

## บทที่ 2 ทฤษฎี

### 2.1 สารตัวนำยวดยิ่ง

สมบัติทางไฟฟ้าของสารโดยทั่วไปจะแตกต่างกัน สารบางชนิดมีความต้านทานไฟฟ้าสูง อิเล็กตรอนจะยึดติดอยู่กับอะตอมแน่นมากไม่สามารถดึง หรือผลักให้เกิดการไหลได้จนไม่สามารถนำไฟฟ้าได้เรียกสารชนิดนี้ว่า ฉนวน (insulator) เช่น พลาสติก แก้ว ฯลฯ ส่วนสารบางชนิดที่มีความต้านทานต่ำ อิเล็กตรอนบางตัวสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ และเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าได้เราเรียกว่า สารตัวนำ (conductor) เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่สาร ความต้านทานไฟฟ้าจะเกิดขึ้นจากการชนของอิเล็กตรอนกับแลตทิซ (lattice) ของผลึกหรือกับสิ่งเจือปน หรืออาจจะเกิดจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน ถึงแม้ว่าผลึกจะมีความบริสุทธิ์มาก แต่สภาพต้านทานต่อการไหลของกระแสไฟฟ้าก็ยังมีอยู่ ทั้งนี้เนื่องจากแลตทิซมีการสั่นทำให้พลังงานสูญเสียไปเนื่องจากความร้อน มีสารชนิดหนึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้โดยปราศจากสภาพต้านทาน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน จะไม่เกิดการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนเลย เรียกสารชนิดนี้ว่า สารตัวนำยวดยิ่ง (superconductor) ซึ่งสมบัติของสารนี้สามารถจะอธิบายได้ด้วยทฤษฎี BCS ซึ่งเป็นทฤษฎีในระดับจุลภาคมีพื้นฐานเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนตัวนำ (conducting electron) กับคลื่นของแลตทิซ (lattice wave) ในผลึก(เรียกว่า โฟนอน) ซึ่งปกติอิเล็กตรอนจะผลึกกันเองตามกฎของคูลอมบ์ แต่ในกรณีของสารตัวนำยวดยิ่ง เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต อิเล็กตรอนตัวนำจะเกิดแรงดึงดูดสุทธิระหว่างคู่อิเล็กตรอนที่มี สปิน และโมเมนตัมตรงกันข้ามโดยอาศัยโฟนอนของแลตทิซเป็นสื่อ ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างคู่อิเล็กตรอน (copper pairs) ให้เคลื่อนที่ได้โดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเป็นศูนย์ ประสิทธิภาพของอันตรกิริยานี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ การเพิ่มขึ้นเนื่องจากความร้อน และสนามแม่เหล็กภายนอก สามารถทำลาย copper pairs และทำให้สภาพการนำยวดยิ่งหายไปได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ )

### 2.2 ทฤษฎี BCS

ในปี ค.ศ. 1957 Bardeen, Cooper และ Schrieffer ได้เสนอทฤษฎีของสภาพนำยวดยิ่ง (superconductivity) ซึ่งเป็นทฤษฎีที่อธิบายในระดับจุลภาค เป็นทฤษฎีแรกที่ประสบผลสำเร็จ สำหรับปรากฏการณ์นี้ ทฤษฎีนี้มีพื้นฐานสำคัญคือ อันตรกิริยาอิเล็กตรอนตัวนำที่อยู่ใน

สารนั้นซึ่งเกิดขึ้นโดยผ่านการแลกเปลี่ยนโฟนอน (virtual phonon) เป็นอันตรกิริยาแบบดึงดูด ถ้าหากว่าค่าพลังงานที่แตกต่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนคู่นั้นมีค่าน้อยกว่าพลังงานโฟนอน  $\hbar\omega$

สูตรที่มีชื่อเสียงของทฤษฎีนี้คือ

$$T_c = \frac{\hbar\omega_D}{N(0)V} \exp\left\{-\frac{1}{N(0)V}\right\} \quad (2.1)$$

|       |            |   |
|-------|------------|---|
| เมื่อ | $T_c$      | คือ อุณหภูมิวิกฤต   |
|       | $\hbar$    | คือ Planck 's constant  |
|       | $\omega_D$ | คือ Debye frequency ซึ่งแสดงค่าสูงสุดของ phonon vibration frequency |
|       | $N(0)$     | คือ Density of state ที่พื้นผิว fermi                               |
|       | $V$        | คือ Matrix element ของ interaction energy                           |

ทฤษฎีนี้ทำนายค่าช่องว่างพลังงานซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการทดลองคือ ช่องว่างพลังงาน (เมื่อ  $T = 0$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $3.25 k_B T_c$  ขณะที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนตัวนำโดยมันจะมาเข้าคู่สัมพันธ์เกิดร่างแหของแรงดึงดูดทำให้อิเล็กตรอน 2 ตัวมาอยู่ด้วยกัน (ใน reciprocal momentum space ไม่ใช่ใน real space) ที่เรียกว่า cooper pairs เมื่ออุณหภูมิลดลงจนเกิดสภาวะการนำไฟฟ้าแบบยวดยิ่งทำให้ไม่สูญเสียพลังงานจึงเคลื่อนที่ไปโดยปราศจากสภาพต้านทานไฟฟ้า โดยคิดว่าอิเล็กตรอนนั้นจะล้อมรอบด้วยจุดแลตทิซ (lattice point) ซึ่งเป็น ion core ที่มีประจุบวกจะถูกดึงดูดเข้าหาตัวอิเล็กตรอนอีกตัวหนึ่งซึ่งมีโมเมนตัมและสปินในทิศตรงข้ามกับอิเล็กตรอนตัวแรกเข้ามาสู่บริเวณนั้น เกิดการเข้าคู่อิเล็กตรอนและสิ่งที่เป็นตัวยึดให้คู่อิเล็กตรอนอยู่ด้วยกันก็คือ โฟนอน และระยะห่างระหว่าง 2 อิเล็กตรอนในคู่ cooper pairs เรียกว่า coherence length ( $\xi$ ) การเข้าคู่ของอิเล็กตรอนนี้จะเข้าคู่กันอย่างอ่อน ๆ และพฤติกรรมของ cooper pairs จะแตกต่างจากอิเล็กตรอนตัวนำปกติ คือมันจะเคลื่อนที่ไปด้วยกันเป็นคู่แบบ coherent motion ทำให้สิ่งที่จะมารบกวนการเคลื่อนที่ เช่น ข้อบกพร่อง (defects) ซึ่งปกติจะสามารถขัดขวางการวิ่งของอิเล็กตรอนตัวนำปกติและทำให้เกิดความต้านทานไฟฟ้านั้น จะไม่สามารถขัดขวางการเคลื่อนที่ของ cooper pairs ได้ ดังนั้น cooper pairs นี้จะเคลื่อนที่โดยปราศจากการสูญเสียพลังงาน จึงทำให้ไม่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง การสั้นของโครงผลึกจะน้อยลง เป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำที่เกิดสภาวะการนำยวดยิ่ง (superconductivity) การสั้นสะท้อนอาจ

จะต่ำที่สุด ในขณะที่อิเล็กตรอนที่ทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าจะจับกันเป็นคู่อย่างเป็นระเบียบ ซึ่งทำให้สามารถวิ่งผ่านโครงสร้างตาข่ายของผลึกได้โดยไม่มีสิ่งใดขวางกั้น นั่นคือกระแสไฟฟ้าไหลได้โดยปราศจากความต้านทาน

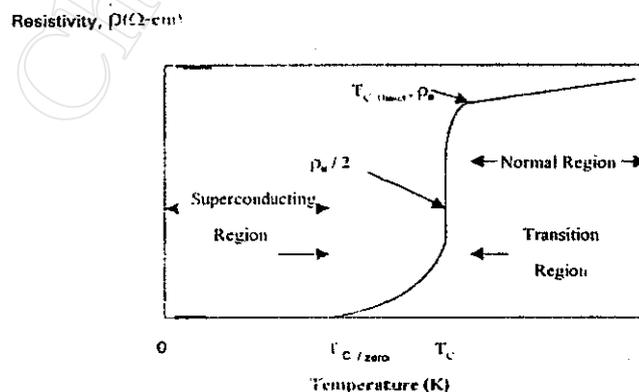
อิเล็กตรอนที่จับกันเป็นคู่จะแยกจากกันด้วยสาเหตุ 3 ประการคือ

1. เมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ )
2. เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเกินกว่ากระแสวิกฤต ( $I_c$ )
3. เมื่อมีสนามแม่เหล็กเกินกว่าความเข้มสนามแม่เหล็กวิกฤต ( $H_c$ )

สำหรับสารตัวนำยวดยิ่งอุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นสารประเภทออกไซด์เซรามิกส์นั้น ทฤษฎี BCS ไม่สามารถอธิบายถึงการเกิดสภาพการนำยวดยิ่งได้ และ ทฤษฎี BCS มีขีดจำกัดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน-โฟนอน จะมีอุณหภูมิวิกฤตประมาณ 40 K และจนขณะนี้ก็ยังไม่มีทฤษฎีที่อธิบายถึงสภาพการนำยวดยิ่งของสารเซรามิกออกไซด์ได้ชัดเจน

### 2.3 อุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ในสารตัวนำยวดยิ่ง

การพิจารณาอุณหภูมิวิกฤตนั้นมักจะพูดถึงในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กเป็นศูนย์ และถ้าสารตัวนำยวดยิ่งนั้นมีช่วงการเปลี่ยนสถานะจากสภาวะการนำปกติไปสู่สภาวะการนำยวดยิ่ง (transition region) แคบ ๆ ค่า อุณหภูมิวิกฤตจะถือได้ว่าเป็นค่าอุณหภูมินั้น แต่ถ้าหากว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงสถานะนั้นมีช่วงการเปลี่ยนสถานะที่มีช่วงกว้างก็ต้องพิจารณาค่าอุณหภูมิวิกฤตอย่างถูกต้อง ในสารตัวนำยวดยิ่งที่เป็นเซรามิกส์ โดยปกติจะมีช่วงการเปลี่ยนสถานะที่ค่อนข้างกว้าง มักจะหาอุณหภูมิวิกฤตได้จากค่าอุณหภูมิที่สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงครึ่งหนึ่งจากสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนจากการนำปกติสู่การนำยวดยิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิ

จากรูปที่ 2.1 ค่า  $T_{c, \text{onset}}$  คือจุดที่กราฟมีการเปลี่ยนจากสภาพการนำปกติไปสู่สภาพการนำยวดยิ่ง และ ค่าความชันของกราฟจะมีความแตกต่างกันระหว่างการวัดที่ใช้กระแสตรง (DC-current) กับการใช้กระแสสลับ (AC-current) ถ้าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกระแสตรงที่  $T_{c, \text{onset}}$  มีค่าเป็น  $\rho_0$  ดังนั้นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่  $T_c$  จะมีค่าเป็น  $\rho_0/2$  และค่า  $T_{c, \text{zero}}$  คือค่าอุณหภูมิสูงสุดที่ยังมีสมบัติการนำยวดยิ่งอย่างสมบูรณ์ ค่าความกว้างของช่วงการเปลี่ยนสถานะ (transition width) อาจหมายถึง ช่วงอุณหภูมิที่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไปในช่วง 10 ถึง 90% ของสภาพต้านทานไฟฟ้าที่  $T_{c, \text{onset}}$  สำหรับสารตัวนำยวดยิ่งที่มีความบริสุทธิ์สูง จะมีค่าความกว้างของการเปลี่ยนสถานะแคบ แต่ในทางปฏิบัติค่า  $T_{c, \text{onset}}$  และค่า  $T_{c, \text{zero}}$  มักจะมาจากการประมาณค่าเท่านั้น ถ้าค่าความกว้างของการเปลี่ยนสถานะมีค่าน้อยก็จะทำให้ทราบถึงความบริสุทธิ์ของสารตัวนำยวดยิ่ง สำหรับในสารประกอบตัวนำยวดยิ่ง เช่น ออกไซด์ของทองแดงจะมีค่าความกว้างการเปลี่ยนสถานะประมาณ 2-10 K ค่ามาตรฐานที่พิจารณาอุณหภูมิวิกฤตสำหรับสารตัวนำยวดยิ่งชนิดเซรามิกส์ ซึ่งช่วงการเปลี่ยนสถานะมีค่ากว้างมากต้องพิจารณาค่าสภาพซึมซาบของแม่เหล็ก (DC-magnetic susceptibility) โดย  $\left(\frac{dX}{dT}\right)_{\text{max}}$  ใช้ในการพิจารณา  $T_c$  ซึ่งค่า  $T_c$  ที่ได้จะเป็นประโยชน์อย่างมาก แต่ในทางปฏิบัติมักหาค่า  $T_c$  จากสภาพต้านทานไฟฟ้า (DC-resistivity) ซึ่งจะเป็นพื้นฐานในการศึกษาการนำยวดยิ่ง จุดสำคัญคืออาการระบุดค่า  $T_c$  ซึ่งมาจากความต้องการที่จะอ้างถึงค่าสูงสุด ซึ่งบางครั้งมักจะอ้างถึงค่า  $T_{c, \text{onset}}$  แทนค่า  $T_c$  ในการรายงานของนักวิจัย

#### 2.4 ความหนาแน่นกระแสวิกฤต ( $J_c$ ) ในสารตัวนำยวดยิ่ง

ความหนาแน่นกระแสที่สามารถทำให้เกิดการสูญเสียสภาพการนำยวดยิ่งได้นั้นเรียกระดับของกระแสเหล่านั้นว่า ความหนาแน่นกระแสวิกฤต (critical current density) สำหรับสารตัวนำยวดยิ่ง Type I ค่ากระแสวิกฤตสามารถพิจารณาได้จากระดับกระแสที่ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กบนผิวที่มีค่ามากกว่า  $H_c$  เทคนิคนี้เรียกว่า Silsbee approximation ซึ่งมักจะมีค่า  $I_c$  มากกว่า  $I_c$  จริง ๆ ตัวอย่างเช่น เมื่อพิจารณาสารตัวนำยวดยิ่งที่มีรูปร่างทรงกระบอกรัศมี  $R$  มีกระแสไหลผ่าน  $I$  แอมแปร์ จะได้สนามแม่เหล็กที่ผิวสารตัวนำยวดยิ่งมีค่า

$$H = \frac{I}{2\pi R} \quad (2.2)$$

กระแสวิกฤต ที่ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กวิกฤต มีค่าเป็น

$$I_c = 2\pi R H_c \quad (2.3)$$

แม้การหาค่า  $I_c$  จะมีค่าความถูกต้องสูงแต่ก็ไม่สามารถหาค่าความหนาแน่นกระแสวิกฤต ( $J_c$ ) ได้โดยตรงโดยใช้ความสัมพันธ์

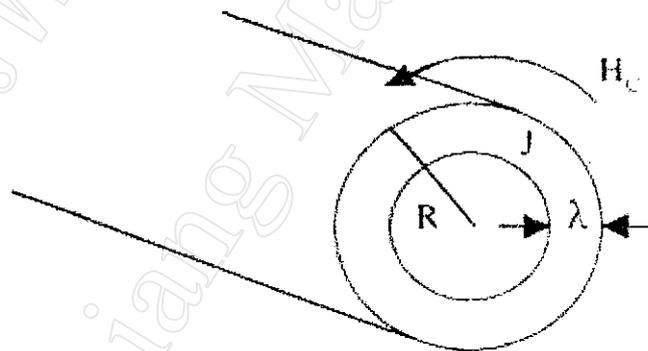
$$J = \frac{I}{A} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของทรงกระบอก

ซึ่งจะได้

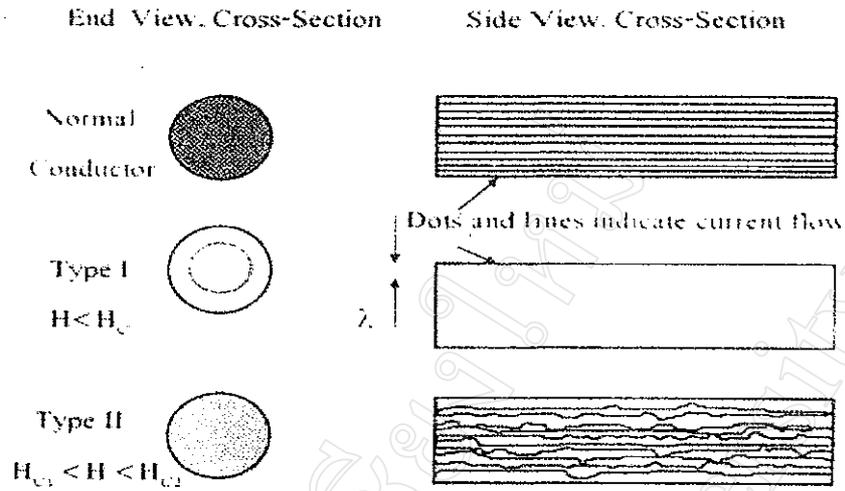
$$J_c = I_c / \pi R^2 \quad \text{หรือ} \quad J_c = 2H_c / R \quad (2.5)$$

เนื่องจากในสารตัวนำยวดยิ่ง type I กระแสจะหนาแน่นมากที่บริเวณผิวลึกเข้าไปในเนื้อสารด้วยค่า characteristic penetration depth ( $\lambda$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงสารตัวนำยวดยิ่ง type I ที่มีรูปร่างทรงกระบอก ซึ่งกระแสจะหนาแน่นที่บริเวณผิว

ในกรณีของสารตัวนำยวดยิ่ง type II เป็นการพิจารณาในสภาวะผสม (mixed state) ซึ่งกระแสดวดยิ่งที่เหลืออยู่ในสารตัวนำยวดยิ่งจะอยู่ในบริเวณที่มีสภาวะการนำปกติ การกระจายของกระแสในสารตัวนำยวดยิ่ง type II มีลักษณะเป็นเส้นใยตาข่ายล้อมรอบบริเวณที่มีสภาวะการนำปกติคล้ายฟองน้ำ ผู้ที่เสนอแบบจำลองนี้คือ K.Mendelsohn ซึ่งเสนอในปี ค.ศ.1935 เรียกแบบจำลองนี้ว่า "Mendelsohn sponge" ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการนำกระแสของตัวนำธรรมดา กับตัวนำยิ่งยวด type I และ type II

## 2.5 โครงสร้างผลึกของสารตัวนำยิ่งยวดอุณหภูมิสูงระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O

หลังจากที่ Hirochi Maeda และคณะ ได้ค้นพบสารตัวนำยิ่งยวดในระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O ในปี ค.ศ.1988 หลังจากนั้นก็พบว่าสารตัวนำยิ่งยวดในระบบนี้ ยังสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด คือ

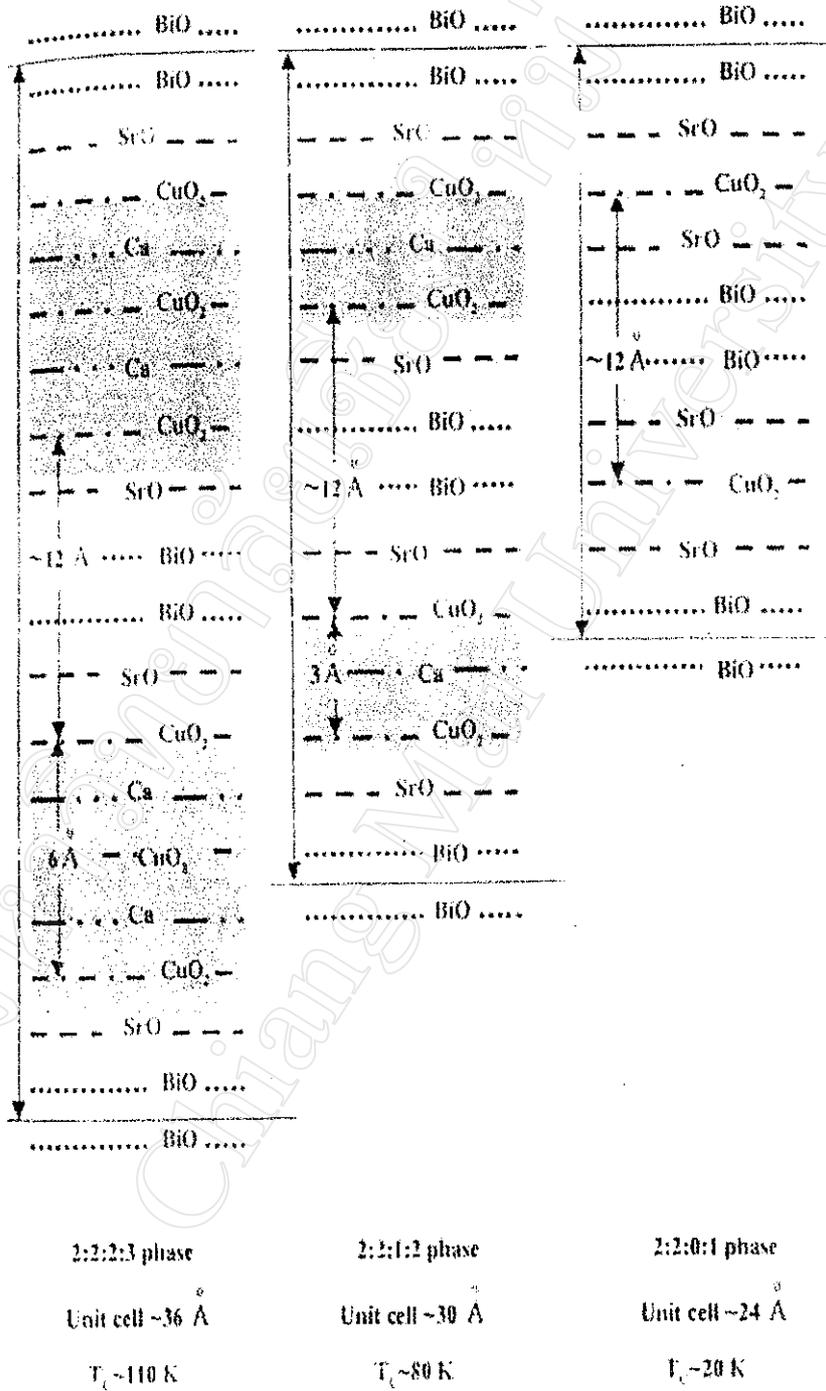
- |       |   |                          |
|-------|---|--------------------------|
| 2.5.1 | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201 phase)                     | มีค่า $T_c$ ประมาณ 20 K  |
| 2.5.2 | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212 phase)          | มีค่า $T_c$ ประมาณ 80 K  |
| 2.5.3 | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223 phase) | มีค่า $T_c$ ประมาณ 110 K |

โดยผลึกเชิงเดี่ยวของเฟส 2201 และ 2212 ได้มาจากวิธี self flux method โดยใช้ alkali halide fluxes และวิธี floating zone สำหรับผลึกเชิงเดี่ยวเฟส 2223 ไม่สามารถเตรียมด้วยวิธีเดียวกับ 2 เฟสนี้ได้ ซึ่งค่า parameter ของเฟส 2212 และ 2223 แสดงในตารางที่ 2.1 และโครงสร้างผลึกของสารตัวนำยิ่งยวดระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O ทั้ง 3 เฟส ดังแสดงในรูปที่

2.4

ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของสารตัวนำยวดยิ่งระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O เฟส 2212 และ 2223 <sup>(15)</sup>

| Phase             | 2212                              | 2223                       |
|-------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| $\xi_{ab}(0)$     | 27-24 Å                           | 29 Å                       |
| $\xi_c(0)$        | 0.45-2.1 Å                        | 0.93 Å                     |
| $\lambda_{ab}(0)$ | 40 $\mu\text{m}$                  | -                          |
| $\rho_{ab}(300)$  | $10^1 - 10^2 \mu\Omega\text{-cm}$ | $10^2 \mu\Omega\text{-cm}$ |
| $\rho_c(300)$     | $10^5 - 10^6 \mu\Omega\text{-cm}$ | -                          |
| $H_{c1//ab}(0)$   | 110 Oe                            | 110 Oe                     |
| $H_{c1//c}(0)$    | 290-850 Oe                        | 135-330 Oe                 |
| $H_{c2//ab}(0)$   | 400-812 Tesla                     | 500-1210 Oe                |
| $H_{c2//c}(0)$    | 19-22 Tesla                       | 25-39 Tesla                |



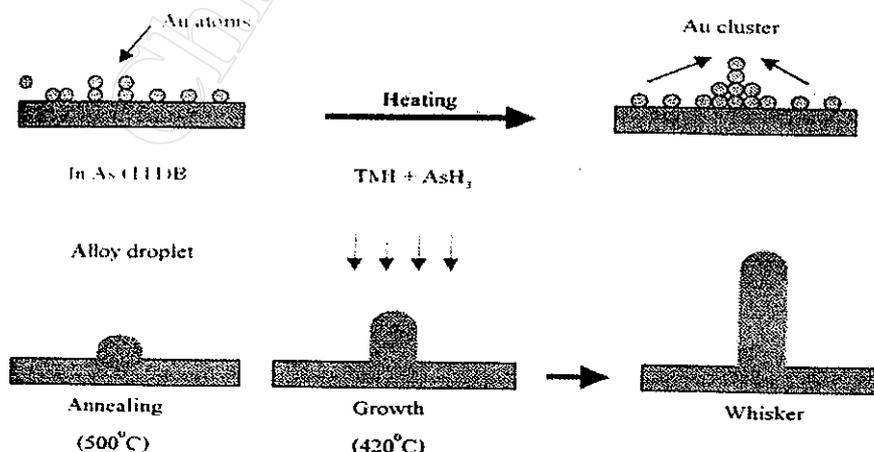
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างผลึกของสารตัวนำยวดยิ่งของระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O เฟส 2223, 2212 และ 2201 <sup>(15)</sup>

## 2.6 whiskers (Whiskers)

Whiskers เป็น ผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) มีลักษณะเป็น เส้น แบน และบาง โดยเกิดขึ้นภายใต้เงื่อนไขของการอิ่มตัวด้วยของยิ่งอย่างสูง (high supersaturation) whiskers เกิดขึ้นด้วยการยื่น(งอก)ออกมาจากตัวกลางที่มีความอิ่มตัวด้วยของยิ่ง ที่ได้จากหลักการทางกายภาพหรือปฏิกิริยาทางเคมี โดยปกติ whiskers ที่เตรียมได้มีเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 100  $\mu\text{m}$  แต่โดยส่วนมากจะมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1-2  $\mu\text{m}$  และยาวประมาณ 1 mm ภายใต้สภาพที่แน่นอนและยื่นออกมาจากโลหะแตกต่างกันหลายชนิด ซึ่ง whiskers ที่ยื่นออกมาเองจะช่วยลด Internal stress

whiskers ของสารประกอบหลายชนิด เช่น พรอท, กราไฟท์, โซเดียม, โบแทสเซียม, คลอไรด์, ทองแดง, อลูมิเนียมออกไซด์ จะเกิดจากตัวกลางที่อิ่มตัวด้วยของยิ่ง (supersaturate media) ซึ่งจะมีขนาดในระดับไมครอนและมีความยาวหลายเซนติเมตร whiskers ที่ได้บางอันมีความแข็งแรงต่อการทดสอบการโค้ง, การบิด และแรงดึง

ในปีค.ศ. 1958 Nabarro and Jackson<sup>(16)</sup> ได้เตรียม whiskers ของสาร sulphur trioxide และ stimony ด้วยวิธี Vapour-Liquid-Solid (VLS) phase และเกิดขึ้นได้เอง (spontaneously) ที่ผิวของ metal glassy plate และ powder ที่มีความอิ่มตัวด้วยของยิ่ง (super saturation) ทิศทางการเกิด whiskers จะเจริญสัมพันธ์กับความยาวของทุก whiskers โดยทำมุม 30, 60 และ 90 องศา กับพื้นผิว ตัวอย่างการเกิดของ whiskers ที่เกิดจาก based และ drop ด้วย liquid phase แสดงในรูปที่ 2.5 ต่อมาในปี ค.ศ. 1964-1965 Wagner and Ellis ได้เตรียม Whiskers โลหะ ของ C (diamond),  $\text{CaB}_6$ , GaAs, GaP,  $\text{NiBr}_2$ , Se, Si และ SiC ด้วยวิธี Vapour-Liquid-Solid (VLS) ดังแสดงในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.5 แสดงไดอะแกรมการปลูก whiskers ด้วยวิธี Vapour-Liquid-Solid (VLS) ของสาร InAs wire nucleated โดยอะตอมของ As<sup>(17)</sup>

ตารางที่ 2.2 แสดงการเจริญเติบโตของwhiskersโดยวิธี VLS<sup>(18)</sup>

| Materials         | Solvent       | Form     | Size           | Reference                 |
|-------------------|---------------|----------|----------------|---------------------------|
| C(diamond)        | Ni, Fe, Mn    | Whiskers | 130x50 $\mu$ m | Derjaguin et al.(1968)    |
| CaB <sub>6</sub>  | -             | Whiskers | 100x20 $\mu$ m | Rea and Kostiner(1971)    |
| GaAs              | Au, Pd, Pt    | Whiskers | -              | Barns and Ellis(1965)     |
| GaP               | Ga            | Whiskers | -              | Holonyak et al.(1965)     |
| NiBr <sub>2</sub> | Cu,Co, Mn, Fe | Whiskers | -              | Sickafus and Barker(1967) |
| Se                | Tl            | Whiskers | -              | Keezer and Wood(1966)     |
| Si                | Au            | Whiskers | 200 $\mu$ m    | Wagner and Ellis(1964)    |
| SiC               | Si            | Whiskers | -              | Berman and Ryan(1971)     |

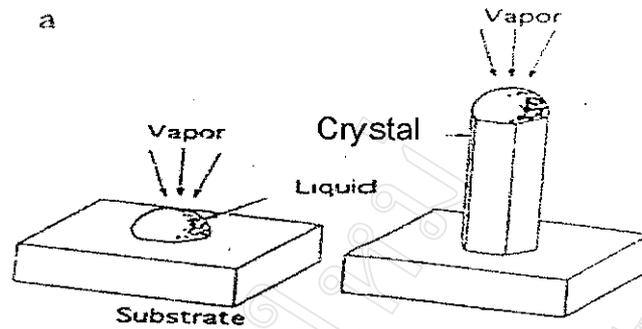
โดยลักษณะการเกิดของ whiskers โดย VLS นี้ได้มีการเสนอโมเดลในการเกิดอยู่ 2 ลักษณะ ดังต่อไปนี้

1. Tip Growth

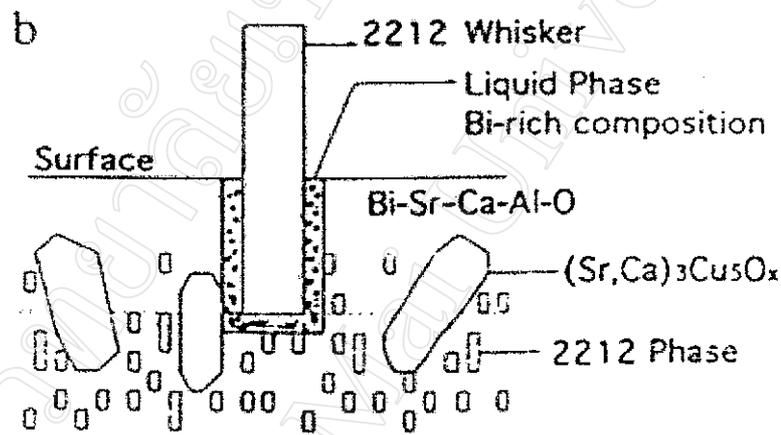
โดยโมเดลนี้คิดว่า มีส่วนของ liquid droplet ถูกกักเอาไว้อยู่ภายใต้พื้นผิวในบริเวณที่เหมาะสมสำหรับการหลุดออกมาเพื่อกลายเป็นไอ โดย droplet เมื่อหลุดออกมาแล้วจะเป็นตัวลากลายเป็นของแข็ง ซึ่งมักจะเรียกว่า VLS ball โดย VLS ball นี้จะเป็นต้นกำเนิดของ whiskers ต่อไป ดังรูป 2.6

2. End Growth

สำหรับโมเดลนี้จะคิดว่า บริเวณตำแหน่งของพื้นผิวจะมีการขาดหายไปของส่วนของ liquid droplet ทำให้ตำแหน่งนี้เหมาะสมสำหรับการเกิดการระเหยออกมา ซึ่งเมื่อระเหยออกมาแล้วจะถูกยึดเอาไว้ด้วยผิวบริเวณรอบข้าง แล้วเกิดการแพร่เข้ามาขององค์ประกอบรอบข้าง (Bi-rich liquid phase) ทำให้เกิดการเติบโตของ crystals โดยที่ complex oxide (BiSrCaAlO) บริเวณใกล้ ๆ พื้นผิว จะประพฤติตัวเหมือนเป็น crucible เล็ก ๆ (microcrucible) ดังรูป 2.7



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการเกิดของ whiskers ตามโมเดล Tip Growth<sup>(19)</sup>



รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะการเกิดของ whiskers ตามโมเดลของ End Growth<sup>(19)</sup>

## 2.7 การปลูก whiskers ตัวนำยวดยิ่งของ Bi-Sr-Ca-Cu-O

หลังจากที่ได้มีการพบสารตัวนำยวดยิ่งของสารประกอบออกไซด์ระบบ Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) ที่เป็นแบบมัลติเฟส โดย Bi-2212 มี  $T_c = 80$  K และ Bi-2223 มี  $T_c = 110$  K แล้ว ต่อมาก็มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่าน อาทิเช่น Jung และคณะ, Matsubara และคณะ และ Suparek Aukkaravittayapun ได้ประสบความสำเร็จในการปลูก whiskers ตัวนำยวดยิ่ง BSCCO ด้วยวิธีการและเงื่อนไขพิเศษต่าง ๆ ดังได้กล่าวถึงรายละเอียดในบทที่ 1 นั้น โดยแต่ละกลุ่มวิจัยจะให้ความสำคัญคือ อัตราส่วนของสารเริ่มต้น (starting composition), สารที่ใช้ปลูก whiskers (growth material), อุณหภูมิ (growth temperature), บรรยากาศที่เกี่ยวข้องกับการเกิด whiskers (growth atmosphere) และเวลาที่ใช้ในการปลูก whiskers (growth time) ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงวิธีการปลูก whiskers ของสารตัวนำยวดยิ่งระบบ BSCCO<sup>(15)</sup>

| Starting composition |     |     |     |          | Melting<br>°C / min | Growth<br>Temperature | Growth<br>time | Growth<br>atmosphere      | Maximum<br>length |
|----------------------|-----|-----|-----|----------|---------------------|-----------------------|----------------|---------------------------|-------------------|
| Bi                   | Sr  | Ca  | Cu  | Dopant   |                     |                       |                |                           |                   |
| 2.0                  | 1.9 | 2.2 | 4.0 | 0.5(Pb)  | 1150/30             | 840°C                 | 5 days         | O <sub>2</sub> 150 ml/min | 15 mm             |
| 2.0                  | 1.9 | 2.2 | 4.0 | 0.5(Li)  | 1200/30             | 845°C                 | 5 days         | O <sub>2</sub> 150 ml/min | 10 mm             |
| 2.0                  | 1.9 | 2.2 | 4.0 | -        | 1200/30             | 860°C                 | 5 days         | O <sub>2</sub> 150 ml/min | 10 mm             |
| 1.0                  | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 0.5(Al)  | 1150/30             | 860°C                 | 3 days         | Air                       | 8 mm              |
| 1.8                  | 1.9 | 2.1 | 3.1 | 0.35(Pb) | 1150/30             | 820°C                 | 5 days         | O <sub>2</sub>            | 8 mm              |
| 2.0                  | 2.0 | 4.0 | 5.0 | 0.5(Pb)  | 1150/30             | 820°C                 | 4 days         | O <sub>2</sub>            | 8 mm              |
| 3.0                  | 2.0 | 2.0 | 4.0 | -        | 1100/30             | 840°C                 | 4 days         | O <sub>2</sub>            | 15 mm             |

### 2.7.1 อัตราส่วนของสารเริ่มต้น (starting composition)

การปลูก whiskers ตัวนำยวดยิ่งของ BSCCO สามารถปลูกโดยใช้อัตราส่วนของสารเริ่มต้นได้หลากหลาย เช่น อัตราส่วน 2:2:1:2 ไม่สามารถปลูกได้ง่าย บางรายงานจะมีเครื่องบ่งชี้ว่า การเติม Pb หรือ Li ลงไปใน whiskers จะช่วยลดอุณหภูมิการปลูก whiskers ลง ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราส่วนของสาร สำหรับการปลูก whiskers นั้นมีขอบเขตอย่างกว้างขวางที่ whiskers สามารถเกิดได้ บางรายงานแสดงให้เห็นว่าการเกิดของ whiskers นั้นต้องเติมออกซิเจน<sup>(20,21)</sup> ในอัตราส่วนของสารเริ่มต้น แต่การเติมออกซิเจนนั้นจะไม่จำเป็นเมื่อเราใช้เบ้าหลอมเป็นออกซิเจน (alumina boat) ในการหลอมเหลว ส่วนการใช้เบ้าหลอมเป็น platinum นั้นมีการวิจัยแล้วพบว่าไม่สามารถทำให้เกิด whiskers ได้

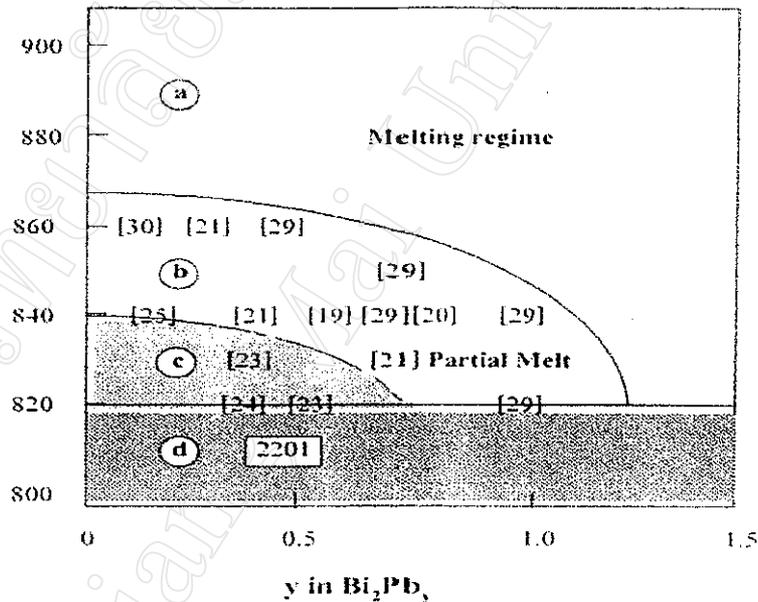
### 2.7.2 สารที่ใช้ปลูก whiskers (growth materials)

การปลูก whiskers จะใช้วิธี melt-quenched glassy ในการ growth materials ซึ่งมีความจำเป็นที่ growth materials ต้องเป็น glass โดย Matsubara และคณะ<sup>(22,23)</sup> รายงานว่า whiskers เกิดได้จาก glassy plate ซึ่งไม่ใช่ polycrystalline และการเกิดของ whiskers จาก growth materials ที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ สาร amorphous และสาร polycrystalline ซึ่งทั้ง 2 ชนิด นี้ได้มาจากการหลอมเหลว เสร็จแล้ว และอัตราส่วนของสารเริ่มต้นเหมือนกัน หลังจากการ anneal สารทั้ง 2 ด้วยเงื่อนไข และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิด whiskers ผลปรากฏว่า whiskers เกิดได้จาก กลุ่ม amorphous glass เท่านั้น

### 2.7.3 อุณหภูมิ (growth temperature)

จากตารางที่ 2.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก whiskers จะแตกต่างกันออกไปตามอัตราส่วนของสารเริ่มต้น ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก whiskers เป็นตัวแปรสำคัญ และต้องควบคุมให้อยู่ในช่วงแคบ ๆ เป็นช่วงอุณหภูมิของการหลอมเหลวเพียงบางส่วนเท่านั้น (partial temperature) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าของ  $y$  ในสาร  $\text{Bi}_2\text{Pb}_y$  กับอุณหภูมิ โดยมีการพิจารณาอยู่ 4 ขอบเขตคือ (a) เป็นขอบเขตของการหลอมเหลว, (b) และ (c) เป็นขอบเขตของการเกิด whiskers และ (d) เป็นขอบเขตที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิ  $820^\circ\text{C}$  เหมาะสำหรับการเกิด whiskers เฟส 2:2:0:1<sup>(24,25)</sup>

Growth Temperature °C



รูปที่ 2.8 แสดงกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าของ  $y$  ใน  $\text{Bi}_2\text{Pb}_y$

### 2.7.4 บรรยากาศของการปลูก whiskers (growth atmosphere)

whiskers สามารถปลูกได้ในบรรยากาศ และบรรยากาศของก๊าซออกซิเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าบรรยากาศไม่จำเป็นต่อการเกิดของ whiskers อย่างไรก็ตามมีการรายงานถึงอัตราการเพิ่มก๊าซออกซิเจนให้กับ whiskers<sup>(26)</sup> มีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มที่ปลูก whiskers โดยใช้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน เพราะจะช่วยให้คุณภาพและการเกิดของ whiskers ดีขึ้น นอกจากนี้ค่า  $T_c$  ของ whiskers ตัวนำยวดยิ่งนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณก๊าซออกซิเจนที่เข้าไปรวมกับ whiskers<sup>(27)</sup> ยิ่งกว่านั้นการปลูก whiskers ในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจนที่บริสุทธิ์สูงยังทำให้ whiskers ตรงได้ด้วย<sup>(26)</sup> ซึ่งการปลูก whiskers ในบรรยากาศ

ของกาซออกซิเจนมีค่า  $T_c$  ประมาณ 75-80 K ถ้าต้องการให้ค่า  $T_c$  สูงขึ้นควรทำการ anneal whiskers ในช่วงอุณหภูมิ 700-800 °C ในออกซิเจนความดันต่ำ<sup>(28)</sup>

### 2.7.5 เวลาที่ใช้ในการปลูกwhiskers (growth time)

เวลาที่เหมาะสมกับการปลูกwhiskers คือประมาณ 3-5 วัน ซึ่งจากการวิจัยพบว่า เวลาที่ใช้ในการปลูกwhiskers นั้นจะแปรผันตรงกับความยาวของ whiskers แต่ความสัมพันธ์นี้เป็นจริงเฉพาะช่วงเวลาไม่เกิน 5 วัน ซึ่งจากการวิจัยก็พบว่าความยาวของ whiskers มีขอบเขตที่จำกัด โดยจะให้ความยาวที่สุดเมื่อใช้เวลาในการปลูก 5 วัน

## 2.8 กระบวนการ Heat treatment

กระบวนการ Heat treatment จำแนกออกเป็นขั้นตอนดังนี้

2.8.1 การเผาผง (Calcination) เป็นการเผาผงสารในบรรยากาศ ณ จุดที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลว (fusion point) ของสาร เพื่อให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของสารคลุกเคล้าเข้ากัน ซึ่งปกติจะทำการเผาในเตาเผาแบบท่อเปิดที่หมุนได้ เป็นขั้นตอนที่ต้องการไล่ความชื้นในเนื้อสาร และองค์ประกอบบางอย่างที่แยกสลายออกได้เมื่อโดนความร้อน และสารบางชนิดที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมอาจถูกทำให้เป็นออกไซด์หรือสารประกอบบางอย่างได้

2.8.2 การอัดเม็ด จะทำให้เนื้อสารเกาะกันแน่นและคงรูปอยู่ได้ ทำการอัดเม็ดสารตัวอย่างในแม่พิมพ์ด้วยแรงดันสูง

2.8.3 กระบวนการ sinter เป็นกระบวนการที่นำเอาสารตัวอย่าง ไปเผาในเงื่อนไขที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลว (melting point) ที่เหมาะสม จะทำให้สารตัวอย่างเกิดการยึดเกาะกันเป็นสารประกอบ ซึ่งการเผานั้นจะขึ้นอยู่กับการเลือกเงื่อนไข 2 อย่างคือ

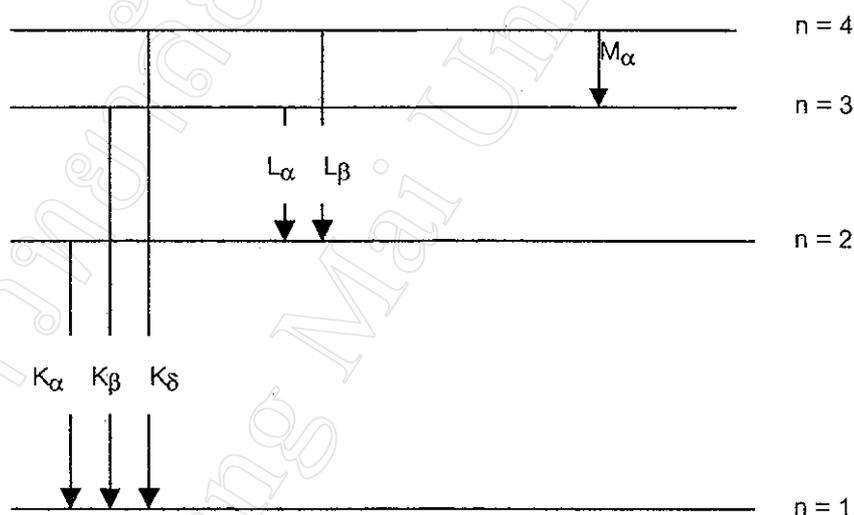
2.8.3.1 อุณหภูมิในการเผาสารตัวอย่างจะต้องทำการเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไปสารอาจเกิดการหลอมเหลวได้ และถ้าเผาที่อุณหภูมิต่ำเกินไปสารจะจับตัวกันเป็นองค์ประกอบที่มีโครงสร้างไม่เป็นไปตามที่ต้องการ

2.8.3.2 เวลาเป็นสิ่งสำคัญในการเผาสารตัวอย่างด้วย ถ้าใช้เวลาในการเผานาน ขณะที่เผาที่อุณหภูมิสูง ๆ สารอาจเกิดการหลอมเหลวได้ อัตราการเพิ่มหรือการลดอุณหภูมิก็ต้องกระทำในระยะเวลาที่เหมาะสมด้วย

## 2.9 การ Transition ของสาร

เมื่ออะตอมของสารถูกชนด้วยอิเล็กตรอน จะทำให้อิเล็กตรอนของสารหลุดออกไปทำให้มีที่ว่างในชั้นพลังงานเกิดขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่าจะ transition มาอยู่แทนที่ช่องว่างที่เกิดขึ้นนั้น ซึ่งผลการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานนี้ จะมีการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์

โดยที่เมื่อเกิดการ transition ระหว่างระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่าไปชั้นต่ำ  $n = 1$  (K-shell) ซึ่งถ้าเป็นการ transition ระหว่างชั้น  $n = 2$  ไปสู่ชั้น  $n = 1$  เราเรียกว่ารังสี  $K_{\alpha}$  ถ้าเป็นการเกิดการ transition ระหว่างชั้น  $n = 3$  ไปสู่  $n = 1$  เราเรียกว่ารังสี  $K_{\beta}$  ดังแสดงและเกิดเช่นเดียวกันสำหรับ L-series ดังในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการ transition

และเนื่องจากอะตอมของสารแต่ละชนิดมีเลข atomic number ที่แตกต่างกัน ดังสมการที่ 2.6

$$E_n = -(13.6 \text{ eV}) \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.6)$$

ทำให้เราสามารถวิเคราะห์ว่า peaks ที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งนั้นๆ ได้มาจากสารชนิดใด ซึ่งประโยชน์ตรงนี้ได้ถูกนำมาใช้เครื่อง SEM ได้นำมาใช้เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างในฟังก์ชันการทำงาน EDX