

บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 วิจารณ์ผลการทดลอง

การวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมสารตัวนำวูดิงระบบบิสมาท อัตราส่วนโดยจำนวนโมลของอะตอมของโลหะ Bi : Pb : Ca : Sr : Cu เป็น $2-x : x : 2 : 2 : 3$ โดยที่ $x = 0.1$ ถึง 1.8 โดยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายในเตรท แล้วระเหยให้แห้ง จากนั้นวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวนำวูดิงที่เตรียมได้ เพื่อแสดงว่าสารที่เตรียมได้มีอัตราส่วนโมลเป็นไปตามอัตราส่วนที่ต้องการหรือไม่ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมี และศึกษาโครงสร้างของสารตัวนำวูดิงที่ให้ค่า T_c สูงสุด โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ มีรายละเอียดดังนี้

4.1.1 การเตรียมสารละลายและการระเหยแห้ง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมสารตัวนำวูดิงโดยเตรียมเป็นสารละลายในเตรท แล้วนำไประเหยไล่ตัวทำละลายออกจนแห้ง ซึ่งวิธีนี้จะช่วยให้สารตัวนำวูดิงที่เตรียมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น แต่เมื่อนำมาระเหยองค์ประกอบต่างๆในสารละลายมีค่าคงที่ของการละลายไม่เท่ากัน อาจมีผลทำให้การตกตะกอนของแต่ละองค์ประกอบเกิดขึ้นไม่พร้อมกัน สิ่งที่ได้จากตะกอนสีขาวจะแยกกับตะกอนสีฟ้า ปัญหานี้สามารถทำให้ลดลงโดยควรคนสารละลายตลอดเวลา โดยเฉพาะเวลาที่สารใกล้ถึงจุดอิ่มตัวเพื่อให้องค์ประกอบต่างๆผสมรวมกันได้ดียิ่งขึ้น

4.1.2 การเผาผง

การเผาผงเป็นการเผาสารเพื่อไล่องค์ประกอบอื่น เช่น ไนเตรทในรูปของ ไนโตรเจนไดออกไซด์ ไนโตรเจนมอนอกไซด์ และ/หรือ ไนตรัสไดออกไซด์ ตลอดจนสิ่งเจือปนต่างๆออกไป และทำให้องค์ประกอบอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ทั้งหมด รวมทั้งให้สารที่เป็นองค์ประกอบเริ่มมีการจับตัวกันบางส่วน ซึ่งในการวิจัยนี้เผาผงที่ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง ถ้าหากใช้อุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้สารจับตัวกันเป็นก้อนแข็ง นำมาบดยาก

4.1.3 การเผาเม็ด

ได้บดผงของสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมจนเป็นตัวนำยวดยิ่งแล้วจำนวนเล็กน้อยผสมลงไปในผงของสารตัวอย่างที่ได้ผ่านกระบวนการเผาผงแล้ว เพื่อใช้เป็นตัวล่อให้เกิดผลึกของวัฏภาค 2223 ซึ่งเป็นวัฏภาคผลึกของสารตัวนำยวดยิ่งที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูง (High T_c phase) ตลอดทั่วทั้งเม็ดสาร จากนั้นบดผสมจนรวมเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปอัดเม็ดที่ความดัน 10 ตัน และเผาเม็ดสารที่อุณหภูมิต่างๆที่เหมาะสม ซึ่งในการวิจัยนี้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแบ่งเป็นสองช่วงคือ ช่วงแรก $855\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 3 ชั่วโมง ช่วงที่สองคือ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 30 ชั่วโมง ช่วงแรก ใช้เพื่อให้สารที่เป็นองค์ประกอบเกิดการหลอมผสมกันก่อน ถ้าหากเผาเม็ดสารที่อุณหภูมิสูงกว่านี้สารที่ได้จะหลอมมาก รวมทั้งผลึกของสารตัวนำยวดยิ่งที่เติมลงไปเพื่อล่อให้เกิดวัฏภาคของสารตัวนำยวดยิ่งจะหลอมมากเกินไปจนโครงสร้างผลึกโดนทำลายจนหมด ไม่เหลือผลึกที่สามารถใช้เป็นตัวล่อให้เกิดวัฏภาคที่ต้องการได้ในเม็ดสารตัวอย่าง ทำให้ค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้จากสารตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมีค่าต่ำกว่าที่ควรจะได้ ช่วงที่สอง ในช่วงนี้จะใช้เวลานานกว่าช่วงแรก เพื่อให้องค์ประกอบต่างๆในสารตัวอย่างมีเวลาในการจัดเรียงตัวเกิดเป็นโครงสร้างผลึกตามลักษณะของโครงสร้างของผลึกสารตัวนำยวดยิ่งที่เติมลงไปล่อ ยิ่งใช้เวลาในช่วงนี้นานขึ้นก็จะได้ผลึกที่เป็นวัฏภาคเดียวกันคือวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงมากขึ้น แต่ในการวิจัยนี้ใช้เวลาในการเผาเม็ด 30 ชั่วโมง

4.1.4 การทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์และวัดค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารตัวนำยวดยิ่ง

การทดสอบสมบัติสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้ ประกอบด้วย การทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์และการวัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤต หากสารที่ได้แสดงปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ แสดงว่าสารนั้นเป็นสารตัวนำยวดยิ่ง จึงนำไปวัดหาอุณหภูมิวิกฤต ต่อไป

ก. การทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์

สารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้สามารถแสดงปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ได้แตกต่างกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้โดยการทดลองวางแม่เหล็กขึ้นเล็กๆ ลงบนเม็ดสารที่แช่ในไนโตรเจนเหลว หากแม่เหล็กลอยได้แสดงว่าเม็ดสารแสดงสมบัติการนำยวดยิ่งได้ จึงนำไปหาอุณหภูมิวิกฤต แต่หากแม่เหล็กไม่ลอยแสดงว่าเม็ดสารที่ได้ไม่เป็นสารตัวนำยวดยิ่งที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว หรืออาจจะไม่เป็นสารตัวนำยวดยิ่งเลย เม็ดสารที่เผาใกล้จุดหลอมเหลวมากที่สุด จะสามารถแสดงปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ได้ ส่วนเม็ดสารที่เผาที่อุณหภูมิสูงและต่ำ

เกินไป เมื่อนำมาทดสอบจะไม่แสดงปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ จากผลการทดลองในตาราง 3.1 เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ทุกตัวอย่าง (อัตราส่วนแสดงดังตาราง 3.1) ไปทดสอบปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ (วิธีการทดลองตามข้อ 2.4.1) พบว่าสารทั้ง 14 ตัวอย่าง แสดงปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ได้ แต่ในตัวอย่างที่ 12 ถึง 14 แสดงปรากฏการณ์นี้น้อยมากแทบจะสังเกตไม่เห็น แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่ง ยกเว้นสารตัวอย่างที่ 12 ถึง 14 ซึ่งจะต้องดูผลการวัดความต้านทานอีกครั้ง

ข. การวัดค่าอุณหภูมิวิกฤต

เมื่อนำสารทั้ง 14 ตัวอย่างไปวัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤต (วิธีการตามข้อ 2.4.2) พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้ส่วนใหญ่ได้ค่าอุณหภูมิวิกฤตมากกว่า 100 K ยกเว้นตัวอย่างที่ 1, 9, 10, 11 และ 12 - 14 เท่ากับ 81.3 K, 96.8 K, 88.5 K, น้อยกว่าจุดเดือดไนโตรเจน และ หาค่าอุณหภูมิวิกฤตไม่ได้ ตามลำดับ และจากผลการวัดความต้านทานที่ได้นี้พบว่าสารตัวอย่างที่ 3 ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของ Bi : Pb : Ca : Sr : Cu เป็น 1.8 : 0.2 : 2 : 2 : 3 จะให้ค่าอุณหภูมิวิกฤตสูงที่สุด (112.9 K) ซึ่งสารที่เตรียมได้ค่อนข้างเป็นวัฏภาคเดียว (single phase) คือวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูง สารตัวอย่างที่ 11 มี 2 วัฏภาค คือวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูง¹⁹ และ วัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตต่ำ¹⁹ ซึ่งสารทั้งสองวัฏภาคจะผสมกันอยู่ เมื่อนำมาวัดค่าความต้านทานเทียบกับอุณหภูมิ จึงได้กราฟที่ช่วงแรก ให้ค่า T_c onset ของวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงและในช่วงหลังเป็นค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตต่ำ ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดของไนโตรเจนเหลว ดังรูป 3.3 ทำให้สารไม่มีความต้านทานเป็นศูนย์ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการวัด (อุณหภูมิจุดเดือดไนโตรเจนเหลว) สารตัวอย่างที่ 12 - 14 แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ⁴¹ เพราะว่าเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงค่าความต้านทานที่วัดได้มีแนวโน้มสูงขึ้น และจะยังมีค่าความต้านทานมากขึ้นเมื่อใช้อัตราส่วนของตะกั่วที่เข้าไปแทนที่บิสมัทมากขึ้น ดังรูป 3.3-3.4

4.1.5 การศึกษาปริมาณตะกั่วที่เติมลงไปแทนที่บิสมัทในสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Ca-Sr-Cu อัตราส่วน 2 : 2 : 2 : 3

จากผลการทดลองใช้ตะกั่วแทนที่บิสมัทในสารตัวนำยวดยิ่ง ซึ่งใช้ผลึกของสารตัวนำยวดยิ่งก่อให้เกิดผลึกเปรียบเทียบกับเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งโดยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายแล้วระเหยแห้งและใช้ตะกั่วแทนที่บิสมัทซึ่งไม่ใช้ผลึกหล่อ (ปัญหาพิเศษในระดับ

ปริญญาตรีปี 2540) และจากผลการวิจัยของ ภัทรารักษ์ จันทรรวชาต⁴² การค้นคว้าอิสระเชิงวิทยานิพนธ์ปี 2543 ซึ่งเตรียมสารโดยวิธีซอล-เจล โดยใช้เตาเผาสารและเครื่องมือวัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤติเครื่องเดียวกันได้ผลดังตาราง 4.1 และเปรียบเทียบวิธีเตรียมและค่าอุณหภูมิวิกฤติในสารตัวนำยิ่งยวดที่พบในรายงานที่ผ่านมาและที่ได้เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ ดังตาราง 4.2

ตาราง 4.1 ผลของอัตราส่วนของ Bi : Pb ที่มีผลต่อค่า T_c ในสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Ca-Sr-Cu ที่มีอัตราส่วนโดยโมลเป็น 2223 เปรียบเทียบกับผลการทำปัญหาพิเศษของเสนีย์ในระดับปริญญาตรี 2450 ซึ่งเตรียมสารโดยวิธีระเหยแห้งและการค้นคว้าอิสระเชิงวิทยานิพนธ์ปี 2543 ของภัทรารักษ์ จันทรรวชาต⁴² ซึ่งเตรียมสารโดยวิธีซอล-เจล โดยใช้เตาเผาสารและเครื่องมือวัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤติเครื่องเดียวกัน

ตัวอย่างที่	อัตราส่วน Bi : Pb	T_c (K) ล่อผลึก	T_c (K) ไม่ล่อผลึก ปัญหาพิเศษปริญญาตรี ปี 2540 ⁴³	T_c (K) ภัทรารักษ์ เตรียมโดยวิธี ซอล- เจล ⁴²
1	2.0 : 0.0	81.3	80.4	-
2	1.8 : 0.2	112.9	80.1	107.8
3	1.7 : 0.3	103.3	-	86.4
4	1.6 : 0.4	107.2	83.9	ND
5	1.5 : 0.4	106.4	-	97.5
6	1.4 : 0.6	102.0	99.5	109.0
7	1.3 : 0.7	104.3	107.2	107.5
8	1.2 : 0.8	96.8	104.5	-

หมายเหตุ

“-” ไม่ได้ทำการทดลอง

“ND” วัดหาค่าอุณหภูมิวิกฤติไม่ได้

ตาราง 4-2 เปรียบเทียบวิธีเตรียมและค่าอุณหภูมิวิกฤตในสารตัวนำยิ่งยวดที่พบในรายงานที่ผ่านมาและที่ได้เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้

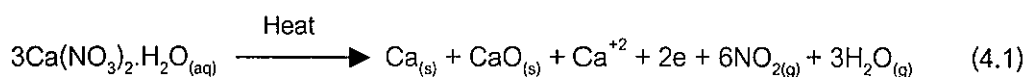
ชื่อนักวิจัย (ค.ศ.)	Bi : Pb : Ca : Sr : Cu	วิธีเตรียม	T _c (K)
C.Politis (1988) ⁽⁴⁸⁾	1 : 0 : 1 : 1 : 2	Solid reaction	85
Hirochi Maeda และคณะ (1988) ⁷	1 : 0 : 1 : 1 : 2	solid reaction	105.0
D.Shi และ คณะ(1989) ⁽⁴⁹⁾	2 : 2 : 2 : 3	solid reaction	85
Zhang และคณะ (1989) ⁸	1 : 0 : 1 : 1 : 2	coprecipitation method	84
S.M.Green และคณะ(1989) ⁹	1.65 : 0.35 : 2 : 2 : 3	rapid quenching	110
N.P. Bansal และคณะ (1990) ¹²	1.5 : 0.5 : 2 : 2 : 3	thin film	107.2
P.K. Ummat และคณะ (1990) ¹³	2 : 0 : 1 : 2 : 2	rapid heating and	80
Q. Dual และคณะ (1990) ¹⁴	1.8 : 0.2 : 2 : 2 : 3	cooling in ballistic compressor	102
G. Balestino (1990) ¹⁵	1.8 : 0.2 : 2 : 2 : 3	liquid phase epitaxy	69-80
J.M. Zhang และคณะ(1990) ¹⁶	2 : 0 : 1 : 2 : 2	NH ₃ -Ar mixture	74
สมศักดิ์ ทัดทอง (1992) ⁽¹³⁾	1.4 : 0.6 : 2 : 2 : 3	evaporation to dryness	105.0
เสนีย์ เครือเนตร (1997) ⁴³	1.7 : 0.3 : 2 : 2 : 3	evaporation to dryness	107.2
เทวิน มุลวรรณ(1992) ⁽⁵⁰⁾	2 : 2 : 2 : 3	solid reaction	90
เสนีย์ เครือเนตร (2000)	1.8 : 0.2 : 2 : 2 : 3	evaporation to dryness	112.9

จากตาราง 3.1 และ ตาราง 4.1 จะเห็นว่า ในขณะที่ปริมาณตะกั่วมากขึ้นค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่จะสูงสุด (112.9 K) ที่อัตราส่วน Bi : Pb เท่ากับ 1.8 : 0.2 ถ้าปริมาณตะกั่วมากขึ้นมากกว่า 0.8 ค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้จะลดลง เพราะปริมาณตะกั่วที่มากขึ้นแทนที่จะช่วยให้การเกิดวัฏภาคของโครงสร้างของสารตัวนำยิ่งยวดถึงอุณหภูมิวิกฤตสูงมากขึ้นกลับไปทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของสารตัวนำยิ่งยวดยิ่งลดลงและเกิดเป็นสารกึ่งตัวนำมากขึ้น ซึ่งดูได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเป็นเคลวินกับความต้านทานดังรูป 3.3-3.4 (ตัวอย่างที่ 12-14) เมื่ออุณหภูมิของสารตัวอย่างลดลงค่าความต้านทานที่วัดได้จะมีค่าเพิ่มขึ้น จากตาราง 4.1 เมื่อใช้ตะกั่วแทนที่บิสมัทในสารตัวนำยิ่งยวดและใช้ผงของสารตัวนำยิ่งยวดก่อให้เกิดผลึก ค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้มีแนวโน้มสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การเตรียมสารตัวนำยิ่งยวดโดยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายแล้วระเหยแห้งซึ่งใช้ตะกั่วแทนที่

บิส്മัทและไม่ใช้ผงของสารตัวนำยวดยิ่งล่อ (ปัญหาพิเศษในระดับปริญญาตรีปี 2540)⁴³ และจากผลการวิจัยของ ภัทรารักษ์ จันทรวรชาติ⁴² การค้นคว้าอิสระเชิงวิทยานิพนธ์ปี 2543 ซึ่งเตรียมสารโดยวิธีซอล-เจล³⁴ โดยใช้เตาเผาสารและเครื่องมือวัดความต้านทานเพื่อหาอุณหภูมิวิกฤตเครื่องเดียวกัน ทั้งนี้อาจเนื่องจากผงของสารตัวนำยวดยิ่งที่เติมลงไปช่วยล่อให้เกิดวัฏภาคของวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงมากขึ้น แต่เมื่อมีปริมาณของตะกั่วลงไปแทนที่บิส്മัทมากเกินไปทำให้มีปริมาณบิส്മัทน้อยไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดเป็นวัฏภาคของโครงสร้างที่มีวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงได้ตลอดทั่วทั้งเม็ดสารบิส്മัทก็หมดเสียก่อน กลับกันหากปริมาณตะกั่วที่มากขึ้นจะทำให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดอื่นซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำมากขึ้นนั่นเอง

4.1.6 การวิเคราะห์ ธาตุ ตะกั่ว แคลเซียม สทรอนเซียม และ ทองแดง ที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมขึ้นโดยเทคนิค อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรี

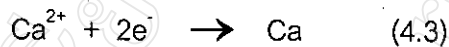
การวิเคราะห์ธาตุ ตะกั่ว แคลเซียม สทรอนเซียม และ ทองแดง ในสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Ca-Sr-Cu ที่เตรียมโดยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายในเตรท แล้วระเหยแห้ง ซึ่งใช้ผงของสารตัวนำยวดยิ่งที่เป็นแล้วล่อให้เกิดวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงโดยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรี (วิธีการทดลองตามข้อ 2.5.2) ในการวิเคราะห์ธาตุตะกั่ว แคลเซียม และ ทองแดง จะวัดด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรีของบริษัท Perkin Elmer เนื่องจากไม่มีหลอดฮอลโลคาโทดของธาตุสทรอนเซียม ดังนั้นธาตุสทรอนเซียมจึงวัดด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรีของบริษัท Shimadzu รุ่น 680 แทน โลหะแคลเซียมอาจจะมีปริมาณน้อยกว่าความจริง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากไอออนของโลหะแคลเซียม (Ca^{2+}) เมื่อถูกฉีดเป็นฝอยเข้าไปในเปลวไฟชนิด Air/acetylene จะเกิดเป็นอะตอมอิสระของแคลเซียม (Ca) และบางส่วนจะเกิดเป็นแคลเซียมไอออนซึ่งไม่ดูดกลืนแสงและบางส่วนเกิดเป็น CaO ซึ่ง CaO ที่เกิดขึ้นเป็นสารประเภททนไฟ เปลวไฟชนิด Air/acetylene ให้ความร้อนไม่พอที่จะสลาย CaO ได้ดังนั้นจึงเกิดอะตอมเพียงเล็กน้อย ปฏิกิริยาการเกิด CaO เป็นดังสมการ 4.1



ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเติม K^+ ความเข้มข้น 1000 ppm ลงไปในสารละลายตัวอย่าง เพื่อไปช่วยลดการเกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และเกิดอะตอมแคลเซียมมากขึ้น เพราะ K แยกตัวเป็นไฮดรอกไซด์ดีกว่าแคลเซียม ดังสมการ 4.2



ซึ่งจะมีผลทำให้สารผลิตภัณฑ์ในสภาวะนั้นมีอิเล็กตรอนมาก อิเล็กตรอนที่มากขึ้นนี้จะไปให้แก่ Ca^{2+} เกิดเป็นอะตอมแคลเซียมเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงดังสมการ 4.3



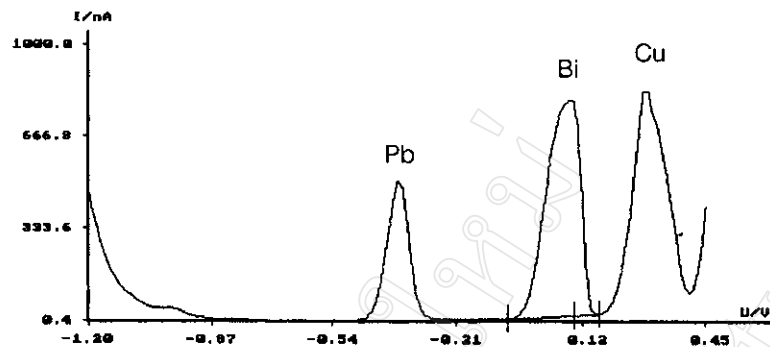
จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของทองแดงและตะกั่วที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้มีค่าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ดังแสดงใน ตาราง 4.3

4.1.7 การวิเคราะห์ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง ที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมขึ้นโดยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี

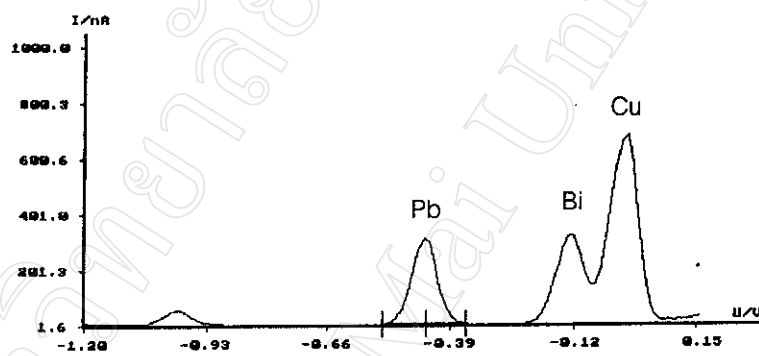
ได้วิเคราะห์หาปริมาณของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดงในสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้โดยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีด้วยโหมดดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งจะให้ศักย์ไฟฟ้าลบเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน หรือ ขั้วปรอทแขวน (Hanging mercury drop electrode; HMDE) วิธีการทดลองตามข้อ 2.5.3 เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของโลหะทั้ง ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดงสามารถแปรเปลี่ยนไปได้ตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่ใช้ และขนาดของความสูงของพัลส์ (U.ampl) และเวลาที่ใช้ใน 1 พัลส์ (t.pulse) โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดของอิเล็กโทรไลต์ช่วยและขนาดของความสูงของพัลส์ ดังในกรณีที่ใช้ 1 M KNO_3 หรือ 1 M HNO_3 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยตามที่ Christopher M.A. Brett และคณะ⁴⁴ และ J. Apliza และคณะ⁴⁵ ได้ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะปริมาณน้อยชนิดต่างๆในตัวอย่างน้ำธรรมชาติ ซึ่งได้ทดลองนำมาใช้ในงานวิจัยนี้จะได้พิกัดศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น (peak potential) ของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง แยกออกจากกันได้อย่างชัดเจน แต่ลักษณะของพิกัดศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นที่ได้จะกว้าง (broad) และค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ในแต่ละครั้งไม่สม่ำเสมอ (รูป 4.1) แต่เมื่อใช้ 1 M NaOAc Buffer pH 4.6 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยจะได้พิกัดศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดงที่มีลักษณะแคบ (sharp) กว่า และค่า

กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ในแต่ละครั้งจะมีความสม่ำเสมอว่า แต่พิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนของ บิสมัท และ ทองแดง จะมีโอกาสซ้อนทับกันได้ง่ายดังรูป 4.2 ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการลดความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างลงให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 100 – 300 ppb และลดความสูงของพัลส์ให้ต่ำลงเป็น 20 mV ก็จะได้พิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนของบิสมัทแยกออกจากพิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนของทองแดงได้อย่างชัดเจนขึ้นดังรูป 4.3 เนื่องจากค่าพิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนของโลหะทั้ง 3 ตัวดังกล่าวในสารละลายตัวอย่างไม่ตรงตาม P. A. Bruttel Jochen Schäfer³⁹ และ Donald T. Sawyer และคณะ⁴⁰ เพราะสารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์เป็น คนละชนิดกันมีเมตริกซ์ที่รบกวนการวิเคราะห์ต่างกัน เพื่อความแน่ใจว่าพิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนแต่ละพิกัดที่ได้ นั้นเป็นของโลหะตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง จึงจึงได้ทำการเติมสารละลายโลหะทั้ง 3 ตัวลงไป ปรากฏว่าพิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อน ของโลหะทั้ง 3 ตัวคือ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง สูงขึ้น แสดงว่าพิกัดศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนทั้ง 3 ที่ได้นั้นเป็นของตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดงจริง ในงานวิจัยนี้พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่อนของตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง เท่ากับ -390 mV, -90 mV และ $+25$ mV ตามลำดับ เมื่อใช้ 1.00 ml ของ 1.0 M NaOAc Buffer pH 4.6 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยใช้ความสูงของพัลส์ 20 mV, เวลาที่ใช้ใน 1 พัลส์ 160 mS และ measurement voltage (U_{meas}) -1400 mV และได้วิเคราะห์หาปริมาณของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง ในสารทั้ง 14 ตัวอย่างโดยวิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน ซึ่งจุดแต่ละจุดในแต่ละกราฟได้จากการเฉลี่ยค่าของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ 4 ครั้ง แล้วคำนวณหาปริมาณของโลหะแต่ละตัวได้ผลดังแสดงในตาราง 3.8 จากผลการวิเคราะห์ ปริมาณของ ทองแดงและตะกั่วที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้มีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ ตะกั่วและทองแดงด้วยอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ดังแสดงใน ตาราง 4.3 อาจเนื่องมาจากความผิดพลาดจากการเจือจางสารตัวอย่างในเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันได้ทำหลายครั้งสารอาจหายไปในการเจือจางแต่ละครั้งทำให้ผลการวิเคราะห์จากอะตอมมิกแอบซอร์พชันมีค่าน้อยกว่าผลการวิเคราะห์จากเทคนิคสทริปปริงซึ่งเจือจางสารเพียงครั้งเดียว แต่อัตราส่วนจำนวนโมลที่คำนวณได้จากสองเทคนิคได้ค่าที่สอดคล้องกัน

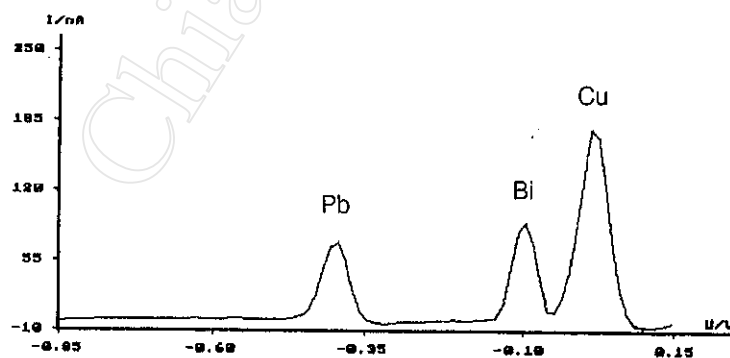
ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิคสทริปปริงโวลแทมเมตรี เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของบิสมัท ตะกั่ว และทองแดง เพราะวิธีนี้ง่าย สะดวก รวดเร็ว ใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์น้อยและมีความถูกต้องในการวิเคราะห์สูง



รูป 4.1 พีคัลยี่ไฟฟ้าครั้งคลี่น ของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง กรณีที่ใช้ 1 M KNO_3 หรือ 1 M HNO_3 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย



รูป 4.2 พีคัลยี่ไฟฟ้าครั้งคลี่น ของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง กรณีที่ใช้ 1 M NaOAc Buffer pH 4.6 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยและใช้ ความสูงของพัลส์ 50 mV



รูป 4.3 พีคัลยี่ไฟฟ้าครั้งคลี่น ของ ตะกั่ว บิสมัท และ ทองแดง กรณีที่ใช้ 1 M NaOAc Buffer pH 4.6 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยและใช้ ความสูงของพัลส์ 20 mV

ตาราง 4.3 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โลหะที่เป็นองค์ประกอบใน 0.1000 กรัม สารตัวนำยวดยิ่งระบบบิสมาท์ที่เตรียมได้โดยเทคนิคอะตอมมิกร์แอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรี (AAS) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแวลต์สแวลต์สเปกโทรโฟโตเมทรี (DPASV)

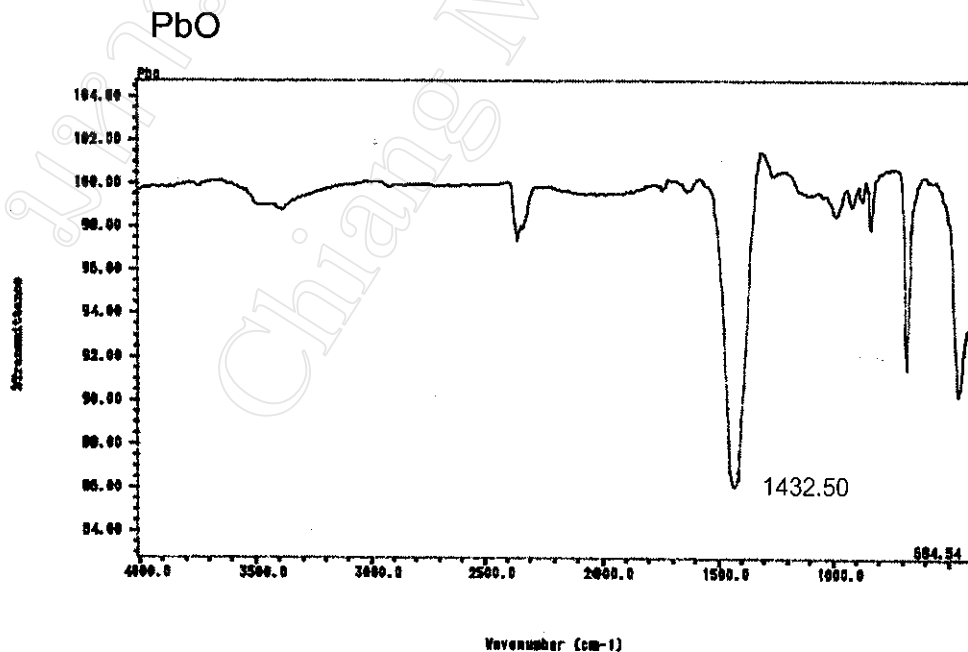
ตัวอย่างที่	เทคนิค AAS (มิลลิโมล)		เทคนิค DPASV (มิลลิโมล)	
	Pb	Cu	Pb	Cu
1	-	0.281	-	0.455
2	0.017	0.255	0.039	0.382
3	0.017	0.264	0.039	0.449
4	0.027	0.257	0.046	0.397
5	0.029	0.274	0.047	0.323
6	0.040	0.263	0.083	0.423
7	0.029	0.289	0.056	0.450
8	0.060	0.275	0.058	0.439
9	0.079	0.272	0.055	0.400
10	0.083	0.279	0.194	0.413
11	0.087	0.269	0.195	0.387
12	0.119	0.269	0.220	0.335
13	0.076	0.277	0.179	0.380
14	0.144	0.227	0.237	0.332

4.1.8 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมขึ้นโดยเทคนิค ฟิวรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมทรี

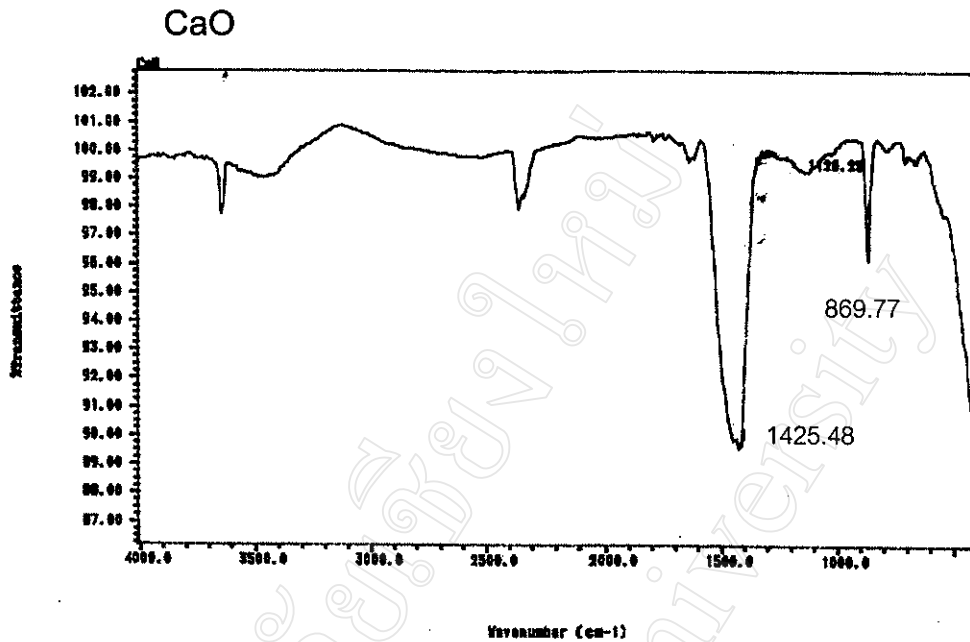
การวิเคราะห์ทางด้านคุณภาพของสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟิวรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมทรีรุ่น 510 ของบริษัทนิโคเลท IR พีทีได้มีลักษณะดังรูป 3.31-3.34 ความยาวคลื่นที่ใช้ในการวัดอยู่ในช่วง 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} โดยผลการวิเคราะห์ได้จากการเปรียบเทียบ IR พีทที่วัดได้กับงานวิจัยของ Asok K. Sarkar และคณะ¹⁰ Yihu และคณะ²³ Yang Kook Sun และคณะ¹⁷ Chen และคณะ⁴⁶, Tanaka และคณะ⁴⁷ ได้ผล

การวิเคราะห์แสดงดังตาราง 3.10 ที่ wave number ประมาณ 470 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของอะตอมของออกซิเจนในทิศทาง c (c-direction) ที่ช่วง wave number ประมาณ $500\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่นพันธะของ โลหะ-ออกซิเจน-โลหะ เช่น Bi-O, Cu-O และ Pb-O ที่ช่วง wave number ประมาณ $850\text{ cm}^{-1} - 860\text{ cm}^{-1}$ และที่ช่วง $1460\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ เมื่อเทียบ IR พิกที่ได้จากสารตัวอย่างกับ IR พิกที่ได้จากการวัด PbO, และ CaO ดังรูป 4.4-4.5 จึงคาดว่าน่าจะเกิดจากการสั่นพันธะของ Ca-O, หรือ Pb-O ที่ wave number ประมาณ 1375 cm^{-1} คาดว่าน่าจะเป็นพิกของ NO_3^- ที่เผาไล่ออกไปไม่หมดยังคงเหลืออยู่ในสารตัวอย่าง ซึ่งมันอาจจะไปรบกวนการเกิดโครงสร้างที่มีสมบัติเป็นสารตัวนำยิ่งยวดยิ่ง ส่วนที่ wave number อื่นๆ เช่น $1600\text{ cm}^{-1} - 1620\text{ cm}^{-1}$, $2200\text{ cm}^{-1} - 2400\text{ cm}^{-1}$, $2800\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ และ $3300\text{ cm}^{-1} - 3600\text{ cm}^{-1}$ คาดว่าน่าจะเป็นพิกของความชื้นในสารตัวอย่าง, สิ่งปลอมปนในบรรยากาศเช่น แก๊สต่างๆ, การสั่นของพันธะ C-H จากแก๊สที่ปนอยู่ในบรรยากาศ, และ การสั่นของพันธะ O-H จากความชื้นในสารตัวอย่างตามลำดับ เมื่ออบผงของสารตัวอย่างให้แห้งก่อนทำการวิเคราะห์ ปรากฏว่าพิกต่างๆดังกล่าวหายไป

ผลการวิเคราะห์คุณภาพของสารตัวอย่างด้วย FT-IR ในงานวิจัยนี้ให้ข้อมูลต่างๆเกี่ยวกับโครงสร้างได้ไม่มากนัก



รูป 4.4 IR พิกที่ได้จากการวัด PbO



รูป 4.5 IR พิกที่ไดจากการวัด CaO

4.1.9 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมขึ้นโดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

สารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O จะมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ที่เป็นได้ 2 แบบ คือ ออร์โทโรมบิก ซึ่งมีรูปแบบหน่วยเซลล์เป็น $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ หรือ เตตราโกนอล ซึ่งมีรูปแบบหน่วยเซลล์เป็น $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ซึ่งตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หาค่าระยะห่างระหว่างระนาบจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสาร (วิธีการทดลองตามข้อ 2.5.5) เมื่อได้ค่าแล้วจึงนำมาหาค่าดัชนีมิลเลอร์แล้วคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ตามลำดับ ได้นำผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Yang Kook และคณะ¹⁷ พบว่าตัวอย่างสารตัวนำยวดยิ่งที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิก ซึ่งมีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 5.398$, $b = 26.990$, $c = 30.793$ และสามารถชี้ชัดวิญภาคที่มุม 2θ ต่างๆในสารตัวนำยวดยิ่งตัวอย่างที่ 3 เปรียบเทียบกับ Yang Kook และคณะ¹⁷, Astutaka Maeda และคณะ⁵¹, Ledbetter และคณะ, Donglu Shi และคณะ⁴⁹, Ritter และคณะ¹⁹ ได้ 2 วิญภาคใหญ่ๆ คือ 2223 $((\text{BiPb})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$ และ 2123 $((\text{BiPb})_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$ ซึ่งเป็นวิญภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูง (110 K) และ วิญภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงต่ำ (85 K) ตามลำดับ

4.2 สรุปผลการทดลอง

การเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O อัตราส่วน 2-X : X : 2 : 2 : 3 โดยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายในเตรทแล้วระเหยแห้ง ซึ่งใช้ตะกั่วแทนที่บิสมัทและได้สมดุลผลึกของสารตัวนำยวดยิ่งจำนวนเล็กน้อยลงไปในผงของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วเพื่อล่อให้เกิดวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูง จากนั้นอัดเม็ดที่ความดัน 10 ตันต่อตารางเซนติเมตร และนำเม็ดสารที่ได้ไปเผา โดยใช้สภาวะการเตรียมคือ เผาครั้งที่ 800 °C 12 ชั่วโมง เผาเม็ดที่อุณหภูมิช่วงแรก 855 °C นาน 3 ชั่วโมง และช่วงที่สอง 850 °C นาน 30 ชั่วโมง สารตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้ง 14 ตัวอย่าง แสดงปรากฏการณ์ไมส์เนอร์ได้ และวัดค่าอุณหภูมิวิกฤตได้สูงสุด 112.9 K ที่อัตราส่วน Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O 1.8 : 0.2 : 2 : 2 : 3 เปรียบเทียบวิธีเตรียมและค่าอุณหภูมิวิกฤตในสารตัวนำยวดยิ่งที่พบในรายงานที่ผ่านมา (ตาราง 4.2) และที่ได้เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้พบว่าค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้มีสูง ตัวอย่างที่เตรียมได้ยังคงมีทั้งวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงและวัฏภาคที่ให้อุณหภูมิวิกฤตต่ำผสมกันอยู่ แต่วิธีการเตรียมวิธีนี้ได้ค่าอุณหภูมิวิกฤต ของสารทั้ง 14 ตัวอย่างส่วนใหญ่ได้ค่า มากกว่า 100 K

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะที่เป็นองค์ประกอบโดยเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ได้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับอัตราส่วนของสารที่เตรียมตอนเริ่มต้น

เมื่อศึกษาโครงสร้างพบว่า เป็นออร์โทโรมบิกที่มีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 5.398$, $b = 26.990$, $c = 30.793$ ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลอง Yang Kook และคณะ¹⁷, Astutaka Maeda และคณะ⁵¹, Ledbetter และคณะ, Donglu Shi และคณะ⁴⁹, Ritter และคณะ¹⁹

4.3 ข้อเสนอแนะ

1. ความบริสุทธิ์ของสารที่ใช้เตรียมสารตัวนำยวดยิ่ง มีผลต่อการแสดงสมบัติการนำยวดยิ่งได้ ดังนั้นจึงต้องใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์ในระดับ AR grade ใช้น้ำปราศจากไอออนเพื่อป้องกันการรบกวนจากไอออนที่ละลายได้ในน้ำ นอกจากนี้เครื่องแก้วที่ใช้ต้องระมัดระวังเรื่องความสะอาดด้วย

2. สภาวะการเตรียมที่ใช้ในการวิจัยนี้ อาจไม่ใช่สภาวะที่ดีที่สุดของการเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งอัตราส่วน 2:2:2:3 ดังนั้น จึงควรทำการศึกษาหาสภาวะเหมาะสมในการเตรียม

ต่อ เพื่อเพิ่มค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารให้สูงขึ้น และถ้าหากใช้เวลาในการเผาเม็ดสารนานขึ้น ค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้น่าจะสูงขึ้นด้วย

3. ขั้นตอนการบดสารผสมนั้น อาจมีผลต่อค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่เตรียมได้ด้วย ดังนั้นจึงควรบดให้สารผสมรวมเป็นเนื้อมากที่สุด ซึ่งสารที่บดผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน จะมีลักษณะผงที่ได้คล้ายกับผงแป้ง

4. การวัดค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารตัวนำยวดยิ่ง ในการทดลองนี้ใช้เทคนิค four-point probe ซึ่งจะต้องเชื่อมเม็ดตัวอย่าง 4 จุดเข้ากับ cryostat โดยการตัดเม็ดสารเป็นแผ่น ขัดให้เรียบแล้วทำการติด contact ด้วย silver paste ซึ่งควรทำการตรวจสอบว่าการเชื่อมต้อมีประสิทธิภาพหรือไม่ก่อนนำเม็ดสารไปวัด โดยใช้มัลติมิเตอร์วัดความต้านทานที่ลวดเชื่อม ทั้งสี่เส้นก่อน ซึ่งความต้านทานที่วัดได้ไม่ควรเกิน $0.5 \text{ m}\Omega$ หากความต้านทานที่วัดได้มากกว่านี้ ค่าอุณหภูมิวิกฤตที่วัดได้อาจไม่ตรงกับความเป็นจริง

5. ในงานวิจัยนี้ได้บดผสมผงของสารตัวนำยวดยิ่ง จำนวนเล็กน้อยเพื่อใช้หล่อให้เกิดวัสดุที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงมากที่สุด แต่ผงที่นำมาใช้ล่อนั้นไม่ใช่ผงที่มีเฉพาะวัสดุที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงเพียงอย่างเดียว ดังนั้นถ้าหากใช้ผงที่มีเฉพาะวัสดุที่ให้อุณหภูมิวิกฤตสูงอย่างเดียวมาบดผสมลงไปในตัวอย่างเพื่อหล่อผลึก น่าจะได้สารที่มีค่าอุณหภูมิวิกฤตที่สูงขึ้นกว่านี้

6. การสังเกตว่าเม็ดสารตัวอย่างที่เผาขึ้นเป็นสารตัวนำยวดยิ่งหรือไม่ สามารถดูจากลักษณะทางกายภาพของเม็ดสารได้อย่างคร่าวๆ โดยจะต้องไม่หลอมมากจนเกินไป สามารถกะเพาะให้แตกได้ง่าย และมีลักษณะเป็นเกล็ดมันวาวคล้ายเนื้อของเปลือกกากเพชร แต่เนื้อสารมีความละเอียดกว่า

7. ควรมีการศึกษาวิธีการเตรียมสารตัวนำยวดยิ่งให้มีรูปร่างต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน เช่น การเตรียมสารให้มีลักษณะเป็นเส้นคล้ายเส้นลวด เป็นแท่ง หรือเป็นรูปทรงทางเรขาคณิตต่าง เป็นต้น

8. ปัจจุบันได้มีกลุ่มนักประดิษฐ์ได้สร้างมอเตอร์ที่ใช้ลวดที่ทำจากสารตัวนำยวดยิ่ง และแหล่งกำเนิดสนามแม่เหล็กในเครื่อง NMR ดังนั้นน่าจะมีการศึกษาการนำสารตัวนำยวดยิ่งไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆมากขึ้น

9. เทคนิคฟิวรีเออร์ทรานสเฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมทรีมีส่วนช่วยในการศึกษาโครงสร้างของสารตัวนำยวดยิ่งอย่างมาก โดยอาจจะช่วยในการวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างของสารตัวนำยวดยิ่งได้จึงน่าจะมีการศึกษาวิธีการวิเคราะห์ในอนาคต

10. เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลแอนดิคสทริปปิงโวลแทจเมทเทรีน่าจะเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาโลหะที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวนำวัดยั้งได้ดีอีกวิธีหนึ่ง เพราะเทคนิคนี้มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ มีความถูกต้องสูง ง่าย และใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์น้อย