Estudio preliminar de la creación de una “zona caliente” en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizando una corriente continua

M^a D. VÁZQUEZ-NAVARRO¹, I.A. BLECH² Y J.E. EVETTS³

¹Dept. of Materials, Imperial College, London, SW7 2BP, (GB), * ²AUXILLIUM, 1238 Nightingale Ct., Los Altos CA. 94024, ³(EEUU), **University of Cambridge, Dept. of Materials, Cambridge CB2 3QZ, (GB)

Este trabajo presenta un estudio de los procesos que dan lugar al fenómeno en el que un “punto” o zona caliente se forma al aplicar una diferencia de potencial a los extremos de una barra de óxido superconductor. El material superconductor utilizado en este caso es $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. El equilibrio entre los flujos iónicos debidos a la diferencia de potencial y a la distribución de temperatura se han utilizado para explicar la formación y el movimiento de la zona a lo largo de la muestra. Este artículo presenta los resultados teóricos obtenidos utilizando un modelo que tiene en cuenta los procesos de electromigración y difusión iónica que dan lugar a este fenómeno.

Palabras clave: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conductividad mixta, no-estequiometría, difusión de iones.

Preliminary study of the formation of a “hotzone” in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ using DC

This work presents a study of the processes that give rise to the Direct Current Zoning effect. This effect consists in the formation of a hot zone in a superconducting rod when a potential difference is applied to it. The superconducting material used in this case was $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The formation and movement of the zone in the bar can be explained studying the balance between the ionic fluxes created due to the potential difference and to the temperature distribution along the bar. This paper presents the theoretical results obtained using a computer model developed that takes into account the processes of electromigration and ionic diffusion that give rise to the Direct Current Zoning effect.

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mixed conductivity, non-stoichiometry, ion diffusion.

1. INTRODUCCIÓN

La formación de una zona caliente móvil en una barra del óxido superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) cuando se aplica una diferencia de potencial en sus extremos (1-4) se ha observado también en otros materiales superconductores: Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (5, 6) y GdBCO (7, 8). No hay hasta el momento ningún informe de que tal fenómeno se haya observado en otros materiales. La formación de la zona caliente está directamente relacionada con el aumento de la movilidad de los iones oxígeno dentro de la muestra debido al aumento de temperatura y al consecuente cambio de la conductividad iónica y la resistividad de la muestra (9, 10). No se sabe aún a ciencia cierta la razón de la nucleación de la zona en la muestra, aunque se cree que puede ser debido a la presencia de irregularidades microestructurales que dan lugar a una mala disipación del calor generado con el paso de la corriente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) se han preparado utilizando la técnica de procesado con polímeros: se mezcla polvo de YBCO con un ligando (polivinilbutirato, por ejemplo), un plastificador y un disolvente en las proporciones adecuadas (ver referencias (11-13) para más información). La pasta resultante se pasa por unos rodillos para hacer una cinta de grosor controlado. Esta cinta se corta en barras que se calientan en aire a $\sim 500^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento lenta (1 a $2^\circ\text{C}/\text{min}$) para quemar los compuestos orgánicos de

la cinta. El material restante (una barra compacta de polvo de YBCO) se sinteriza en aire durante 10 h a 900°C y posteriormente se oxigena en una atmósfera de oxígeno puro (con un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$) a 500°C durante otras 10 horas. Las barras utilizadas tienen una sección transversal de unos 2 mm^2 aproximadamente y miden de 2.5 a 5 cm de largo.

Los extremos de las barras de YBCO se pintan con pasta de plata y se conectan con la misma pasta a unos hilos de plata. La diferencia de potencial se suministra con una fuente de alimentación Coutant LQT 200. Las medidas eléctricas se realizaron utilizando el método de las 4 puntas.

3. RESULTADOS

Cuando el voltaje se aumenta a unos $0.1\text{ V}/\text{min}$, se observa un aumento lineal de la intensidad (ver Fig. 1). Esta relación lineal entre V e I se mantiene hasta que en un determinado momento se observa que el valor de la intensidad de corriente disminuye abruptamente. Se puede decir que en este momento se ha formado una zona caliente en la muestra. Esta zona no siempre será visible en el momento en que la intensidad disminuye, puesto que la zona sólo se puede observar a simple vista cuando su temperatura es mayor que $550\text{--}600^\circ\text{C}$.

Durante estos experimentos, mientras se aumentaba la diferencia de potencial aplicada, se tomaron medidas de la temperatura a lo largo de la barra utilizando un termopar. Se puede ver en la Figura 2 que para bajos valores de voltaje se aprecia

en una región de la zona un ligero aumento de la temperatura respecto al resto de los puntos a lo largo de la barra. Este punto a temperatura más alta se desplaza hacia el cátodo mientras se va aumentando el voltaje. Esta irregularidad se va pronunciando cada vez más hasta que se hace visible a unos 3.4 V. La potencia necesaria para mantener el voltaje aplicado disminuye considerablemente una vez que la zona aparece en la muestra.

Si la diferencia de potencial se mantiene constante una vez que la zona aparece, se puede apreciar que ésta se mueve hacia el electrodo negativo a velocidades entre 2 y 0.3 mm/min. Se cree que la velocidad de movimiento de la zona está directamente relacionada con la microestructura de la muestra, puesto que se ha observado que la zona se mueve más lentamente en las barras más densas. Cambiando la polaridad se cambia el sentido de movimiento de la zona (ver Fig. 3).

El cambio de temperatura en la muestra con la diferencia de potencial aplicada a medida que pasa el tiempo se puede explicar del siguiente modo:

Inicialmente la temperatura de la muestra aumenta uniformemente con el voltaje aplicado debido al efecto Joule. La resistividad de la muestra cambia con la temperatura (ver Fig. 4 a)) y este cambio también es uniforme. Si en algún momento hay una fluctuación (aumento) en la resistividad, la temperatura aumenta en este punto. Se cree que las fluctuaciones ocurren en lugares donde la microestructura de la muestra es irregular; por ejemplo en grietas o en zonas donde la porosidad es alta. Este aumento en la temperatura da lugar a un aumento en el valor del coeficiente de difusión de oxígeno, favoreciendo el flujo de oxígeno dentro y hacia fuera de la muestra. La disminución en el contenido de oxígeno aumenta la resistividad del material, aumentando de nuevo la temperatura de la muestra. Este proceso da lugar a la formación de una zona cuando la disipación del calor generado en la fluctuación no es suficientemente rápido y se crea una pequeña región donde la temperatura es mayor.

El movimiento de la zona hacia el polo negativo ya ha sido descrito en la literatura (4) y se puede resumir del siguiente modo:

Una vez que se ha creado la zona en la muestra, la alta temperatura hace que el contenido de oxígeno en esta región más caliente disminuya. La movilidad de los iones oxígeno en la muestra es mayor puesto que la temperatura es elevada y éstos se mueven hacia el polo positivo. La redistribución y el aumento de la concentración de los iones oxígeno en el lado de la zona próximo al ánodo hace que la resistividad disminuya en esta zona y que aumente en el lado próximo al cátodo. La zona se desplaza, pues, hacia el polo negativo (ver Fig. 4 b)).

4. MODELO TEÓRICO DEL EFECTO DE FORMACIÓN DE LA ZONA CALIENTE

El modelo teórico desarrollado para completar el estudio de este fenómeno consiste en la utilización del análisis de elementos finitos para calcular la curva característica I-V de una barra de YBCO a la que se aplica una determinada diferencia de potencial, V, que aumenta con el tiempo (4, 14).

El programa de ordenador escrito para describir el fenómeno de creación de una zona caliente al aplicar una diferencia de potencial en la muestra está estructurado del siguiente modo: En primer lugar calcula la variación de temperatura en la barra de material debida al efecto Joule; una vez establecido el perfil de temperatura en la muestra, calcula la concentración de oxígeno en la barra de acuerdo con este perfil. El aumento del

Fig. 1 Curva característica I-V de una muestra de YBCO durante este fenómeno

Fig. 2 Perfil de temperaturas en la muestra a medida que se aumenta el voltaje aplicado a los extremos de la barra de YBCO. La zona se hizo visible a 3.4 V.

Fig. 3 Secuencia de fotografías que muestran el movimiento de la zona en una barra de YBCO. $V = 5.2 \text{ V}$ y $I = 3.6 \text{ A}$. Un cambio de polaridad cambia el sentido de movimiento de la zona. Las fotos están tomadas cada 10 minutos. Distancia entre las líneas en la escala junto a la muestra: 5mm

Fig. 4 a) Esquema que representa el proceso de formación de la zona; b) movimiento de la zona hacia el cátodo y variación de la resistividad en la muestra que da lugar a la presencia de la zona.

Fig. 5 Diagrama del proceso de cálculo de la variación en temperatura, distribución de oxígeno y propiedades eléctricas (conductividad) utilizado para el análisis teórico del fenómeno de formación de una zona caliente en una barra de YBCO

Fig. 6 Curva característica I-V del experimento y reproducción teórica del mismo. Línea continua: resultados experimentales; línea discontinua: teoría

valor del coeficiente de difusión de oxígeno con la temperatura aumenta la movilidad de los iones oxígeno y la presencia de un campo eléctrico modifica su distribución en la barra de YBCO (electromigración). Conociendo la temperatura y la variación del coeficiente de difusión de YBCO con la misma, se puede saber la conductividad del material en cada elemento considerado. Si se conoce el cambio de temperatura y la variación de la resistividad a lo largo de la muestra, se puede calcular la intensidad de corriente que pasa para cada valor del voltaje. Una vez realizados estos cálculos, el programa vuelve al principio del ciclo, calculando de nuevo la temperatura de la barra, etc. (ver Fig. 5).

Se ha intentado reproducir teóricamente los resultados experimentales utilizando este programa. De momento el modelo presenta una simplificación de la situación real, pero a pesar de todo se pueden observar las principales características del fenómeno de formación de la zona caliente: aumento de la temperatura para formar una zona y el movimiento de la misma hacia el cátodo.

La Figura 6 muestra cómo la reproducción teórica del resultado experimental presentado en la primera figura de este trabajo es bastante buena.

El cambio en la distribución de temperatura calculado utilizando el modelo teórico para el mismo caso (Fig. 7) se acerca también bastante a las medidas experimentales (ver Fig. 3). La reducción de la temperatura en los extremos de la muestra una vez que la zona se hace visible explica la reducción de la potencia necesaria para mantener la zona presente en la muestra.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo ha presentado un estudio del fenómeno de creación de una zona caliente al aplicar una corriente continua a una barra del óxido superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-8}$. Se presenta un análisis del movimiento de los iones oxígeno debido a la difusión química y la electromigración debido a la diferencia de potencial aplicada que dan lugar a la formación de una zona caliente en la barra de óxido superconductor.

Este estudio se ha completado con el diseño de un modelo teórico que tiene en cuenta los tres procesos que dan lugar a la formación de la zona: cambio de temperatura (efecto Joule), variación de la resistividad con la estequiometría de oxígeno del material y cambio en el valor del coeficiente de difusión de

Fig. 7 Cálculo teórico de la variación del perfil de temperatura con el tiempo cuando se aplica una diferencia de potencial de 4.5 V. Tiempo entre cada perfil de temperatura: 30 s

oxígeno con la temperatura. Los resultados teóricos reproducen bastante bien las medidas experimentales.

Este modelo ha permitido estudiar por primera vez la evolución de los procesos que dan lugar al fenómeno de creación de una zona caliente al aplicar una diferencia de potencial a la muestra. Los resultados obtenidos con el modelo han corroborado los supuestos realizados respecto a la distribución de temperatura y del contenido de oxígeno en la muestra.

BIBLIOGRAFIA

1. Yu.A. Osip'yan, R.K. Nikolaev, N.S. Sidorov, V.S. Bobrov y V.S. Tsoi, "Thermal-electrical domain in Y-Ba-Cu-O ceramic and its analogs", , JETP Lett., Vol. **47** 310-314. (1988)
2. V.S. Bobrov, E.A. Brenner, S.E. Esipov, A.N. Izotov, Yu A Koval', V.V. Korshunov, R.K. Nikolaev, L.A. Novomlinskii, Yu A Ossipyan, N.S. Sidorov y V. Sh. Shekhtman. B.C.H.Steele. R "Mobile Temperature-Electric Domain in YBCO Ceramics and its Analogues: The Main Properties and Nature", (1990)/01 (private communication).
3. V.I. Nefedov, A.N. Solokov. A.R. Vinogradov. T.A. Fomina, N.G. Shuranova, K.G. Oksenoid, G.I. Ramendik y E.A.Volkov, "Changes in the composition and Properties of High- T_c Superconducting Ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ after Passage of a Direct Current", Medeleev Commun., 21-22.(1992)
4. M.D. Vázquez-Navarro, "A thermogravimetric study of oxygen diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", , Tesis doctoral, University of Cambridge (1998)
5. E. Yanmaz, I.R. Harris y J.S. Abell, "Direct current zoning (DCZ) and direct current annealing (DCA) of melt-cast Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O rods", , J. of Alloys and Compounds, Vol. **185** 311-320. (1992)
6. E. Yanmaz, K. Donnelly, I.R. Harris y J.S. Abell, "Characterisation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O rods subject to direct current zoning (DCZ) and direct current annealing (DCA)", , J. of Alloys and Compounds, Vol. **195** 39-42. (1993)
7. T. Okamoto, B. Huybrechts y M. Takata, "Electric Field Sensitive Moving Hot Spot in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramics", , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **33** L1212-L1214. (1994)
8. T. Okamoto, B. Huybrechts y M. Takata, "Ionic Current Induced Migration in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics", , MRS Fall Meeting '94 (1994)
9. A.T. Fiory, M. Gurvitch, R.J. Cava and G.P. Espinosa, "Effect of oxygen desorption on electrical transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", , Phys. Rev. B, Vol. **36** pp. 7262-7265. (1987)
10. G.S. Grader, P.K. Gallagher y E.M. Gyorgy, "High-temperature resistivity of the $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ superconductor", , Appl. Phys. Lett., Vol. **51** pp. 1115-1117. (1987)
11. V.V. Modi, B.I. Lee, G.H. Haertling y D.R. Dinger, "Fabrication of tape cast $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by blending powders with varying particle size distributions", , Ceram. Trans. Vol. **18** 433-440.(1990)
12. K. Niwa, "Ceramic fabrication process before firing – tape casting (doctor blade method)", , Ceram. Jap. Vol. **19** 146 (1984)
13. C. Fiori, "Tape casting for obtaining ceramic substrates", , Ceramurgia Vol. **12**, 73 (1982)
14. M^a D. Vázquez-Navarro, I.A. Blech, J.E. Evetts, "Analysis and modelling of the Direct Current Zoning effect in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", , Pendiente de publicación