

# SOBRE LAS MEDICIONES CONDUCTIMÉTRICAS DE DIFUSIÓN DE OXÍGENO EN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+c}$

Ana M. Sauvage, H.G. Brizuela, J.M. Ferreyra, M.J. Villafuerte, D.A. Marchisio, M.A. Torres, L.A. Jaimovich y C. Hoffmann

*Instituto de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Roca 1800, 4000 Tucumán*

Las curvas de variación temporal de la resistividad de pastillas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+c}$ , sometidas a recocidos alternados en atmósfera de  $\text{O}_2$  y He, muestran una notable diferencia de forma entre las correspondientes a las etapas de pérdida y de ganancia de oxígeno, presentando la curva de la etapa de ganancia una variación inicial mucho más brusca. Los autores de las mediciones de la Ref. 1 han propuesto que esta diferencia es debida a que el paso limitante para la pérdida de oxígeno es algún proceso de superficie, que es lento comparado con la difusión de oxígeno en el cerámico. Otros autores<sup>2</sup> han sugerido la formación de una capa superficial, o un reordenamiento del oxígeno. En el presente trabajo se muestra que la diferencia de forma entre las curvas de pérdida y de ganancia de oxígeno puede explicarse en buena parte con un modelo simple de difusión de oxígeno en el cerámico.

## 1. INTRODUCCION

La conductividad eléctrica en el estado normal del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+c}$ , depende fuertemente del contenido "c" de oxígeno intercalado. Este hecho ha sido utilizado para realizar seguimiento de la pérdida o ganancia de oxígeno en este cerámico<sup>1,2</sup>. Se ha encontrado que la variación de la resistividad en función del tiempo es drásticamente distinta en las etapas de ganancia y de pérdida de oxígeno (ver por ejemplo fig. 2 de Ref. 1); así, se tiene que al recocer las probetas en atmósfera de oxígeno se produce un vertiginoso decrecimiento de la resistividad (etapa de ganancia de oxígeno), en contraste con el lento aumento de esta propiedad, cuando la probeta es recocida en atmósfera de He (etapa de pérdida de oxígeno). Los autores de estas mediciones han interpretado este hecho de la siguiente forma: "esto demuestra que los comportamientos en 'out-diffusion' y en 'in-diffusion' son asimétricos, siendo este último mucho más rápido. El comportamiento asimétrico sugiere que el proceso de 'out diffusion' no está limitado por difusión, sino por una reacción en superficie. Puesto que no está limitado por difusión, se espera que la distribución de oxígeno en el óxido sea homogénea durante la 'out-diffusion'" (Ref. 1, pag. 305, al final).

Ottaviani y col. han realizado también mediciones de este tipo<sup>2</sup>. Estos autores interpretan los resultados de la siguiente manera: "La presencia de una capa conductora continua alrededor de los granos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+c}$  puede ser la responsable de la variación observada; se ha estimado que una capa de 500 Å de espesor con  $c = 0,9$  es suficiente para producir el cambio mostrado. Sin embargo, la pre-

sencia de esta capa debería ser detectada por medio de mediciones de peso y revelada por mediciones de la resistividad a baja temperatura. Otra posible interpretación considera que el número de portadores es afectado por la posición de los átomos de oxígeno y no por la cantidad de oxígeno..." (Ref. 2, pág. 9072, al final).

En el presente trabajo queremos demostrar que, sin descartar la posibilidad de contribuciones de efectos como los propuestos por los autores mencionados, la diferencia en las formas de las curvas de variación de resistividad en función del tiempo, para las etapas de pérdida y de ganancia, puede explicarse en gran medida mediante la simple consideración del proceso de difusión de oxígeno en el cerámico, incluso con un coeficiente de difusión independiente de la concentración.

## 2. EL MODELO UTILIZADO

Consideramos la difusión de oxígeno en una "placa" de cerámico de espesor "a". Si la difusión del oxígeno en los intersticios es rápida, esta placa es cada uno de los granos del sinterizado. Indicamos con "x" la coordenada en dirección normal a la placa.

Sea  $c(x, t)$  la concentración de oxígeno intercalado en el punto "x" en el instante "t".

Indiquemos con  $K(c)$  la conductividad eléctrica de un cerámico con concentración homogénea "c" de oxígeno.

Suponemos que la conducción de corriente eléctrica se hace en dirección paralela a las paredes de la placa, por lo que la conductividad promedio  $K(t)$  medida en el instante "t", estará dada por:

$$\overline{K}(t) = 1/a \int_0^a K(c(x,t)) dx \quad (1)$$

La información empírica sobre  $K(c)$  ha sido tomada de las curvas publicadas en Ref. 3 y está presentada en la próxima sección 3. Las funciones  $c(x,t)$  han sido calculadas utilizando la ecuación de difusión con un coeficiente de difusión independiente de la concentración. Nos limitamos a aproximaciones válidas para tiempos tales que  $2Dt \ll (a/2)^2$ , las que revisten mayor interés.

Consideremos primero la etapa de ganancia de oxígeno.

Indiquemos con  $c_0$  la concentración inicial de oxígeno en el cerámico. Para los casos ilustrados en las figuras se ha tomado  $c_0 = 0,35$ , por ser este el límite inferior de la información empírica presentada en Ref. 3. Supongamos que en el instante  $t = 0$  la placa se pone en contacto con el oxígeno de manera que la concentración de oxígeno en las caras del cerámico es  $c(0,t) = c(a,t) = c_f$  para todo "t".

En los casos ilustrados en las figuras se ha tomado  $c_f = 1$ , que constituye el otro límite de la información empírica. Para "tiempos cortos" (es decir, tales que  $2Dt \ll (a/2)^2$ ) vale la aproximación:

$$c_g(x,t) = c_f - (c_f - c_0) \left[ \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right) - \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right) \right], 0 \leq x < a/2 \quad (2)$$

Donde  $\Phi(x)$  es la función acumulativa de la distribución normal tipificada.

La pendiente de la solución (2) en el origen es  $(\pi Dt)^{-1/2}$  por lo que podemos aproximarla por la siguiente función:

$$c_g(x,t) = c_f - (c_f - c_0) \left( \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \text{ para } 0 \leq x < \sqrt{\pi Dt}, \quad (3)$$

$$c_g(x,t) = c_0 \text{ para } \sqrt{\pi Dt} \leq x < a/2$$

Aplicadas a la etapa de pérdida de oxígeno, aproximaciones similares nos dan la siguiente variación de la concentración:

$$c_p(x,t) = c_0 + (c_f - c_0) \left( \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \text{ para } 0 \leq x < \sqrt{\pi Dt} \quad (4)$$

$$c_p(x,t) = c_f \text{ para } \sqrt{\pi Dt} \leq x < a/2$$

### 3. LA INFORMACION EMPIRICA UTILIZADA

Para obtener la variación de la conductividad en función del contenido de oxígeno se ha utilizado la información empírica contenida en la fig. 2 de la Ref. 3.

A los datos obtenidos se han aplicado dos tipos de ajuste:

I) El que denominaremos el ajuste exponencial, con una dependencia de la forma:

$$K(c) = \alpha e^{\beta c} \quad (5)$$

Los valores obtenidos de  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos para las temperaturas de 25, 100, 200 y 300 grados centígrados, están presentados en la tabla 1.

II) El que denominaremos el ajuste polinómico cuadrático, con una dependencia de la forma:

$$K(c) = K_1 + K_2 \cdot c + K_3 \cdot c^2 \quad (6)$$

Los valores de los coeficientes  $K_1, K_2, K_3$  obtenidos para las temperaturas indicadas, están presentados en la tabla 2.

También se han efectuado otros ajustes polinómicos, que no se incluyen en este trabajo por razones de brevedad.

**TABLA 1**

Temp.(°C)	$\alpha$	$\beta$
25	3,36	5,02
100	2,47	5,22
200	1,59	5,65
300	1,51	5,35

**TABLA 2**

Temp.(°C)	$K_1$	$K_2$	$K_3$
25	202	-878	1098
100	220	-938	1102
200	272	-1148	1266
300	152	-662	700

### 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Si se reemplaza el ajuste exponencial (5), en la expresión (1) para  $K(t)$  se obtienen los siguientes resultados:

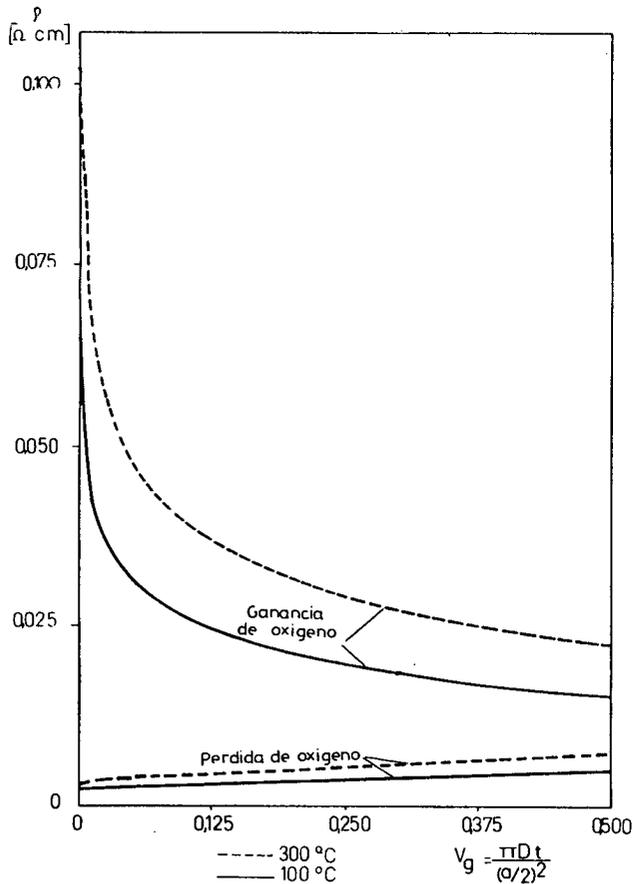
a) Para la etapa de pérdida de oxígeno:

$$\overline{K}_p(t) = \alpha \left( e^{\beta} + \left( \frac{e^{\beta}}{\beta} - 1/\beta - e^{\beta} \right) \frac{\sqrt{\pi Dt}}{a/2} \right) \text{ para } \frac{\sqrt{2Dt}}{a/2} \ll 1 \quad (7)$$

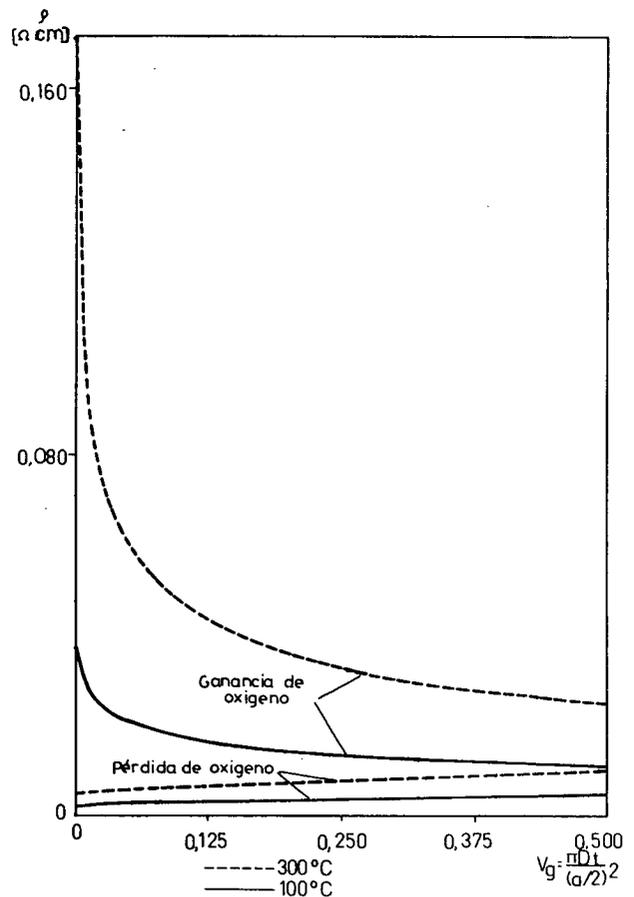
b) Para la etapa de ganancia de oxígeno:

$$\overline{K}_g(t) = \alpha \left( e^{0,35\beta} + \left( \frac{e^{\beta}}{\beta} - 1/\beta - e^{0,35\beta} \right) \frac{\sqrt{\pi Dt}}{a/2} \right) \text{ para } \frac{\sqrt{2Dt}}{a/2} \ll 1 \quad (8)$$

Los valores dados por estas expresiones están graficados en la Fig. 1 para dos temperaturas. Nótese



**Fig. 1: Resistividad en función del tiempo para ganancia y pérdida de oxígeno en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Ajuste exponencial para  $K(c)$ ).**



**Fig. 2: Resistividad en función del tiempo para ganancia y pérdida de oxígeno en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Ajuste polinómico cuadrático para  $K(c)$ ).**

la drástica diferencia en la "forma" de las curvas correspondientes a las etapas de pérdida y ganancia de oxígeno. Obsérvese que estas curvas presentan una gran similitud con las curvas experimentales<sup>1,2</sup>.

Si se reemplaza el ajuste polinómico cuadrático en la expresión (1) para  $K(t)$ , se obtienen los siguientes resultados:

a) Para la etapa de pérdida de oxígeno:

$$\overline{K_p(t)} = \left( (K_1 + K_2/2 + K_3/3 - M) \frac{\sqrt{\pi D t}}{a/2} \right) + M, \text{ para } \frac{\sqrt{2 D t}}{a/2} \ll 1 \quad (9)$$

b) Para la etapa de ganancia de oxígeno:

$$\overline{K_g(t)} = \left( (K_1 + K_2/2 + K_3/3 - M) \frac{\sqrt{\pi D t}}{a/2} \right) + N, \quad (10)$$

para  $\frac{\sqrt{2 D t}}{a/2} \ll 1$  con  $N = K_1 + 0,35 K_2 + 0,35 K_3$

Los valores calculados con estas expresiones están graficados en la Fig. 2 para 2 temperaturas, y

las curvas resultantes son análogas a las obtenidas para el ajuste exponencial y la similitud con las curvas experimentales es aún mayor.

Concluimos que la "asimetría" de las variaciones de la resistividad puede explicarse en gran medida por la difusión del oxígeno en el cerámico. En particular, que no es correcto descartar a la difusión de oxígeno en el cerámico como proceso limitante en la etapa de pérdida de oxígeno. Por el contrario el modelo simple que hemos presentado parece indicar que dicha difusión de oxígeno es parte fundamental de toda descripción de la pérdida o ganancia de oxígeno en los materiales considerados.

## REFERENCIAS

1. K.N.Tu, N.C.Yeh, S.I.Park y C.C. Tsuei, Phys. Rev. B 39, 304 (1989).
2. G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava, M. Affronte, T. Manfredini, F.C. Maticotta, E. Galli, ibid, B.39, 9069 (1989).
3. N.C. Yeh, K.N. Tu, S.I. Park y C.C. Tsuei, Phys. Rev. B 39, 7087 (1988).