		V.Fraction 0.100 ml	V.Total 10.0 ml
PURGE			
STIR	180.0	Rot. Speed 2000 / min	
(ADD			
PURGE			
STIR	30.0	Rot. Speed 2000 / min	
0PURGE			
(REP			
EGMENT		SegDPASV	
REP)2			
Add > M		Soln. Name Std.Metals	V. add 0.100 ml
ADD)3			
END			

SEGMENT

SegDPASV

Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
HMDE		Drop size 8	
OPMODE		U. ampl 20 mV	t. meas 10.0 ms
		t. Step 0.20 s	t. pulse 160.0 ms
STIR	5.0	Rot. Speed 2000 /min	
MEAS	40.0	U. meas -1400 mV	
OSTIR	5.0		
SWEEP	17.4	U.start -850 mV	U.step 12 mV
		U. End 150 mV	Sweep rate 60 mV/s
OMEAN			
END			

1. ปิเปตสารตัวอย่างในข้อ 2.5.1 แต่ละอัตราส่วนมา 5.00 ml ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml แล้วปรับปริมาตรเป็น 50 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตท 1.0 โมลาร์ pH 4.6 จำนวน 100 ml (สารละลายไฮเดียมอะซิเตท 1.0 โมลาร์ จำนวน 44.90 ml + สารละลายกรดอะซิติก 1.0 โมลาร์ จำนวน 55.10 ml)
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานผสมของตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง ความเข้มข้นอย่างละ 10 ppm จำนวน 100 ml (ปิเปตสารละลายมาตรฐาน 1000 ppm ของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง มาอย่างละ 1.00 ml ใส่รวมกันในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน)
4. ปิเปตสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตท 1.0 โมลาร์ pH 4.6 มา 1.00 ml ลงในโวลแทมเมตริกเซลล์ (voltammetric cell)
5. ปิเปตสารละลายตัวอย่างจากข้อ (1) 100 μ l ลงไปรวมกับสารละลายบัฟเฟอร์ อะซิเตทในข้อ (4) จากนั้นปรับปริมาตรในโวลแทมเมตริกเซลล์เป็น 10.00 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน
6. วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากไอออนเปลือยแพร่ออกมาออกมาจากขั้วไฟฟ้าทำงาน จากนั้นปิเปตสารละลายมาตรฐานผสมของ Pb, Bi และ Cu จากข้อ (3) จำนวน 100 μ l เติมลงไป ในโวลแทมเมตริกเซลล์ แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้า ทำการทดลองเช่นนี้อีก 2 ครั้ง
7. ทำการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง โดยวิธีเติมสารมาตรฐาน คือพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (แกน Y) กับ ค่าความเข้มข้นที่ของสารมาตรฐานที่เติมลงไป (แกน X) ของแต่ละตัวอย่าง จะได้กราฟเป็นเส้นตรง จุดตัดแกน X ที่ Y = 0 คือค่าความเข้มข้นจริงของโลหะแต่ละตัวในสารตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์แสดงดังตาราง 3.8

2.5.4 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตัวอย่างโดยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรเมทรี

สารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้ทุกอัตราส่วนมาวิเคราะห์ทางคุณภาพโดยฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ดังนี้

1. นำสารผงตัวอย่างและ KBr ไปอบไล่ไอน้ำออกจนแห้ง
2. บดสารตัวอย่างและ KBr ให้ละเอียดรวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้อัตราส่วนสารตัวอย่างต่อ KBr เป็น 1 : 20

3. นำผงสารที่บดได้ไปอัดเป็นแผ่นด้วยความดัน 10 ตัน นานประมาณ 1 นาที จะได้แผ่น KBr ที่มีสารตัวอย่างปนอยู่
4. นำแผ่น KBr ที่มีสารตัวอย่างปนอยู่ไปวัดด้วยเครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น 510 ของบริษัทนิกโคเลท ผลการทดลองแสดงดังตาราง 3.10

2.5.5 การศึกษาโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยวิธีนี้ ใช้วิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยนำสารที่ผ่านกระบวนการเผาเม็ดมาบดให้เป็นผงละเอียดและอบให้แห้ง แล้วนำไปฉายรังสีเอกซ์ที่เกิดจากเข้าของแดง ซึ่งให้ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์เท่ากับ 1.542 \AA ที่มุมต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 10 – 60 องศา จะมีฟีกการเลี้ยวเบนเกิดที่มุมต่าง ๆ กัน ภายใต้สภาวะดังนี้

Target	Cu ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)
Potential difference (Voltage)	20.0 Kv.
Tube current	10.0 mA.
start angle	10.00 deg.
stop angle	60.00 deg.
step angle	0.25 deg.
M. time	0.50 sec.

จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากฟีกการเลี้ยวเบนไปวิเคราะห์หาระยะห่างระหว่างระนาบและแลตทิซพารามิเตอร์ ผลการทดลองแสดงดังตาราง 3.9