

บทที่ 5

สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ได้ทำการศึกษาค่าสภาพความต้านทานแบบแอนไอโซโทปิกของผลึกเชิงเดี่ยวของสารตัวนำยวดยิ่ง $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ที่การได้ปด้วย $\text{Sr}(x)$ ที่ $x = 0.2, 0.3$ และ 0.35 โดยการวัดแบบ four-point method ทำการวัดใน Closed Circuit Refrigerator ที่มีฮีเลียมเป็นตัวจ่ายความเย็นให้กับระบบ ในช่วงอุณหภูมิ 20 - 300 เคลวิน ซึ่งผลการวัดค่าสภาพความต้านทานมีรายละเอียดสรุปได้ดังนี้

5.1 ผลของการปริมาณสตรอนเทียม(Sr)กับค่าสภาพความต้านทาน

$x = 0.2$

ผลจากการวัดค่าสภาพความต้านทานสารพบว่า มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าของสารนำยวดยิ่งที่อุณหภูมิต่ำและมี $T_{c, \text{onset}}$ ที่ 31 เคลวิน จากรูปที่ 4.5 ค่า ในช่วงอุณหภูมิ 100 - 300 เคลวิน ρ_{ab} มีค่าสภาพความต้านทานลดลงเป็นแนวเส้นตรงเมื่ออุณหภูมิลดลง ในขณะที่ ρ_c มีลักษณะการลดลงของเส้นกราฟจะลักษณะเป็นเส้นโค้งอย่างเห็นได้ชัด แล้วจึงค่อยขึ้นอย่างรวดเร็ว ก่อนที่สารจะเปลี่ยนจากสถานะปกติไปเป็นสถานะการนำยวดยิ่ง จากเส้นกราฟมีลักษณะเป็นแบบ semiconductor-like แตกต่างจากกราฟของ ρ_{ab} ที่มีลักษณะเป็น metallic-like เมื่อนำมาหาความสัมพันธ์รูปที่ 4.5 พบว่า $\rho \propto T^n$ เมื่อ n เป็นค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิซึ่งจากการคำนวณหาความสัมพันธ์ ได้ค่าเท่ากับ

$n = 1.56$ ขณะที่ H. Takagi et.al.^[21] ได้เท่ากับ $n = 1.5$ ซึ่งที่ normal-state พบว่า $\rho_{ab} \neq \rho_c$ และทุกช่วงอุณหภูมิ $\rho_{ab} < \rho_c$ ค่าสภาพความต้านทาน ρ_c มีค่ามากส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้าที่ไหลในทิศทางแกน c ทำให้มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าไม่ดี ทั้งนี้อาจเกิดจากการชนกับโฟนอนในโครงสร้างผลึกมากในทิศทางนี้หรือเกิดการรบกวนการเคลื่อนที่ของพาหะนำไฟฟ้า

$x = 0.3$ และ 0.35

จากรูปที่ 4.7-4.10 ค่า ρ_{ab} , ρ_c เปลี่ยนกับอุณหภูมิมีลักษณะเป็นเส้นตรง ได้ความสัมพันธ์โดยประมาณว่าค่าสภาพความต้านทานเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น $\rho \propto T$ และทุกช่วงอุณหภูมิ $\rho_{ab} < \rho_c$ ซึ่งค่าสภาพความต้านทานที่ $x = 0.3$ มีค่าน้อยกว่า $x = 0.35$ กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แต่ต่างกันที่ค่าสภาพความต้านทาน จากสมการ 2.21 นำมาหาสมการความสัมพันธ์ของค่าสภาพความต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิของแต่ละค่า จากตารางที่ 5.1 พบว่าค่าสภาพความต้านทานของสารเจือปนที่อยู่ในโครงสร้างผลึกที่ระนาบ Cu-O มีค่าน้อยกว่ามาก และค่าสภาพความต้านทานที่เกิดจากการสั่น เนื่องจากความร้อนของโครงผลึกนั้นมีค่าน้อยกว่าพิจารณาจากค่าความชันที่เกิดขึ้น แยกพิจารณาได้ 2 ส่วน นั่นคือ ค่าสภาพความต้านทานของการได้ปที่ $x = 0.3, 0.35$ พบว่าค่าสภาพความต้านทานที่เกิดจากการกระเจิงของคลื่นอิเล็กตรอนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิมียคาลดลง และค่าสภาพความต้านทานที่เกิดจากความร้อนของผลึกพิจารณาจากความชันของระนาบมีอัตราลดลงในขณะที่ ρ_c มีอัตราลดลง เป็นผลที่เกิดขึ้นจากการเติมสาร Sr ลงไปใน La_2CuO_4 เมื่อเติมสาร Sr มากขึ้นสารมีผลทำให้สารประกอบ $La_{x-2}Sr_xCuO_4$ มี ρ_{ab} ที่สถานะการนำปกติมีความบริสุทธิ์มากขึ้น แสดงไว้ในเฟสไดอแกรมของ $La_{x-2}Sr_xCuO_4$ ส่งผลให้การเกิดค่าสภาพความต้านทานที่เกิดจากการสั่นของโครงสร้างผลึกเนื่องจากความร้อนมีค่ามากขึ้น เป็นไปตาม กฎของ Matthiessen^[34]

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิที่การได้ป $x=0.2, 0.3$ และ 0.35 ตามลำดับที่ได้จากการ fit curve ของข้อมูลที่ได้จากการทดลองโดยใช้โปรแกรม Microcal Origin เวอร์ชัน 4.1

X	$\rho_{ab} (\times 10^{-4} \text{ Ohm-cm.})$	$\rho_c (\times 10^{-1} \text{ Ohm-cm.})$
0.2	$\rho_{ab}(T) = 36.03(\pm 0.01) + 30.64(\pm 0.01)T^{1.56(\pm 0.01)}$	-
0.3	$\rho_{ab}(T) = 1.40(\pm 0.008) + 0.016(\pm 0.0004)T$	$\rho_c(T) = 0.39(\pm 0.01) + 0.002(\pm 0.0004)T$
0.35	$\rho_{ab}(T) = 0.07(\pm 0.01) + 0.005(\pm 0.002)T + 1.04(\pm 0.002)T^2$	$\rho_c(T) = 0.65(\pm 0.002) + 0.006(\pm 0.0006)T$

ในสถานะปกติ ขณะที่ค่าสภาพความต้านทานในระนาบ Cu-O มีค่าน้อยกว่าในแนวตั้งฉากกับระนาบถึง 3 order จากรูปที่ 4.5-4.10 จากค่าสภาพความต้านทานที่เกิดขึ้นนี้อาจกล่าวได้

ว่าระยะทางที่ กระแสไฟฟ้าเคลื่อนที่ในแนวแกน c มีระยะทางในการเคลื่อนที่มากกว่าหรือสิ่งรบกวนในการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้ามากกว่า ระบาย Cu-O ผลของค่าสภาพความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปนี้เป็นผลมาจากการแทนที่ของ La^{3+} ด้วย Sr^{2+} ที่ได้ลงไป

5.2 ผลการได้ป Sr ที่มีต่อโครงสร้างผลึก

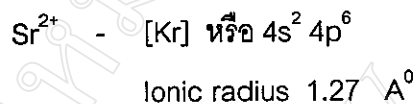
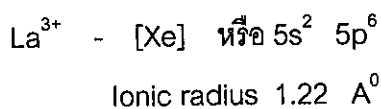
ผลของปริมาณ Sr ที่เพิ่มเข้าไปใน $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ สารเริ่มเปลี่ยนเป็นสารตัวนำยิ่งยวดที่ $x = 0.07$ และเมื่อเพิ่มปริมาณ Sr ลงไปจนถึงจุด ที่ให้อุณหภูมิวิกฤตที่สูงที่สุดที่ การได้ป $x = 0.15$ มีอุณหภูมิวิกฤต 39.5 เคลวิน จากนั้นเมื่อเพิ่ม สารไปเรื่อยๆ อุณหภูมิวิกฤตจะลดลงจนกระทั่งสารไม่เป็นสารตัวนำยิ่งยวดที่ $x > 0.275$ สารมีความเป็นโลหะมากขึ้นดังแสดงในเฟสไดอแกรม รูปที่ 2.9 และมีการเปลี่ยนโครงสร้างของสารจาก orthogonal เป็น Tetragonal ผลของการเติม Sr ที่ส่งผลต่อโครงสร้างสารอาจแบ่งออกเป็น 2 สาเหตุได้ว่า

- 1) การแทนที่ตำแหน่งของ La^{3+} ในโครงสร้างผลึกด้วย Sr^{2+}
- 2) การเกิด Cu^{3+} เพิ่มมากขึ้นกว่าที่จะเป็น Cu^{2+}

5.2.1 ผลต่อโครงสร้างผลึก

การแทนที่ของ Sr^{2+} จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ La^{3+} พิจารณาจากรูปที่ 5.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอม Sr^{2+} มีค่ามากกว่า La^{3+} แม้ว่า La นั้นจะมีมวลอะตอมมากกว่า Sr ก็ตาม ทำให้โครงสร้างของสารมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก orthorhombic ไปเป็น tetragonal มากขึ้นจากรูปที่ 2.24 แสดงเฟสไดอแกรมของสาร $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ทั้งนี้เพราะค่า พารามิเตอร์ในแนวแกน c มีค่ามากขึ้นขณะที่ค่าพารามิเตอร์ a มีค่าลดลงตามการเพิ่มของปริมาณ Sr จากการศึกษาของ K. Sreedhar^[18] ดังรูปที่ 5.3 แสดงอัตราการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของพารามิเตอร์ของ c/a จะมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง $0.01 < x < 0.33$ จากลักษณะของแตกตัวให้อิออนการจับกันของไอออนจะเลือกจับกันและให้อิออนแก่ ตัวรับแล้วทำให้พลังงานของตัวเองพลังงานน้อยและมีระดับอะตอมเสถียรที่สุด ลักษณะของการแตกตัวให้อิออนของ Sr เมื่อแตกให้อิออนแล้วอิเล็กตรอนที่เหลือจะครบ shell ทำให้มีความเสถียรมากที่สุด ในขณะที่ La แม้ว่าจะแตกตัวให้อิออนไปแล้ว 3 ตัว แต่ก็ยังคงอยู่ที่ชั้น 5d – state ซึ่งยังคงไม่เสถียรและยังมีโอกาสแตกตัวให้อิออนได้อีก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของธาตุที่จัดอยู่ในหมวดธาตุทรานซิชัน ดังนั้นผลของการ

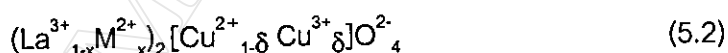
เคลื่อนที่อิเล็กตรอนในแนวแกน c จะมีการรบกวนของอิเล็กตรอนที่เกิดจาก La มากกว่า Sr ดังนั้นผลของค่าสภาพความต้านทานจะมีค่าลดลงตามการเข้าไปแทนที่ของ Sr ในโครงสร้างผลึก



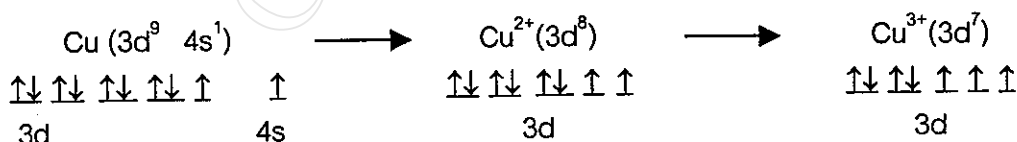
การเติมสาร Sr ในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้เกิดการสูญเสียออกซิเจนในโครงสร้างผลึกมากขึ้น เป็นอีกส่วนหนึ่งที่ทำให้ค่าสภาพความต้านทานที่ $x > 0.3$ มีค่าเพิ่มมากขึ้น

5.2.2 การเกิด Cu^{3+}

การเติมสาร Sr เข้าไปจะส่งผลต่อการปรับสมดุลไอออนของสาร $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ มีการเปลี่ยนแปลง ทั้งนี้ Sr แยกตัวให้อิเล็กตรอนเพียง 2 ตัว เป็น Sr^{2+} ดังนั้นอะตอมของสารจะต้องปรับไอออนของสารให้เข้าสู่สมดุลเท่ากับศูนย์ เขียนให้อยู่ในรูปสมการไอออนิกได้ว่า



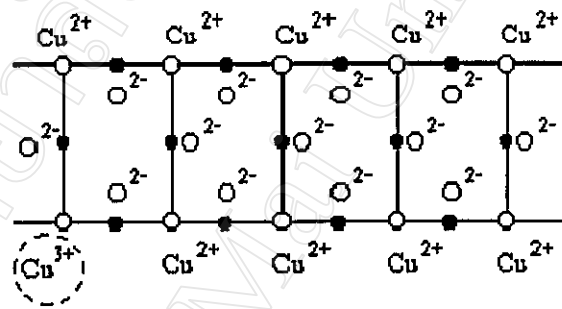
จากสมการที่ 5.2 $\delta = 2x$ ดังนั้น Cu^{3+} จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม Sr(x) ในปริมาณ $x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ และ 0.35 จะได้ Cu^{3+} เท่ากับ $0.1, 0.15, 0.20, 0.3$ และ 0.35 ส่งผลให้การแตกตัวของคอปเปอร์จะเป็น Cu^{3+} มากขึ้น ซึ่ง Cu^{3+} เป็นตำแหน่ง low-spin จะมีความเสถียรมากกว่า Cu^{2+} ที่อยู่ในสถานะ Square-planar หรือ ออกตะฮีดรอน



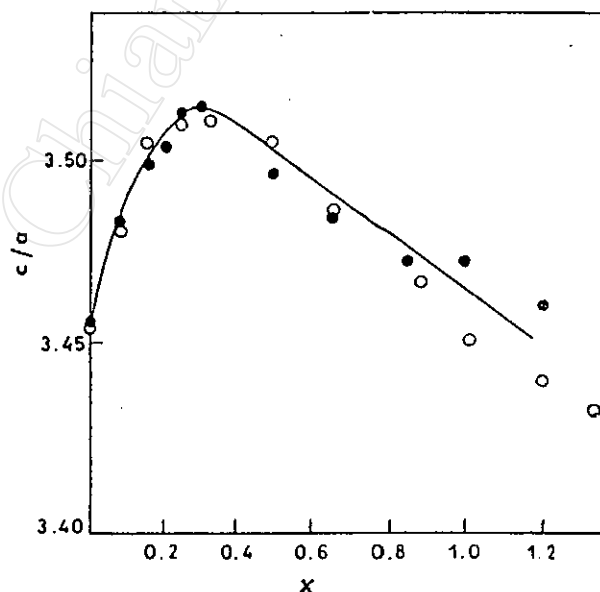
รูปที่ 5.1 แสดงแผนภาพการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Cu, Cu^{2+} และ Cu^{3+}

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ มีโครงสร้างเป็น Tetragonal ที่อุณหภูมิสูง ภายในของโครงสร้างผลึกแบ่งออกเป็นชั้นของ CuO_2 Square-planar ในระนาบ a - b ที่ต่อกันคล้ายตาข่าย ดังรูปที่ 5.1 ผล

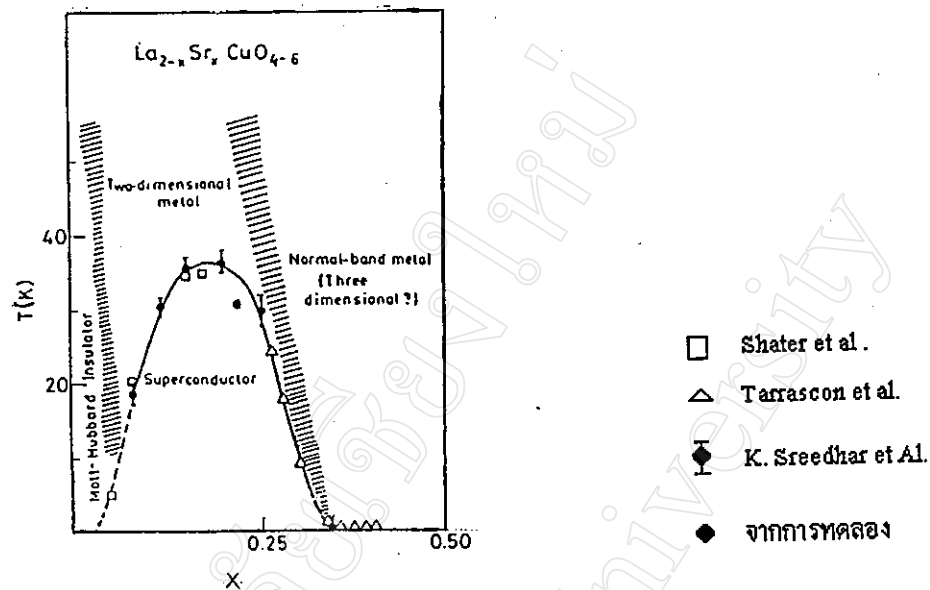
ของการแตกตัวของ Cu ทำให้เกิด covalency กับออกซิเจนเพิ่มขึ้น สารจะพยายามจัดรูปแบบออร์บิทัลใหม่โดย Cu^{3+} จะมีการไฮบริดไดเซชัน เป็น d^3 - state ขณะที่ออกซิเจนจะเป็นแบบ sp^2 - state ผลของการไฮบริดไดเซชันของคอปเปอร์ใหม่ทำให้การ overlap กับออกซิเจนมีค่าเพิ่มมากขึ้นทำให้พลังงานที่เกิดจากการยึดเหนี่ยวนี้มีค่ามากขึ้น พันธะที่เกิดขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงจากพันธะอิกอนิกไปเป็นพันธะโลหะเพราะพลังงานที่เกิดขึ้น และ ความยาวของแกนพันธะมีค่าลดลงผลให้ค่า lattice parameter a มีค่าลดลง ดังรูปที่ 5.3 และจากคุณลักษณะของสารประกอบออกไซด์ที่เป็นโลหะพบว่า การแตกตัวเป็นจะมีการแตกตัวเป็น Cu^{3+} ซึ่งสอดคล้องกับการได้ปที่สารมีการเปลี่ยนแปลงจากฉนวนไปเป็นโลหะมากขึ้น เป็นไปตามปริมาณของ carrier concentration ที่เพิ่มขึ้นภายในสาร ตามปริมาณการได้ป Sr



รูปที่ 5.2 ภาพแสดงตำแหน่งของ Cu^{3+} ใน Square-planar อย่างง่าย ๆ เป็นผลจากการได้ป Sr



รูปที่ 5.3 แสดงกราฟอัตราส่วนของค่า lattice parameter , c/a ตามการได้ป $\text{Sr}(x)$



รูปที่ 5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิวิกฤตและการได้ไป $Sr(x)$ ของสาร $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ^[18]

5.3 ข้อเสนอแนะ

1. การติด contact ดังวิธีที่กล่าวไว้ในบทที่ 4 ให้ผลของค่า Ohmic contact ที่ต่ำและเหมาะสมกับสารที่มีลักษณะเป็นแท่งทรงสี่เหลี่ยม ผลของการทำด้วย gold paint แล้วนำมาผ่านความร้อน จะให้ผลของ ohmic contact ที่ต่ำกว่าการใช้ silver paint และมีความคงทนต่อการบุดหรือกะเทาะจากการติดกับลวดทองแดง
2. ในการติดcontact วิธีนี้ควรเลือกใช้ลวดทองแดงที่มีขนาดเล็กๆ เพราะง่ายต่อการตัดหรืองอ และให้ความยืดหยุ่นได้ดีกว่าลวดที่มีขนาดใหญ่
3. ในการวัดค่าสภาพต้านทานในระบบสุญญากาศ การวัดค่าในช่วงลดอุณหภูมิลงนั้นจะเป็นค่าสภาพความต้านทานที่ไม่ถูกต้อง ทั้งนี้อุณหภูมิที่ Sample holder กับอุณหภูมิของเครื่อง closed circuit refrigerator จะมีอุณหภูมิต่างกันประมาณ 4 องศาเซลเซียส ดังนั้นค่าที่วัดได้อาจจะไม่ใช่ว่าที่อุณหภูมิอ่านได้ ควรทำการวัดในช่วงขาขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งมีความแตกต่างของอุณหภูมิประมาณ ± 1 องศาเซลเซียส