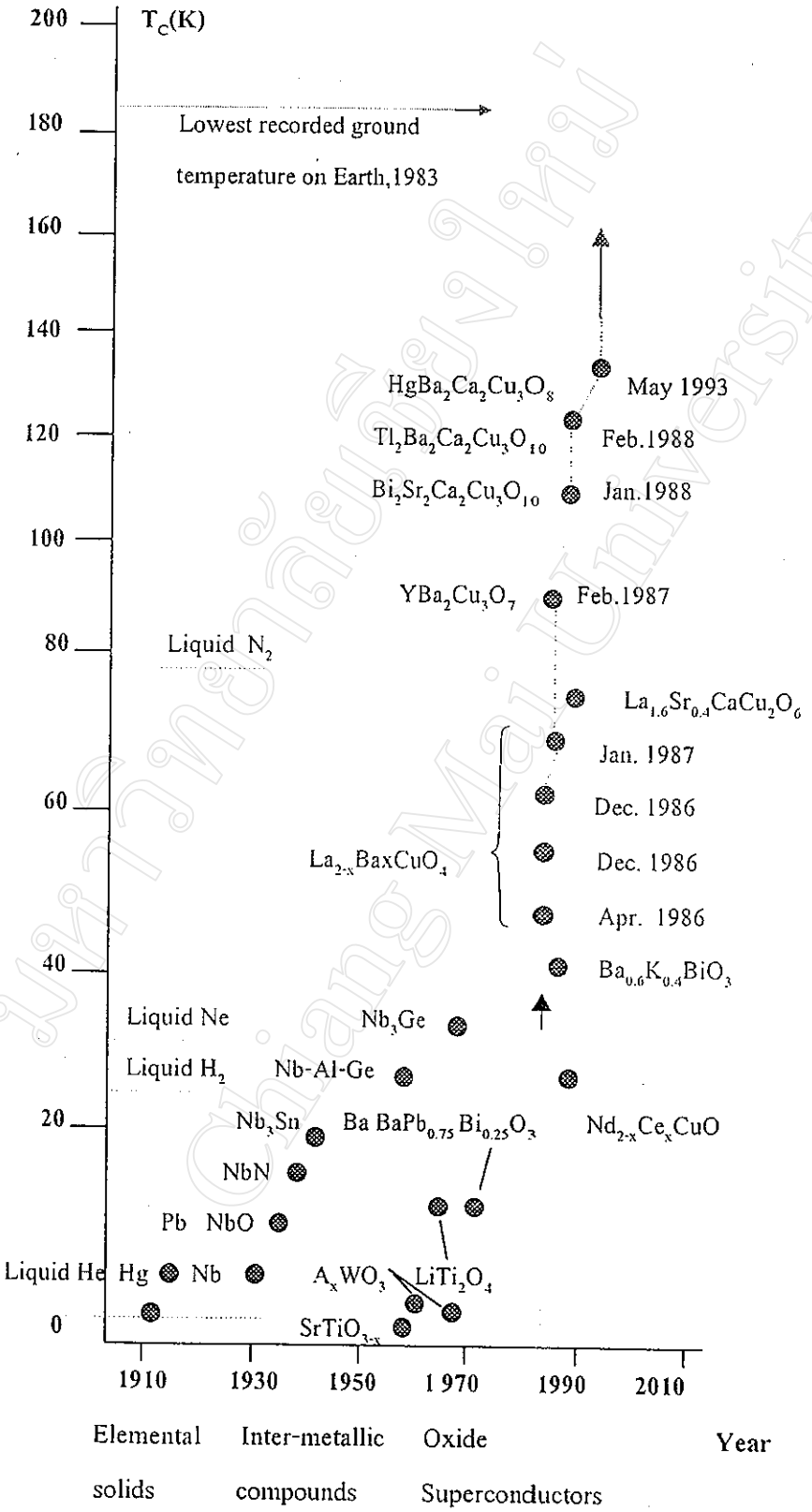
บทที่ 1
บทนำ

ในปี ค.ศ.1911 นักฟิสิกส์ชาวเนเธอร์แลนด์ ชื่อ Heike Kamerlingh Onnes ค้นพบปรากฏการณ์การนำไฟฟ้ายวดยิ่ง โดยทำการลดอุณหภูมิของปรอท (Hg) ลงไปจนถึงอุณหภูมิ 4.2K พบว่าสามารถนำไฟฟ้าได้โดยไม่มีความต้านทานจึงเรียกสารที่อยู่ในสถานะนี้ว่า **สารตัวนำยวดยิ่ง** (Superconductor) และเรียกอุณหภูมิที่สารเปลี่ยนสถานะจากตัวนำปกติเข้าสู่สภาวะการนำยวดยิ่งว่า **อุณหภูมิวิกฤต** (Critical temperature หรือ T_c) นอกจากนี้ยังพบโลหะ สังกะสี ตะกั่ว และดีบุก เมื่ออยู่ในอุณหภูมิต่ำก็มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่งเช่นเดียวกัน เป็นเวลานานกว่า 50 ปี นับตั้งแต่มีการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งนักวิทยาศาสตร์ไม่สามารถหาสารตัวนำยวดยิ่งที่มีอุณหภูมิวิกฤติสูงมากพอที่จะนำมาใช้งานได้สะดวก จนถึงปี ค.ศ.1974 L.R. Testardi[1] และคณะ ค้นพบโลหะผสมของไนโอเบียม-เจอร์มาเนียม (Niobium-Germanium) มีสมบัติเป็นสารตัวนำยวดยิ่ง โดยมีอุณหภูมิวิกฤตสูงถึง 23K แต่ก็ยังนำไปประยุกต์ใช้งานได้ไม่กว้างขวางนัก เนื่องจากต้องใช้ฮีเลียมเหลวซึ่งมีราคาแพงมาก

ในปี ค.ศ.1986 Karl Alex Müller[2] ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงของสารประกอบออกไซด์ระบบ Ba-La-Cu-O ซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ30K ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 Wu และคณะ[3] ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งในระบบ Y-Ba-Cu-O ซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ 93K หลังจากนั้นได้มีนักวิทยาศาสตร์เตรียมสารประกอบตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงเป็นจำนวนมาก โดยมีพื้นฐานจากสารประกอบ 2 ระบบข้างต้น โดยทั่ว ๆ ไปสารประกอบตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงเหล่านี้ จะประกอบด้วยธาตุหลัก คือ ทองแดง, alkali earth และ rare earth หรืออิตเทรียม ในปีเดียวกันนี้ Michel และคณะ[4] ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งในระบบ Bi-Sr-Cu-O ซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤต 20K สารประกอบนี้ไม่มีธาตุ rare earth หรือ อิตเทรียม (Y) แต่มีธาตุ บิสมัท (Bi) ต่อมาในปี ค.ศ. 1988 Hiroshi Maeda และคณะ[5] พบว่าการเติมธาตุแคลเซียม (Ca) ลงในระบบ Bi-Sr-Cu-O นี้ จะได้สารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิวิกฤตสูงกว่าเดิม สำหรับสารระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O นี้ที่พบโดยทั่ว ๆ ไป จะเป็นสารที่มี 2 เฟส เป็นอย่างน้อยปนกันอยู่ เฟสหนึ่ง คือ สารประกอบ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (2212) มีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ 80K และอีกเฟสหนึ่ง คือ สารประกอบ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (2223) มีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ 110K ในปีเดียวกัน Z.Z Sheng และ A.M.Hermann[6] ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงของ $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (TBCCO : 2223) มีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ 125K ต่อมาในปี ค.ศ. 1993 A.Schiling และคณะ[7] ค้นพบสารตัวนำยวดยิ่ง $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ (HBCCO :1223) มีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ 133K

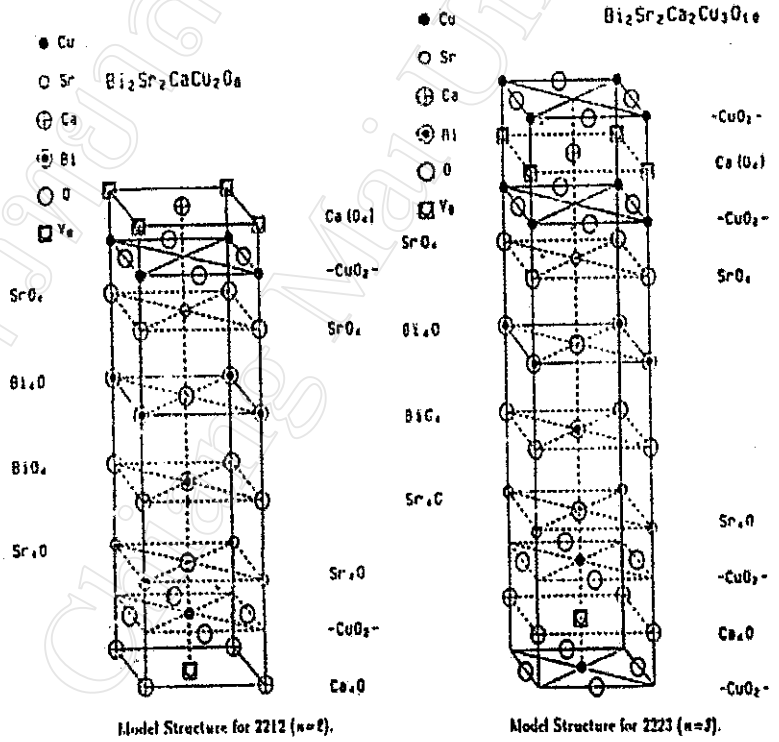
วิวัฒนาการของการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูงแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงวิวัฒนาการของการค้นพบสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูง[8]

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Chiang Mai University

ในปี ค.ศ.1988 J.Jung และคณะ[9] เตรียมวิสเกอร์ (whiskers) ของสารตัวนำยวดยิ่ง $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ด้วยวิธี melt-quenched พบว่า whiskers (2212) เป็นผลึกเชิงเดี่ยวที่มีความยืดหยุ่นได้มี มีค่า T_c ~ 75K และในปี ค.ศ.1989 J.Jung และคณะ[10] ได้ศึกษาสมบัติความยืดหยุ่นและโครงสร้างผลึกของ whiskers (2212) พบว่า whiskers (2212) ที่เตรียมได้ด้วยวิธี melt-quenched มีความยืดหยุ่นประมาณ 1-3 % และโครงสร้างผลึกของ whiskers (2212) มี unit cell เป็น a = 5.39 Å, b = 5.38 Å, และ c = 30.0 Å มีค่า T_c ~76 K โดยโครงสร้างของสารประกอบนี้ประกอบด้วยชั้นของแคลเซียมอยู่ตรงกลางระหว่างคู่ของชั้นของ $Cu\text{-}O_2$ ซึ่งจะอยู่ระหว่างคู่ของชั้นของ Sr-O และทั้งหมดจะอยู่ระหว่างคู่ของชั้นของ Bi-O อีกทีหนึ่ง ดังรูป 1.2 สำหรับ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ นั้นมีค่า a = 5.39 Å และ c = 37.1 Å ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าของ c ยาวขึ้นมากกว่ากรณีเฟส 2212 เนื่องจากมีชั้นของ $CaCuO_2$เพิ่มมากขึ้น[11]



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างผลึกของ $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ ที่มีค่า n = 2 และ 3

ในปี ค.ศ.1990 I. Matsubara และคณะ[12] เตรียม whiskers ของสารตัวนำยวดยิ่ง $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ โดยการเผา $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (2212) ในผงของสาร $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_{0.5}O_x$ พบว่าความหนาแน่นกระแสวิกฤตที่ทำการวัดขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิและสนามแม่เหล็ก และ whiskers (2223) ที่เตรียมได้มีความหนาแน่นกระแสวิกฤตสูงสุดคือ 7.3 x 10^4 A/cm^2 ที่ 77K และสูงกว่า 1 x 10^4 A/cm^2 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 96K ในสนามแม่เหล็กเป็นศูนย์ ซึ่งที่อุณหภูมิ 77K whiskers (2223) มีค่า J_c = 1x 10^4 A/cm^2 ในสนามแม่เหล็ก 1 T และสังเกตเห็นการลดลงของความหนาแน่นกระแสวิกฤตเมื่อสนามแม่เหล็กสูงกว่า 0.2 T

ในปี ค.ศ.1991 I. Matsubara และคณะ[13] เตรียม whiskers ของสารตัวนำยวดยิ่ง $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (2223) โดยการ anneal whisker (2212) ในผงของสาร $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_{0.5}O_x$ เช่นเดียวกันกับแผ่นผลึกเชิงเดี่ยว (single-crystal sheet) ที่เปลี่ยนจาก 2212 phase ไปเป็น 2223 phase โดยแผ่นผลึกเชิงเดี่ยวของ 2223 มีขนาดใหญ่ประมาณ 1 mm^2 หลังจากที่มีการเปลี่ยน phase แล้วพื้นผิวเรียบของ whisker (2212) จะหายไปในระหว่างการ anneal กับผงสารดังกล่าว จะได้ whisker (2223) ที่มีพื้นผิวขรุขระ มีค่า $T_{c,zero}$= 107 K และมีค่า $J_{c,max}$ = 7.3x 10^4 A/cm^2 ที่ 77k ในสนามแม่เหล็ก เป็นศูนย์

ในปี ค.ศ. 1992 I. Matsubara และคณะ[14] ทำการทดลองเติม Li ลงใน whiskers (2223) ในการ anneal whisker (2212) ในผงของสาร $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_{0.5}Li_xO_y$ (x=0.2, y=0.3) ภายในช่วงอุณหภูมิแคบ ๆ ของการเปลี่ยน whisker(2212) ไปเป็น whisker(2223) และในเวลาเดียวกันก็ได้เติม Li ลงใน whisker(2223) ทำให้ค่าอุณหภูมิวิกฤตเพิ่มจาก 107 K เป็น 108.1 K สูงกว่ากรณีไม่เติม Li ประมาณ 1.1 K

ในปี ค.ศ.1997 Suparek Aukkaravittayapun[15] ได้ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของ whiskers ของสารตัวนำยวดยิ่งในระบบ BSCCO โดย whiskers(2212) เตรียมด้วยวิธี annealing a melt-quenched glass plate ในบรรยากาศ O_2 พบว่า whiskers(2212) ที่ได้มีค่าอุณหภูมิวิกฤตสูงสุด 84.65 K และเตรียม whiskers(2223) โดยใช้วิธี CAP เช่นเดียวกับของ I.Matsubara ได้ whiskers(2223) มีค่าอุณหภูมิวิกฤตสูงสุด 114.27 K

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองปลูก whiskers ของสาร $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3Pb_yO_x$ (y=0, 0.5) ด้วยวิธี CAP โดยการปลูก whiskers(2212)ก่อนแล้วจึงนำ whiskers(2212) ที่ได้นี้ไป

annealing ในผงของสาร $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_yO_x$ (y=0, 0.5) เพื่อเปลี่ยนเฟสจาก 2212 เป็น 2223 แล้วนำ whiskers(2223) ที่ได้นี้ มาศึกษาสมบัติทางกายภาพต่อไป

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Chiang Mai University