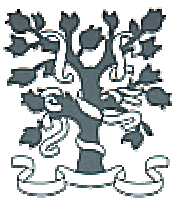




**ICMAB**



**CSIC**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Universitat de Barcelona  
Departament de Física Aplicada i Òptica

# **Obtenció i optimització de ceràmiques texturades de YBCO per l'aplicació de limitació de corrent**

Ernesto Mendoza Gomez  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de Materials

Bienni 1998-1999

Memòria Presentada per

**Ernesto Mendoza Gomez**

Per optar al Títol de Doctor en Física

Barcelona, Novembre 2002

Directors:

Prof. Xavier Obradors Berenguer

Dr. Teresa Puig Molina

Institut de Ciència de Materials de Barcelona

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Tutor:

Prof. Enric Bertran Serra

Departament de Física Aplicada i Òptica



# Agraiments





Dedicada a la meva família.



*[...] En Cipriano Algor no s'hi va estar més  
de tres minuts, no necessitava que li  
diguessin que l'important no era estar  
allà parat,(...), l'important era haver-hi anat,  
l'important és el camí que fa, la jornada que es recorre,  
si tens consciència que prolongues la contemplació és  
perquè t'observes a tu mateix, o, pitjor encara, perquè esperes que t'observin.*

***La Caverna***

*José Saramago 2001*



# Índex

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>5</b>
1.1	Els paràmetres de la superconductivitat . . . . .	5
1.1.1	Els superconductors de tipus I . . . . .	5
1.1.2	Els superconductors de tipus II . . . . .	5
1.1.3	La densitat de corrent crític . . . . .	9
1.2	El material $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	10
1.2.1	Estructura cristal·logràfica i anisotropia . . . . .	11
1.2.2	Efecte del contingut d'oxigen . . . . .	13
1.2.3	Oxigenació de la fase Y123 . . . . .	15
1.2.4	Efecte del dopatge amb ions metàl·lics . . . . .	16
1.2.5	Propietats tèrmiques del material . . . . .	18
1.3	Creixement de ceràmiques superconductores . . . . .	21
1.3.1	Diagrama de fases i model de creixement . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Limitació de corrent basada en superconductors</b>	<b>27</b>
2.1	Materials superconductors en la limitació de corrent . . . . .	28
2.2	La xarxa de distribució elèctrica . . . . .	33
2.3	Els curtcircuits a la xarxa elèctrica . . . . .	34
2.4	Els limitadors de corrent superconductors . . . . .	36

2.4.1	El limitador resistiu . . . . .	40
2.4.2	El limitador inductiu . . . . .	41
2.4.3	El limitador híbrid . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica</b>	<b>47</b>
3.1	Tècniques de caracterització bàsica . . . . .	48
3.1.1	Mesures de magnetometria . . . . .	48
3.1.2	Mesures de resistivitat . . . . .	54
3.2	Mesures de potència elèctrica . . . . .	57
3.2.1	Preparació de les mostres per mesures de potència . . . . .	57
3.2.2	El portamostres . . . . .	59
3.2.3	Mesures en corrent contínua . . . . .	64
3.2.4	Mesures en corrent alterna . . . . .	68
3.2.5	Mesures polsades . . . . .	72
3.2.6	Mesures en criostat pressuritzat a $T > 77$ K . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Preparació, microestructura i propietats bàsiques</b>	<b>77</b>
4.1	Preparació dels materials de partida i conformació . . . . .	78
4.2	Solidificació direccional pel mètode de Bridgman . . . . .	80
4.3	Microestructura de les mostres texturades . . . . .	85
4.4	Oxigenació del material . . . . .	92
4.5	Caracterització bàsica de les mostres . . . . .	93
4.5.1	Optimització de l'oxigenació . . . . .	93
4.5.2	Densitat de corrent crític de les mostres amb magnetometria SQUID . . . . .	96
4.5.3	Resistivitat en l'estat normal . . . . .	98

# ÍNDIX

---

4.5.4	Mesures de corrent crític de transport . . . . .	100
<b>5</b>	<b>La transició en mostres d'alt corrent crític</b>	<b>105</b>
5.1	Mesures de potència: transició localitzada als contactes . . . . .	105
5.1.1	Mesura de la transició per corrent amb corrent DC . . . . .	106
5.1.2	Mesura de la transició per corrent AC . . . . .	107
5.1.3	Mesures de curtcircuit . . . . .	113
5.2	Conclusions del Capítol . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició</b>	<b>119</b>
6.1	Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en el corrent crític . . . . .	120
6.2	Homogeneïtat en el dopatge . . . . .	122
6.3	Resistivitat de les mostres dopades . . . . .	128
6.4	Mesures de potència . . . . .	131
6.4.1	Mesures en funció de la temperatura . . . . .	131
6.4.2	Mesures a temperatura fixa . . . . .	136
6.5	Conclusions del Capítol . . . . .	140
<b>7</b>	<b>Efecte del contingut d'oxigen en la transició</b>	<b>143</b>
7.1	El control del contingut d'oxigen en el material . . . . .	144
7.1.1	Tractaments tèrmics per controlar el contingut d'oxigen . . . . .	144
7.1.2	L'efecte sobre $\rho_N$ . . . . .	145
7.2	Propietats de limitació . . . . .	148
7.2.1	Mesures de potència en funció de la temperatura . . . . .	149
7.2.2	Mesures de potència a temperatura fixa . . . . .	153
7.3	Conclusions del capítol . . . . .	154



<b>8 Anàlisi comparatiu de les diferents estratègies</b>	<b>157</b>
8.1 Valors característics per les diferents mostres estudiades . . . .	157
8.2 Efecte de l'augment de $\rho_N$ . . . . .	158
8.3 Efecte de la homogeneïtat en la transició . . . . .	160
<b>9 Conclusions</b>	<b>165</b>
<b>Referències</b>	<b>171</b>
<b>A Llistat de Publicacions</b>	<b>179</b>





# Prefaci

El fenomen de la superconductivitat va ser descobert al 1911 pel físic holandés Heike Kamerlingh Onnes a l'Universitat de Leiden. Aquest descobriment, que va ser fortuït, es va produir en estudiar la resistivitat dels metalls purs a baixa temperatura. D'ençà d'aquest descobriment la comunitat científica ha dedicat molts esforços en descobrir els mecanismes i desenvolupar aplicacions dels materials superconductors. L'estudi dels superconductors va patir una gran revolució al 1986 en ser descoberta la superconductivitat del material  $La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$  a una temperatura aproximada de 35 K als laboratoris IBM a Zurich per en J.G. Bednoz i en K.A. Müller. A banda de l'increment en la temperatura del fenomen, fins aquell moment la temperatura crítica més alta era de l'ordre de 20 K, l'estudi dels materials superconductors s'havia centrat en metalls i aleacions metàl·liques, i aquest, en canvi, era una ceràmica. Aquesta nova línia d'investigació va portar a un increment continu de la temperatura crítica dels materials descoberts fins que al 1987 es va arribar a 92 K amb el compost  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) a la Universitat de Houston per P. Chu. Malauradament, no s'ha arribat a aconseguir una temperatura crítica per sobre de temperatura ambient i actualment el "record" s'ha establert en 138 K amb un compost de  $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ . Malgrat això, el descobriment del compost (Y123) va obrir les portes a moltes aplicacions de la superconductivitat donat que es superava la temperatura d'ebullició del nitrogen líquid (77 K), que és un refrigerant econòmic en comparació amb el heli líquid que s'havia d'utilitzar amb els altres compostos.

En un principi es va pensar que els materials superconductors entrarien a les

nostres vides en infinitut d'aplicacions, i fins i tot, van arribar a ser portada a la revista Time al Maig del 1987. Actualment només s'estan desenvolupant le aplicacions que no es poden realitzar amb materials convencionals com els sensors S.Q.U.I.D., o bé, aquelles on hi ha un increment molt substancial de les prestacions com podrien ser les bobines de camp magnètic superconductores. Una d'aquestes aplicacions que no té anàleg amb materials convencionals són els limitadors de corrent de falta superconductors.

En aquest treball es presentarà l'obtenció, caracterització i optimització de ceràmiques superconductores monodomini Y123 per l'aplicació de limitació de corrent. El treball ha estat realitzat com a contribució del projecte de la Comunitat Europea Brite Euram Industrial BYFAULT n° BRPR-CT98-0713. I en conseqüència, el desenvolupament de la recerca ha estat sotmés a les necessitats del projecte. Aquest tenia com a objectiu el disseny, la construcció i l'assaig en una xarxa elèctrica d'un limitador de corrent superconductor de 400 kVA en un primer estadi i finalment de 17 MVA. Estava coordinat per la multinacional francesa d'equipament elèctric Schneider Electric. Els participants eren els següents centres d'investigació i empreses espanyoles: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, a través de l'ICMAB, i el CIEMAT, Red Eléctrica de España, Iberdrola, Antec S.A. i Diopma S.L.; així com els següents centres d'investigació i empreses europees: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Centre National de la Recherche Scientifique, i HITEC - Materials.

En aquesta memòria, després d'una introducció a la superconductivitat, el material superconductor Y123, així com la seva obtenció al Capítol 1, es mostrarà, al Capítol 2, la necessitat dels limitadors de corrent de falta superconductors per la xarxa elèctrica, així com els diferents dissenys proposats i la seva localització a la xarxa.

Els apartats de tècniques experimentals es troben dividits entre els Capítols 3 i 4. Al Capítol 3 es mostraran totes les tècniques experimentals i mètodes de caracterització: preparació de contactes per mesures d'alta potència elèctrica,

sistemes de mesura elèctric i magnètic, i tots els sistemes de mesura de potència elèctrica. Al Capítol 3 es veurà quin és el procés per obtenir les ceràmiques texturades des de la preparació de la pols fins a la seva texturació per fusió. I més a més, es veurà una caracterització de la microestructura del material, així com una primera caracterització de les seves propietats bàsiques.

La caracterització dels elements superconductors des del punt de vista de la seva aplicació de limitació de corrent es troba als Capítols 5, 6 i 7, on es veurà quina és la principal problemàtica trobada i el camí seguit per solucionar-la. Finalment, al Capítol 8 es pot trobar una comparació entre els resultats obtinguts als Capítols 5, 6 i 7.



# Capítol 1

## Introducció

### 1.1 Els paràmetres de la superconductivitat

#### 1.1.1 Els superconductors de tipus I

Un superconductor de tipus I es aquell que expulsa el camp magnètic del seu interior fins a un valor de camp anomenat camp crític ( $H_C$ ), a partir d'aquest camp el material perd les seves propietats superconductores. Aquest comportament de diamagnet perfecte, que podem veure a la Figura 1.1, s'anomena efecte Meissner. De fet, el camp penetra un gruix dintre del superconductor anomenat longitud de penetració  $\lambda$ .

En la taula 1.1.1 es pot veure els valors de  $T_C$  i  $H_C$  per alguns metalls superconductors de tipus I.

#### 1.1.2 Els superconductors de tipus II

Aquests superconductors tenen el mateix comportament que els de tipus I per sota del camp crític inferior  $H_{C1}$ . Ara bé, entre  $H_{C1}$  i el camp crític superior  $H_{C2}$  el diamagnetisme deixa de ser perfecte, l'expulsió de camp és parcial, és l'anomenat estat mixt.



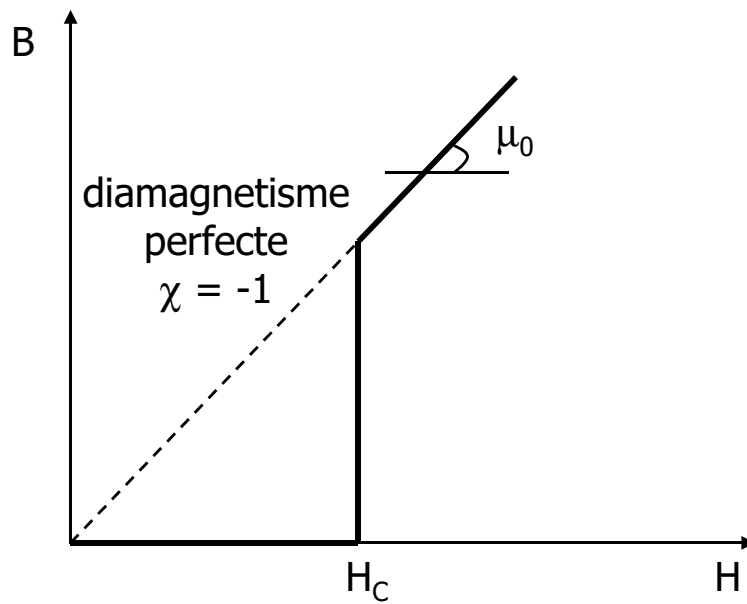


Figura 1.1: Corba  $B(H)$  per un material superconductor de tipus I.

Material	$T_C(K)$	$\mu_0 H_C(T)$ a 0 K
Al	1.2	0.01
Sn	3.7	0.03
Pb	7.2	0.08
Hg	4.1	0.04

Taula 1.1: Temperatura crítica i camp crític per alguns superconductor metàl·lics de tipus I [1].

En l'estat mixt el camp magnètic penetra dintre del material en forma de petits tubs anomenats vòrtex com es pot veure a la Figura 1.2. La corba  $B(H)$  per un material de tipus II es pot veure a la Figura 1.3. El nombre de vòrtex i la distància entre ells depèn del valor del camp. Cada vòrtex té un valor de flux magnètic determinat, el quanta de flux magnètic  $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$ .

Un vòrtex està format per un cor compost d'electrons que es troben en l'estat normal i uns corrents circulars superconductors que l'envolten. Aquests corrents generen el camp del vòrtex i circulen al voltant del cor en un radi de l'ordre de la longitud de penetració  $\lambda$ .

## 1.1 Els paràmetres de la superconductivitat

---

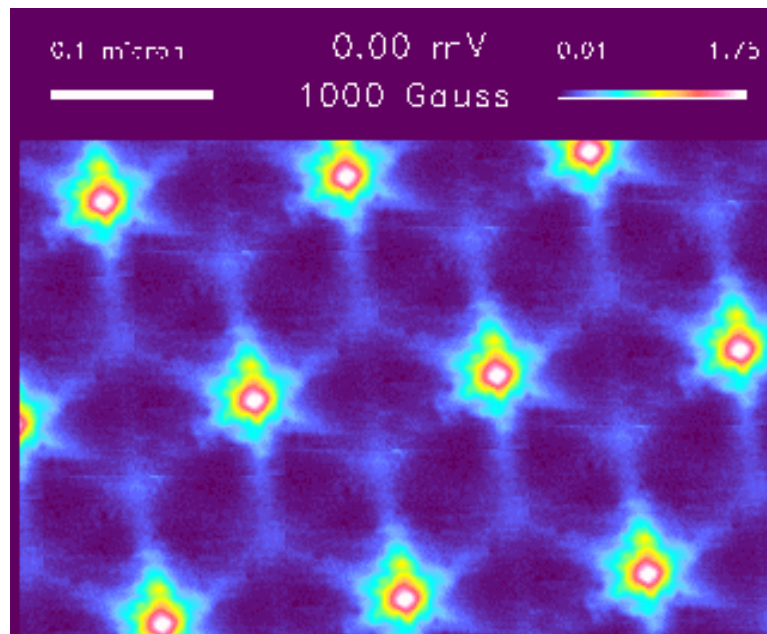


Figura 1.2: Fotografia de microscòpia túnel de rastreig que mostra els vòrtex de camp magnètic en un superconductor  $NbSe_2$ . La imatge dels vòrtex s'aconsegueix degut a que l'estat electrònic dels electrons del vòrtex és diferent que el dels electrons del superconductor [2].

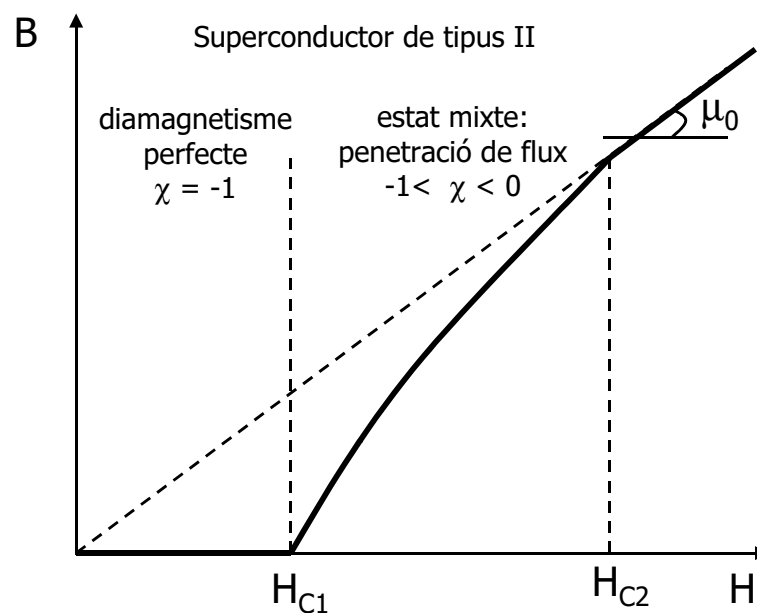


Figura 1.3: Corba  $B(H)$  per un superconductor de tipus II.

Un altre paràmetre característic per tal de definir els vòrtex és la longitud de coherència dels parells de Cooper  $\xi$ . La  $\xi$  és la separació promig a la què

la correlació dels parells de Cooper es fa efectiva. El cor del vòrtex es troba a l'estat normal i té les dimensions de la  $\xi$ . A la Figura 1.4 es pot veure un esquema d'un vòrtex.

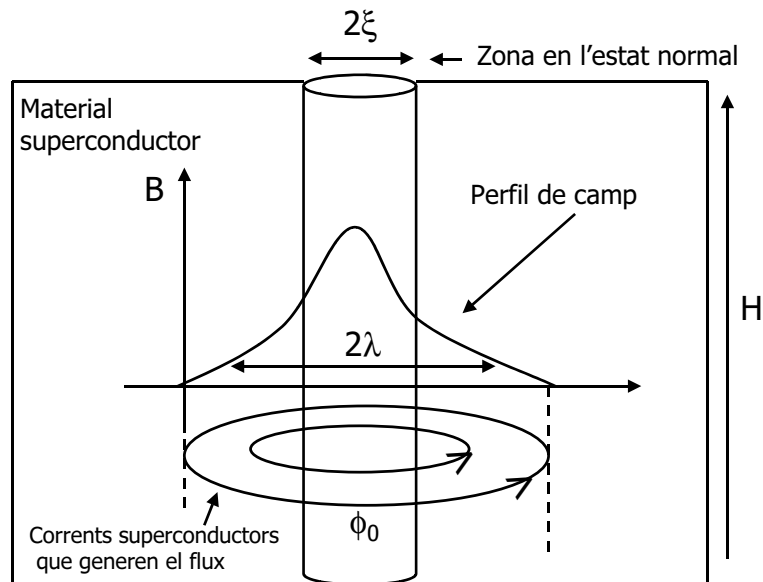


Figura 1.4: Representació esquemàtica d'un vòrtex en un superconductor.

La diferència de comportament entre els superconductors de tipus I i II prové de l'energia de la interfase entre una zona normal i una zona superconductora. Per un superconductor de tipus I l'energia de interfase és positiva. En canvi, pels superconductors de tipus II per sobre de  $H_{C1}$  és negativa. En aquest cas, la creació d'interfases normal - superconductor és favorable ja que disminueix l'energia del sistema donant lloc al sistema de vòrtex. El càlcul de l'energia de la interfase normal - superconductor va ser realitzat en la teoria de Ginzburg - Landau que defineix el paràmetre  $k = \frac{\lambda}{\xi}$  [3] i s'arriba a:

- per un superconductor de tipus I:  $k < 1/\sqrt{2}$
- per un superconductor de tipus II:  $k > 1/\sqrt{2}$

Els materials superconductors d'alta temperatura crítica són de tipus II com es pot veure a la Taula 1.1.2.

## 1.1 Els paràmetres de la superconductivitat

---

	$T_C$ (K)	$\xi^{ab}$ (nm)	$\xi^c$ (nm)	$\lambda^{ab}$ (nm)	$\lambda^c$ (nm)	$k = \lambda/\xi$
$Y_1Ba_2Cu_3O_7$	90	1.2	0.5	140	600	116
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85	4	0.2	25	500	6.25
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	1.4	0.2	160	1000	114
$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	121	1.4		163	460	116
$NbTi$	9.5	5	5	300	300	60

Taula 1.2: Paràmetres  $\lambda$ ,  $\xi$  i  $k$  per compostos superconductors d'alta temperatura crítica i el NbTi isòtrop de baixa temperatura crítica [1].

### 1.1.3 La densitat de corrent crític

La densitat de corrent crític ( $J_C$ ) d'un superconductor de tipus II correspon al valor màxim de densitat de corrent abans que apareixi dissipació en el material.

Els vòrtex de camp magnètic es poden moure pel superconductor. Aquest moviment provoca una dissipació i l'aparició d'una resistivitat. El moviment dels vòrtex ve provocat per la força de Lorentz,  $F_L = j \cdot \phi_0$ , a la que es veuen sotmesos en injectar un corrent  $j$  al superconductor, com es pot veure a la Figura 1.5.

Per tal que els vòrtex no es puguin moure cal ancorar-los. Si aquesta força d'ancoratge ( $F_P$ ) és més gran que l'activació tèrmica i la força de Lorentz a la que els vòrtex es veuen sotmesos, es podrà fer circular corrent sense dissipació. En cas contrari el moviment de flux a l'interior del material fa que apareixi una tensió elèctrica no nul·la. La densitat de corrent crític és el límit on es compleix  $F_P = F_L$ .

L'ancoratge dels vòrtex es produeix als defectes del material: impureses, inhomogeneïtats, dislocacions, .... D'aquí s'esdevé que un superconductor sense defectes, en l'estat mixt té una densitat de corrent crític igual a zero. Donat que el cor del vòrtex té unes dimensions de l'ordre de  $\xi$ , l'eficàcia

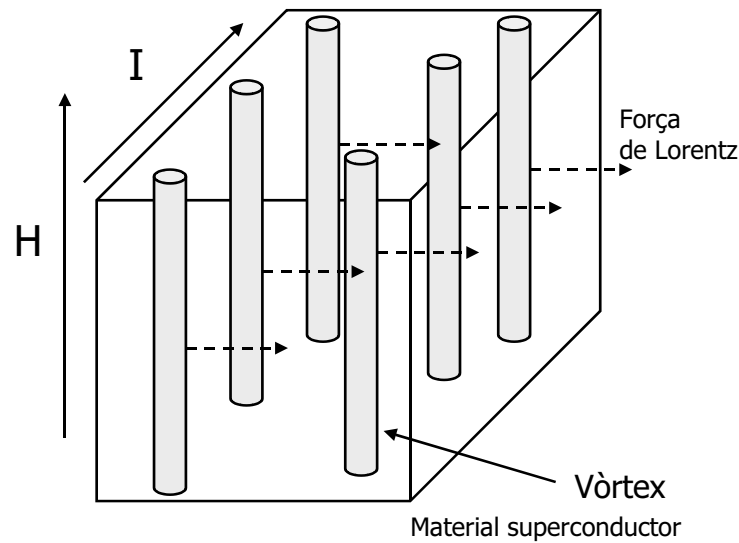


Figura 1.5: Representació esquemàtica de la força de Lorentz sobre els vòrtex quan s'aplica un corrent al superconductor.

màxima d'un centre d'ancoratge s'obté quan aquest té aquesta dimensió.

Bàsicament hi ha dos tipus de mesures de  $J_C$ , les inductives i les de transport. En les mesures de tipus inductiu, que es descriuran a la secció 3.1.1, a partir de l'evolució de la magnetització amb la temperatura o el camp es pot calcular la dependència de  $J_C$  amb aquestes magnituds utilitzant el que s'ha anomenat model de l'estat crític [4].

Les mesures de transport, que es descriuran en la secció 4.5.4, consisteixen en injectar corrent i mesurar la caiguda de tensió en la mostra. El valor de la densitat de  $J_C$  correspon a aquella densitat de corrent on apareix tensió. Cal establir un criteri per mesurar aquest paràmetre. De manera comuna, i en funció de la sensibilitat de l'equipament de mesura de voltatge, s'empra un valor de camp elèctric d'entre  $0.1 - 10 \mu V/cm$ .

## 1.2 El material $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

El  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) va ser descobert al 1987 per P. Chu i té una  $T_C$  de l'ordre de 92 K. El seu descobriment va suposar un impacte social i tecnològic

## 1.2 El material $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

---

ja que la  $T_c$  superava per primer cop la temperatura d'ebullició del nitrogen líquid, obrint les portes a noves aplicacions que amb els superconductors que havien de ser refrigerats amb heli líquid eren prohibitives.

### 1.2.1 Estructura cristal·logràfica i anisotropia

L'estructura cristal·logràfica del compost  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) va ser estudiada a partir del 1987 per nombrosos grups [5]. A la Figura 1.6 es pot veure la seva estructura cristal·logràfica tipus perovskita on es distingeixen els plans ab de coure - oxigen ( $CuO_2$ ) separats per cadenes metàl·liques de coure - oxigen ( $CuO_{1-\delta}$ ). Aquesta és una important característica del característica del compost Y123 a diferència dels altres òxids superconductors d'alta temperatura crítica.

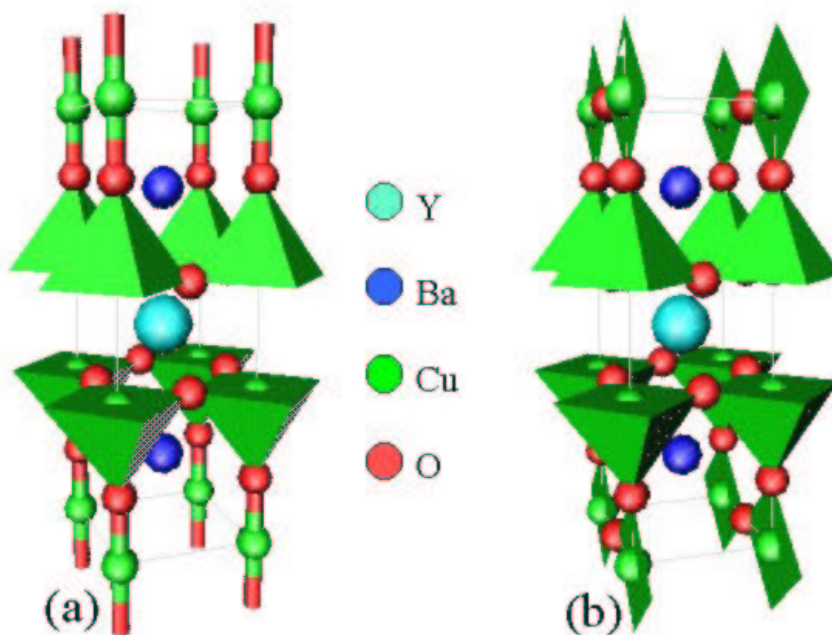


Figura 1.6: Representació de l'estructures cristal·logràfiques pel compost amb  $\delta = 1$  (a) i  $\delta = 0$  (b) [6].

Donat el caràcter anisotròpic de l'estructura, les propietat de transport en l'estat normal i el superconductor depenen fortament de la direcció.

Magnituds com la resistivitat en l'estat normal ( $\rho_N$ ) i  $J_C$  depenen de la direcció al llarg de la que estan mesurades.

Pel que fa a  $\rho_N$ , el tensor de resistivitat es pot escriure com,

$$\tilde{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{ab} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_c \end{pmatrix}$$

quan injectem corrent al llarg d'una direcció determinada ( $J_x, J_y, J_z$ ) el camp elèctric el calculem com  $\vec{E} = \tilde{\rho} \cdot \vec{J}$ . Per una orientació arbitrària del corrent respecte els plans ab  $\theta$ , en injectar corrent al llarg d'aquesta direcció, el vector densitat de corrent es pot escriure de la forma:  $J_\theta = (0, J \cos\theta, J \sin\theta)$ . Aleshores, el camp elèctric ( $\vec{E}$ ) projectat en la direcció del corrent s'escriu com,

$$E_N(\theta) = \rho_{ab} J \cos^2\theta + \rho_c J \sin^2\theta \quad (1.1)$$

Aleshores, la  $\rho_N$  es pot escriure com,

$$\rho_N(\theta) = \rho_{ab} \cos^2\theta + \rho_c \sin^2\theta \quad (1.2)$$

Pel que fa a  $J_C$  també presenta una forta dependència en funció de la orientació cristal·logràfica del material respecte el corrent o respecte el camp magnètic aplicat. Tal com s'ha mencionat anteriorment, la dissipació comença quan aquesta força de Lorentz és igual a la força d'ancoratge de vòrtex. El mínim valor de força d'ancoratge de vòrtex al llarg del pla ab ( $F_p^{ab}$ ) o al llarg de l'eix c ( $F_p^c$ ) determinarà  $J_C$ . La  $F_p^c$  és l'anomenada força d'ancoratge intrínseca deguda a l'ancoratge dels vòrtex per la pròpia estructura cristal·lina del material [7]. Aquesta  $F_p^c$  és dos o tres ordres de magnitud major que la  $F_p^{ab}$  que és l'anomenada força d'ancoratge extrínseca [8]. Aquesta  $F_p^{ab}$  és deguda als defectes i inclusions de fases no superconductores en el material.

### 1.2.2 Efecte del contingut d'oxigen

L'estructura cristal·logràfica del Y123 varia en funció del contingut d'oxigen, i de fet, per un contingut d'oxigen de l'ordre de  $\delta \simeq 0.5$  hi ha una transició estructural de tetragonal a ortorròmbica com es pot apreciar a la Figura 1.7. La diferència estructural entre les dos xarxes cristal·lines es pot copsar a la Figura 1.6 on hi ha una representació de les cel·les unitats pel compost Y123 amb  $\delta = 0$  i per  $\delta = 1$ .

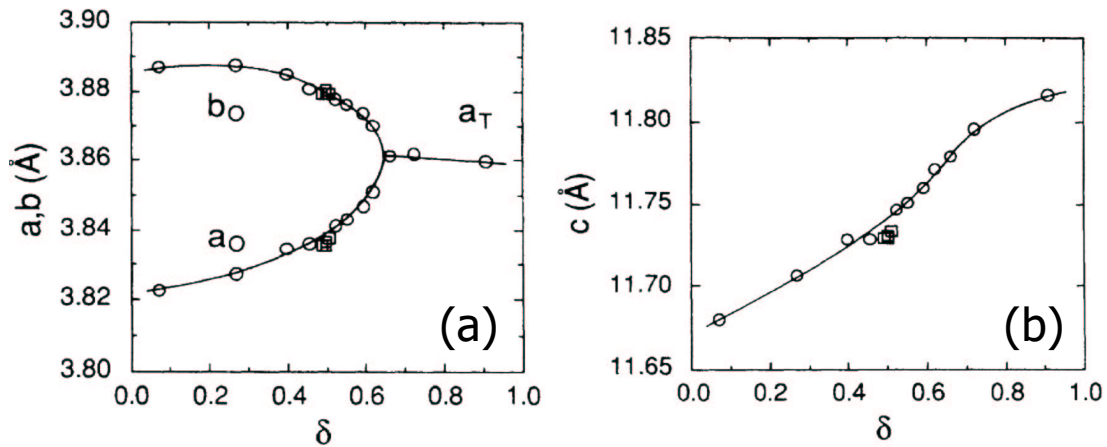


Figura 1.7: (a) paràmetres de malla a i b pel compost Y123 en funció de  $\delta$ , (b) paràmetre de malla c pel compost Y123 en funció de  $\delta$  [9].

Tal com s'ha mencionat anteriorment, la superconductivitat en el compost Y123 queda essencialment confinada als plans ab del material i les cadenes de  $CuO_{1-\delta}$  actuen com a reservori de càrrega. En els plans ab els àtoms de coure tenen estat  $Cu^{2+}$  i estan envoltats per 5 àtoms d'oxigen amb coordinació polièdrica. En les cadenes de  $CuO_{1-\delta}$  els àtoms tenen una valència  $Cu^{1+}$  i estan envoltats de 2 a 4 àtoms d'oxigen segons  $\delta$ . En afegir oxigen a les cadenes de  $CuO_{1-\delta}$  els plans de  $CuO_2$  cedeixen electrons per tal de conservar l'equilibri de càrregues. D'aquesta manera es creen forats als plans ab que permetran transportar la càrrega, tal i com es pot veure a la Figura 1.8, on es veu la dependència del número de portadors en funció de la temperatura per diferents continguts d'oxigen mesurats mitjançant l'efecte Hall. Com que en



variar el contingut d'oxigen canvia el número de portadors, aquest paràmetre té efectes importants sobre les propietats de transport del material tant en l'estat normal com en l'estat superconductor.

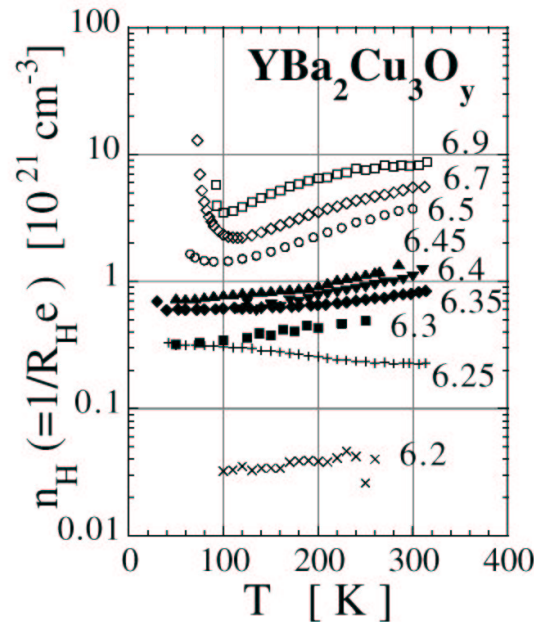


Figura 1.8: Variació del número de portadors en funció de la temperatura pel compost Y123 per varis continguts d'oxigen mesurada mitjançant efecte Hall [10].

El contingut d'oxigen afecta  $T_c$  de manera dràstica, tal i com es pot veure a la Figura 1.9. Fins i tot, per continguts d'oxigen baixos  $\delta \simeq 0.65$  la mostra deixa de ser superconductora [9].

Tal com s'ha vist, les propietats de transport del material depenen de  $\delta$ , i com que l'estructura cristal·logràfica imposa una anisotropia, la variació en  $\rho_N$  en funció de  $\delta$  serà diferent al llarg dels plans ab o c. En efecte, tal com es pot veure a la Figura 1.10 la  $\rho_N$  del material varia dràsticament en funció del contingut d'oxigen. Aquesta variació va des de  $\delta = 1$  on el compost és aïllant i antiferromagnètic, a  $\delta = 0$  on el compost té un comportament metàl·lic.

## 1.2 El material $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

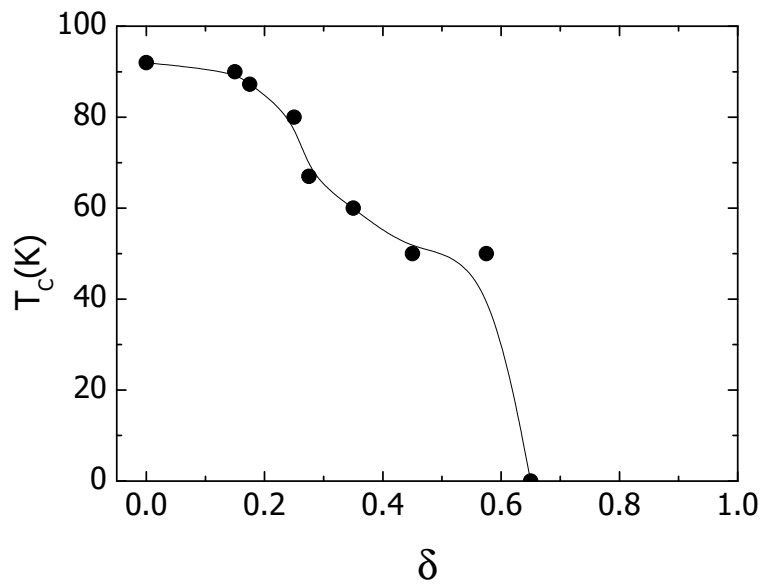


Figura 1.9: Variació de  $T_c$  pel compost Y123 en funció del contingut d'oxigen [11].

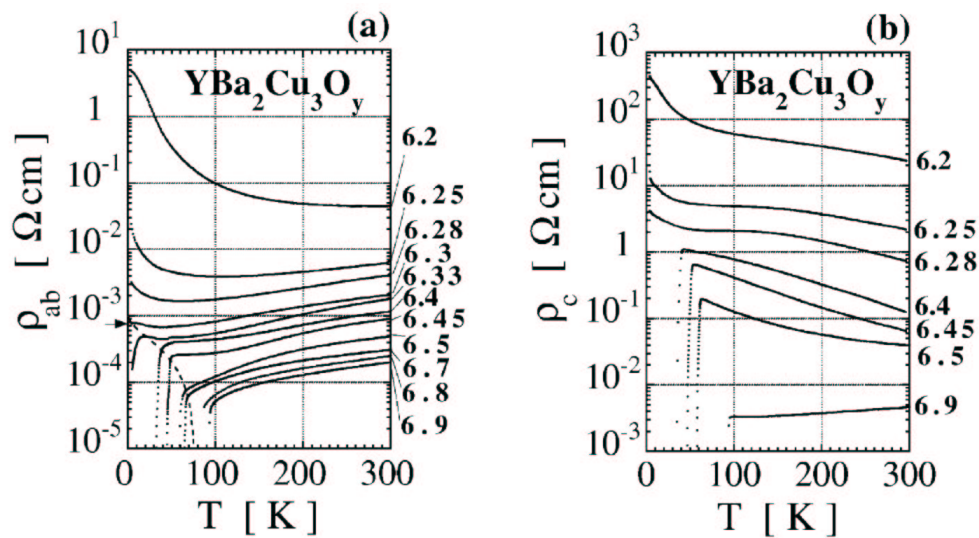


Figura 1.10: (a)  $\rho_N$  al llarg de la direcció ab ( $\rho_{ab}$ ) i (b)  $\rho_N$  al llarg de l'eix c ( $\rho_c$ ) en funció de la temperatura per diferents continguts d'oxigen [10].

### 1.2.3 Oxigenació de la fase Y123

Un cop s'ha vist quin és l'efecte de l'oxigen sobre la fase Y123 cal estudiar com es pot controlar el contingut d'aquest en el material. A la Figura 1.11 es pot veure el diagrama de fases temperatura - pressió parcial i contingut

d'oxigen per la fase Y123. Es mostra quina temperatura i pressió parcial d'oxigen es necessiten per aconseguir un determinat  $\delta$ , i per tant, una determinada  $T_c$ .

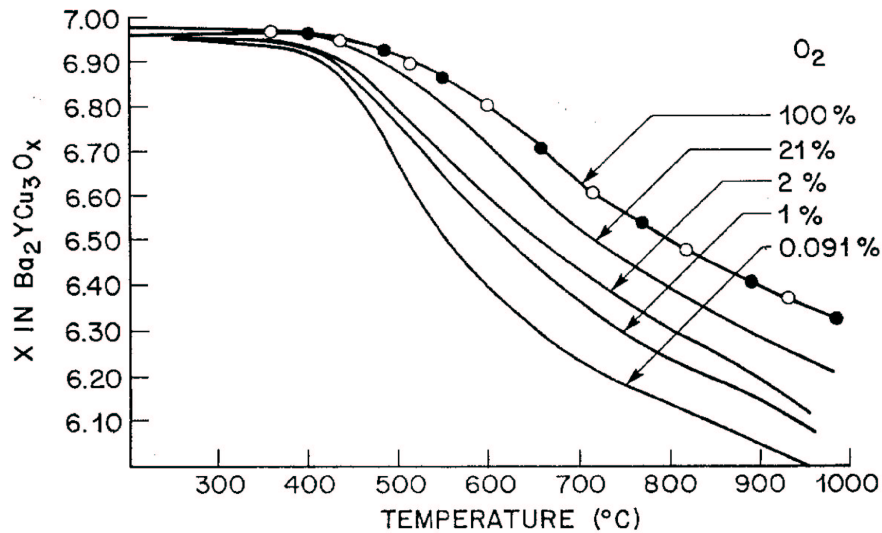


Figura 1.11: Diagrama de fases temperatura - pressió parcial i contingut d'oxigen ( $x = 7 - \delta$ ) per la fase Y123 [12].

A banda de l'estat d'equilibri termodinàmic d'oxigen cal conèixer la cinètica de la reacció. L'oxigen en monocristalls de Y123 difon en el material majoritàriament al llarg dels plans  $ab$ , per això, el valor de  $D_{ab}$  és molt superior a  $D_c \simeq 10^{-5} - 10^{-6} D_{ab}$  [11,13]. En el cas dels materials ceràmics l'oxigen difon a través de les microesquerdes, les fronteres de gra,  $\dots$ , fet que fa que  $D$  efectiu sigui major que  $D_{ab}$ . És per això que existeix una gran dispersió en la literatura sobre el coeficient de difusió ( $D$ ) com es pot veure a la Figura 1.12.

### 1.2.4 Efecte del dopatge amb ions metàl·lics

El dopatge dels superconductors d'alta temperatura crítica amb ions metàl·lics ha estat àmpliament estudiat com a test de les propietats fonamentals de la superconductivitat com la simetria de la funció d'ona dels parells de Cooper. En particular Mg, Zn i Ni han estat utilitzats per pertorbar el comportament superconductor canviant localment  $\xi$ . El fet que les impureses magnè-

## 1.2 El material $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

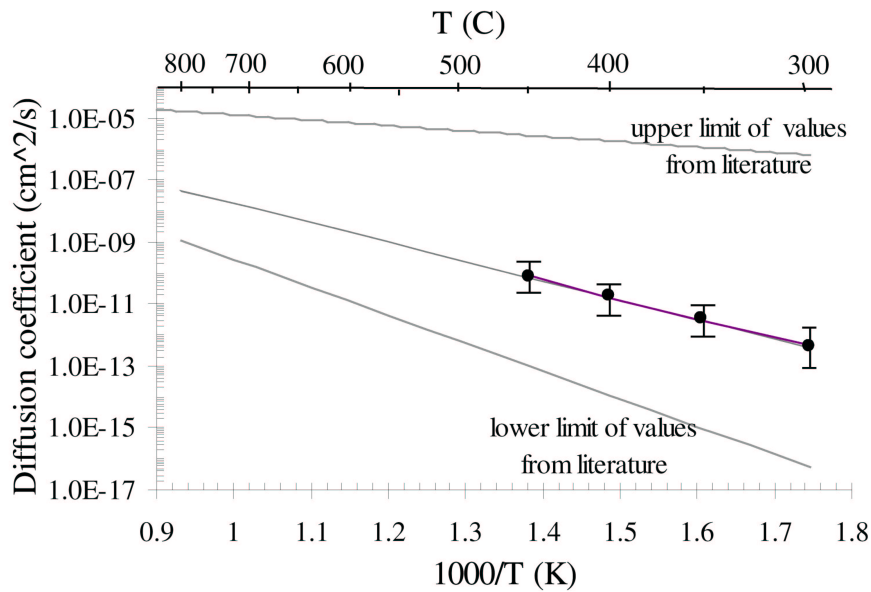


Figura 1.12: Coeficient de difusió ( $D$ ) de l'oxigen en funció de la temperatura per Y123 policristal·lí. Els punts amb la barra d'error corresponen a les mesures realitzades per l'autor de l'estudi [12].

tiques de Ni tinguin un efecte menor que les no magnètiques de Zn en  $\xi$  dona suport a la teoria del mecanisme microscòpic de la superconductivitat d'alta temperatura basat en interaccions antiferromagnètiques [14–17].

En el Capítol 6 es veurà quin és el motiu d'utilitzar el dopatge amb ions metàl·lics de Mg, Zn i Ni en aquest treball. Bàsicament, aquestes impureses metàl·liques substitueixen àtoms de coure en la posició dels plans ab contràriament a altres impureses com el Fe i el Al que substitueixen àtoms de coure a les cadenes de  $CuO_{1-\delta}$  [18,19]. L'efecte d'aquests ions és la depressió de  $T_c$ . Es creu que aquests ions (Mg, Zn i Ni entre d'altres) provoquen distorsions a la xarxa de espins dels plans ab [14, 16, 17]. Un fet que suporta aquest supòsit és que la reducció de  $T_c$  en el cas dels ions no magnètics (Mg,Zn) és molt més gran que en el cas d'ions magnètics com el Ni, ja que la distorsió de la xarxa d'espins seria major [14, 17, 18]. En tots tres casos no pot ser un efecte de variació de la densitat de portadors com en el cas del material no òptimament oxigenat (veure Figura 1.8) ja que aquestes tres impureses tenen la mateixa valència que el coure dels plans ab.

A la Figura 1.13 es pot veure la susceptibilitat magnètica DC ( $\chi$ ) de diverses mostres dopades amb Mg ( $Y_1Ba_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_7$ ) per varis continguts d'aquest, expressats en el contingut nominal en pes inicial de la mostra, mostrant quina és l'evolució de  $T_c$  amb el dopatge del material.

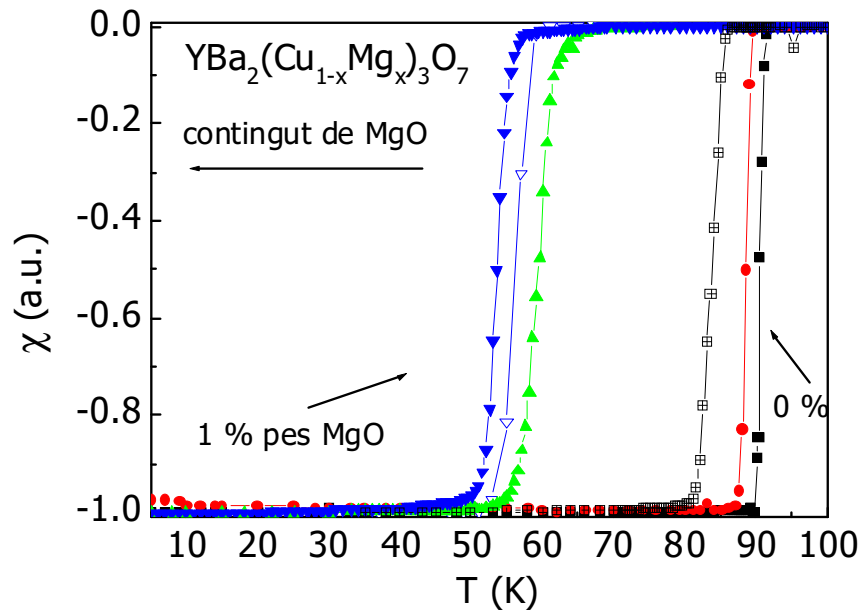


Figura 1.13: Evolució de la  $\chi$  amb la temperatura per varis continguts de Magnesi entre un 0 % i 1.0 % pes [18].

A la Figura 1.14 es pot veure quina és la  $T_c$  del material en funció del contingut en tant per cent atòmic de Mg. Tal com es pot observar aquesta depressió de  $T_c$  és de l'ordre de  $\frac{dT_c}{dx} \simeq -12 \text{ K}/\% \text{ at}$ . Pel que fa al Zn s'obtenen resultats molt similars amb als del Mg, en particular  $\frac{dT_c}{dx} \simeq -11 \text{ K}/\% \text{ at}$  [20]. En canvi, el Ni al ser un ió magnètic té un comportament menys abrupte,  $\frac{dT_c}{dx} \simeq -3 \text{ K}/\% \text{ at}$  [11].

### 1.2.5 Propietats tèrmiques del material

De cara a l'anàlisi posterior que es realitzarà sobre les propietats de limitació de corrent en aquestes mostres, és molt important conèixer la conductivitat tèrmica ( $\kappa$ ) i el calor específic ( $c_p$ ) del material.

## 1.2 El material $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

---

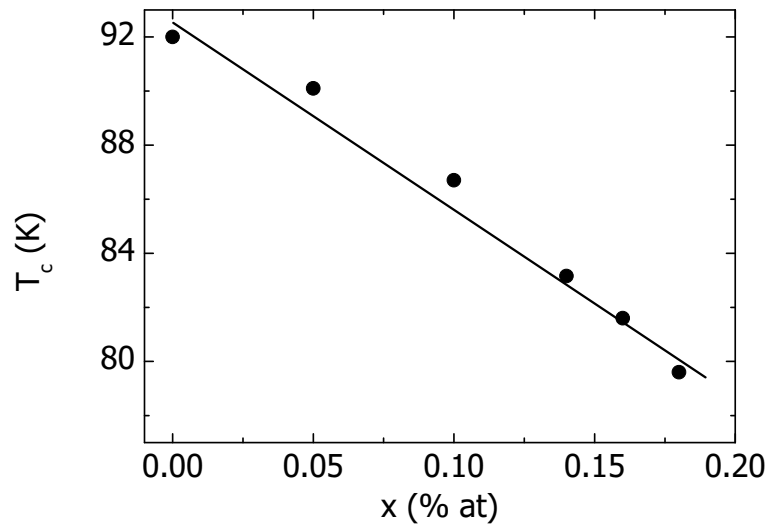


Figura 1.14:  $T_c$  en funció del contingut de Magnesi [18].

A la Figura 1.15 es pot veure una mesura de conductivitat tèrmica per mostres ceràmiques texturades iguals a les que es presentaran en aquest estudi. En particular, es poden veure les mesures de  $\kappa$  per mostres amb dos continguts de fase Y211 diferent i per les orientacions cristal·logràfiques  $c$  i una direcció dintre dels plans  $ab$ . Es pot apreciar una forta dependència de  $\kappa$  respecte l'orientació cristal·logràfica al igual que altres propietats de transport del material com  $\rho_N$  i  $J_C$ . També hi ha una forta variació respecte el contingut de fase aïllant Y211. Així la conductivitat tèrmica a 77 K pren valors de  $\kappa_{ab} = 4.5 \text{ W/mK}$  i  $\kappa_c = 1 \text{ W/mK}$  per mostres amb un contingut de fase Y211 del 33 %; i  $\kappa_{ab} = 12 \text{ W/mK}$  i  $\kappa_c = 5.5 \text{ W/mK}$  per mostres amb un contingut de fase Y211 del 17 %. Aquest valors són força baixos si els comparem amb un material com el coure que a 77 K és de l'ordre de  $350 \text{ W/mK}$  [21].

El valor de  $c_p$  determinarà la temperatura final de la mostra durant els assajos de limitació de corrent, per això, és molt important conèixer quina és la dependència d'aquest paràmetre amb la temperatura i quina és la seva variació respecte el dopatge o el grau d'oxigenació del material. A la Figura 1.16 es pot veure  $c_p$  per monocristalls de Y123 per dos continguts diferents d'oxigen,  $\delta \simeq 0.1$  i  $\delta \simeq 0.7$  [11]. La Figura mostra com pràcticament no hi ha variació en  $c_p$  per una variació de  $\delta$  que comporta una variació en  $T_c$  de l'ordre

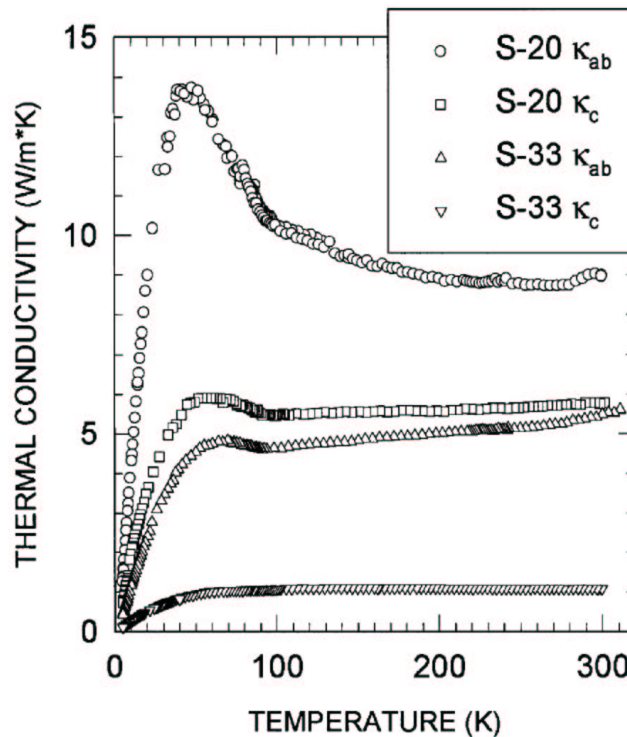


Figura 1.15: Mesures de  $\kappa$  per mostres ceràmiques texturades per continguts de 20 % Y211 (S20) i 33 % Y211 (S33) en funció de la direcció cristal·logràfica  $\kappa_{ab}$  i  $\kappa_c$  [22].

40 K el canvi. Per tant, per càlculs posteriors es considerarà que  $c_p$  no canvia amb el contingut d'oxigen ja que aquests canvis seran inferiors a aquests.

Malauradament no existeixen dades sobre  $c_p$  en mostres dopades amb Mg, Ni o Zn. Per això, s'ha utilitzat dades sobre mostres dopades amb Fe. Aquesta diferència del Mg, el Zn o el Ni es situa a les cadenes de  $CuO_{1-\delta}$ , però en no existir dades sobre els primers es farà servir com a referència les dades de monocristalls dopats amb Fe. Igualment que per diferents continguts d'oxigen,  $c_p$  no varia de manera significant per varis continguts diferents de Fe, com es pot veure a la Figura 1.17 [11].

En definitiva, per càlculs posteriors es suposarà que  $c_p$  no varia de manera significant en dopar el material amb ions metàl·lics o per continguts d'oxigen diferents.

### 1.3 Creixement de ceràmiques superconductores

---

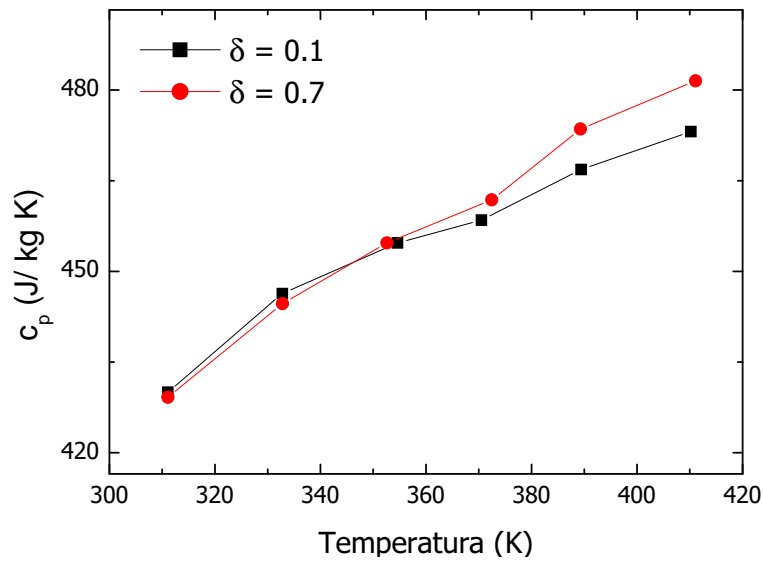


Figura 1.16: Mesures de  $c_p$  per monocristalls de Y123 per dos continguts d'oxigen diferents,  $\delta \simeq 0.1$  i  $\delta \simeq 0.7$  [11].

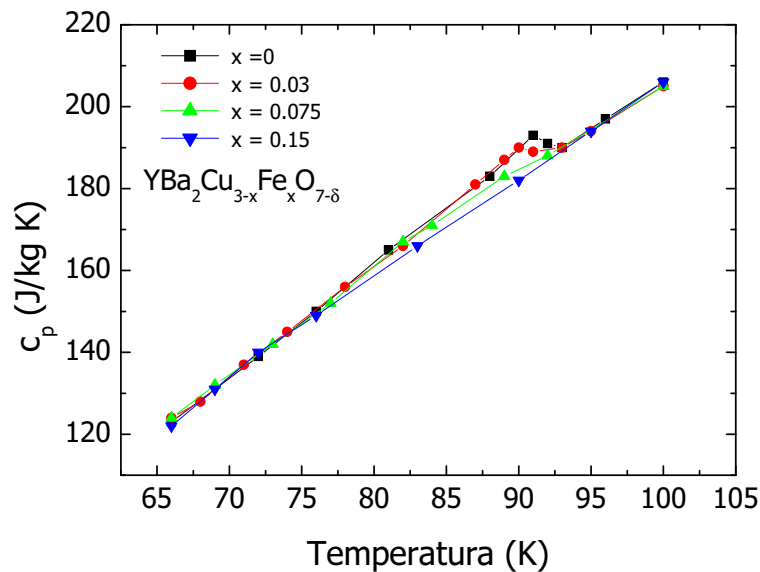


Figura 1.17: Mesures de  $c_p$  per monocristalls de Y123 per varis dopatges amb Fe [11].

### 1.3 Creixement de ceràmiques superconductores

Els materials superconductors d'alta temperatura crítica tenen una baixa longitud de coherència ( $\xi$ ), en particular, pel  $YBa_2Cu_3O_7$  és de l'ordre 1.2 nm al llarg dels plans ab i 0.5 al llarg de l'eix c. La  $\xi$  representa la distància promig



que manté la coherència dels parells de Cooper.

Les unions febles en aquests materials són defectes que tenen una longitud més gran o igual que  $\xi$ . Quan en un superconductor hi ha unions febles el corrent crític del material pateix una davallada d'aproximadament dos ordres de magnitud.

En el cas dels materials ceràmics massics, les fronteres entre els diferents grans es comporten com a unions febles. A la Figura 1.18 es pot veure la dependència de  $J_C$  amb l'angle entre vàries unions de gra artificial entre monocristalls de Y123. Es pot apreciar la forta dependència de  $J_C$  amb l'angle de la junta de gra. Cal eliminar aquestes fronteres de gra per tal d'aconseguir un  $J_C$  que faci viable l'aplicació d'aquests materials. Per tal d'eliminar les fronteres de gra es va proposar el mètode de texturació per fusió (MTG) [23–25]. La tècnica de MTG permet obtenir superconductors massics de varis centímetres de longitud formats per un sol gra o domini eliminant la limitació sobre  $J_C$  imposada per les fronteres de gra d'alt angle.

### 1.3.1 Diagrama de fases pel sistema Y-Ba-Cu-O i model de creixement de la fase Y123

La tècnica MTG es basa en la fusió parcial i la posterior solidificació lenta del material. El diagrama de fases del material ens dóna la informació sobre com preparar el material, els camins en les reaccions de fusió i solidificació per diferents composicions inicials i la composició final per cadascun d'ells definides per aquest.

El sistema Y-Ba-Cu-O té una reacció peritèctica a  $\simeq 1015^\circ\text{C}$  tal com es pot veure a la Figura 1.19. La fase Y123 és la fase superconductora  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , i la fase Y211 és la fase no superconductora  $Y_2BaCuO_5$ . La reacció peritèctica correspon a la descomposició de la fase Y123 segons la següent equació,

### 1.3 Creixement de ceràmiques superconductores

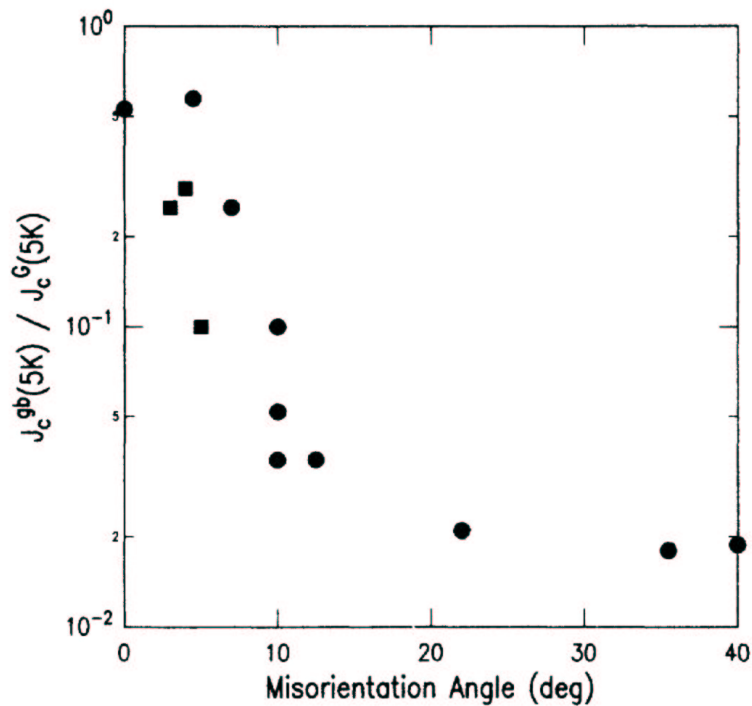
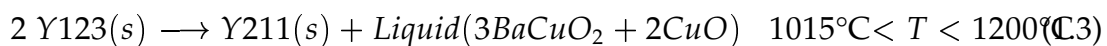


Figura 1.18: Dependència de  $J_C$  amb l'angle entre unions de gra artificials entre monocristalls de Y123. Tal i com es pot observar l'existència de fronteres de gra amb un angle superior a  $5^\circ$  fa disminuir  $J_C$  aproximadament 2 ordres de magnitud [26].



Com es pot veure a la Figura i a l'equació de la reacció, per sobre de la temperatura peritèctica ( $T_P$ ) la fase Y123 es descompon en un líquid de composició Ba-Cu-O deficient en Y i en la fase sòlida Y211.

En refredar el semisòlid ( $L + \text{Y211}$ ) per sota de la temperatura peritèctica comença la nucleació d'un cristall de Y123. A la Figura 1.20 es pot veure una porció del diagrama de fases. En aquesta Figura està marcada la concentració d'equilibri de Y ( $C_{L-123}$ ) a la interfase entre el cristall de Y123 i el líquid. La concentració metastable de Y lluny del front de creixement a prop d'una partícula de Y211 és  $C_{L211}$ . Com es pot observar a la Figura 1.21 aquesta diferència de concentracions provoca un gradient de concentració de Y. El valor  $C_{LY11}$  és major que la  $C_{L-123}$ , aquesta diferència provoca un transport

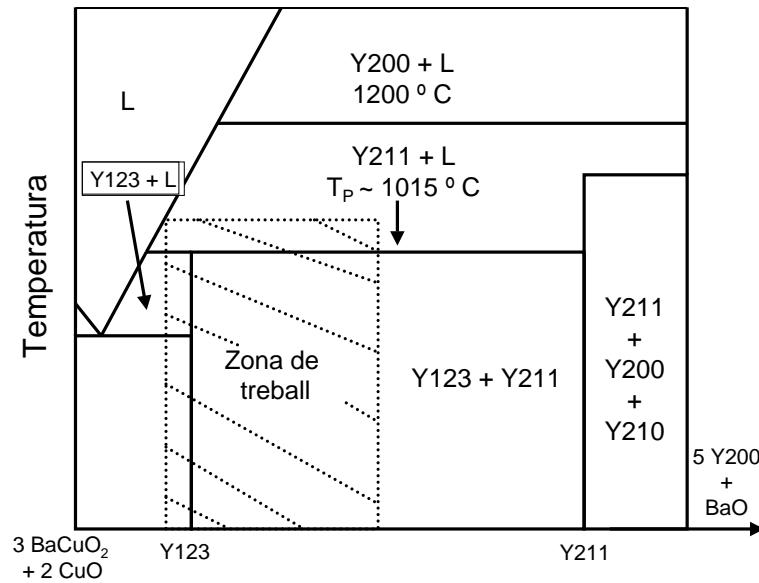


Figura 1.19: Diagrama de fases pseudo-binari pel sistema Y-Ba-Cu-O [27].

de Y cap al front de creixement. El líquid al front del creixement es satura en Y es produeix la nova nucleació d'un cristall de Y123 per tornar a l'equilibri  $C_{L-123}$ . Aleshores,  $C_{L-211}$  baixa degut al transport de Y cap al front de creixement. Per tornar a la composició metastable  $C_{L-211}$  les partícules de Y211 es dissolen al líquid i suposen una nova aportació de Y cap al front de creixement fent possible el creixement continu de la fase Y123. Si s'imposa un sotarrefredament adequat es pot aconseguir mantenir un front de creixement pla, i no una nucleació heterogènia a tota la mostra. En aquestes condicions els nous cristalls de Y123 que nucleen del líquid en el front de creixement ho fan de manera epitaxial amb els que ja han nucleat i així es pot obtenir una mostra monodomini. La velocitat de creixement de la fase Y123 ( $R$ ) es pot escriure com una equació de conservació del Y,

$$R(C_{solid\ Y123} - C_{L-123}) = D_L \frac{(C_{L-211} - C_{L-123})}{l} \quad (1.4)$$

on  $C_{solid\ Y123}$  és la concentració de Y de la fase Y123 cristal·litzada,  $D_L$  és el quocient de difusió del Y al líquid, i  $l$  la distància entre la partícula de Y211 i el front de creixement.

### 1.3 Creixement de ceràmiques superconductores

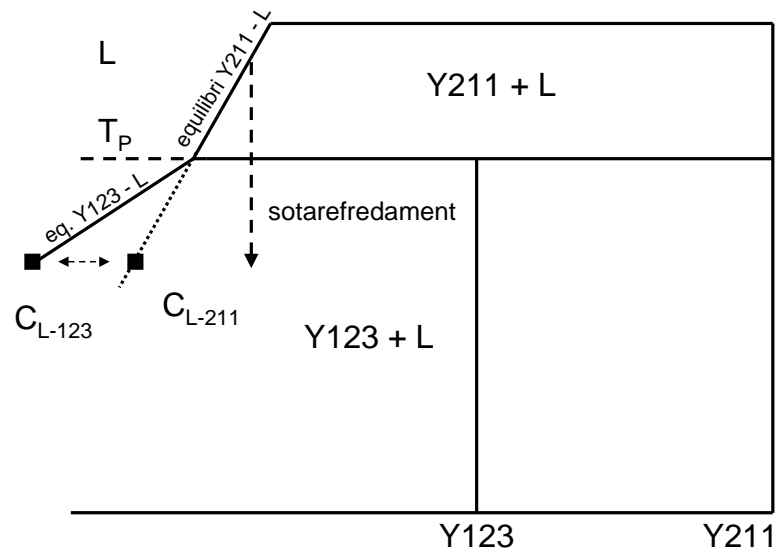


Figura 1.20: Secció del diagrama de fase pel sistema Y-Ba-Cu-O que il·lustra el canvi composicional quan el líquid es sotarefreda per sota de  $T_P$  [28].

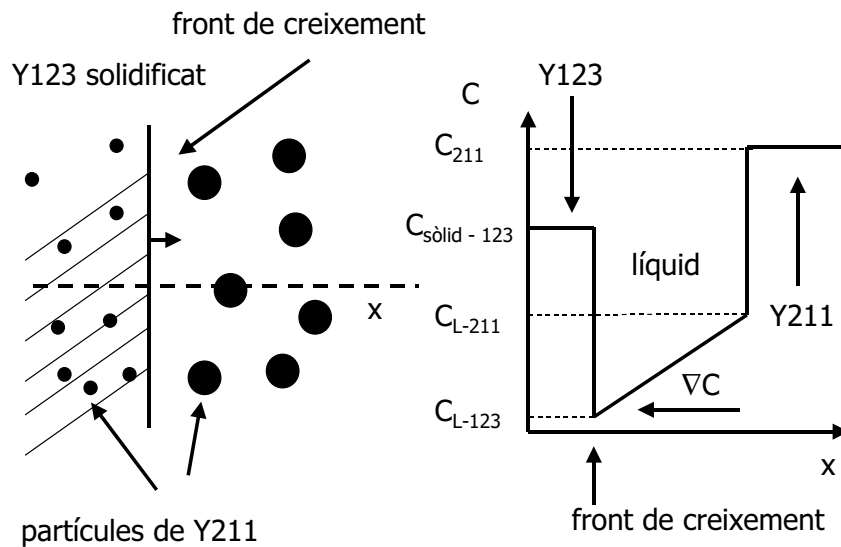


Figura 1.21: La Figura de l'esquerra mostra un esquema del front de creixement. La Figura de la dreta mostra el perfil de concentració de Y des del front de creixement fins a prop d'una partícula de Y211 [28].

Les partícules de Y211 continuen dissolent-se fins que són atrapades pel front de creixement. En aquest moment, el front de creixement les empenyerà si la seva mida és inferior a l'anomenat radi crític o bé quedaran incloses a la matriu

de Y123 si és superior [29,30].

## Capítol 2

# Limitació de corrent basada en superconductors

En aquest Capítol es presentarà la limitació de corrent basada en superconductors d'alta temperatura crítica. D'una banda es descriurà el procés mitjançant el qual el superconductor commuta de l'estat superconductor a l'estat normal mitjançant corrent. Això ens portarà a veure quin és la principal problemàtica que s'ha de resoldre i l'objectiu principal d'aquesta tesi: l'homogeneïtzació en tot el volum del material de la transició per corrent. En aquest marc es compararà la potencialitat dels diferents materials superconductors de cara a la seva implementació en limitadors de corrent.

Després de veure una petita introducció sobre el funcionament de la xarxa elèctrica, es passarà a mostrar la necessitat d'aquests dispositius per solucionar una necessitat: la disminució dels corrents de falta.

Finalment es presentaran els diferents dissenys proposats de limitadors de corrent i es compararan per mostrar els pros i contres de cada disseny; i també es mostrarà on es poden integrar aquests dispositius en la xarxa.

### 2.1 Materials superconductors en la limitació de corrent

En aquest treball hem estudiat la transició de mostres superconductores massives monodomini de YBCO. En aquest material, i en la major part dels superconductors massius, la conjunció de factors com la baixa conductivitat tèrmica, un baix intercanvi amb el bany refrigerant i una elevada densitat de potència a dissipar, fa aparèixer la problemàtica que es descriurà en aquesta secció: la Transició ElectroTèrmica (TET) en zones localitzades del superconductor.

En els superconductors es defineix la TET com la transició electrotèrmica no reversible cap a l'estat normal. En funció del bescanvi tèrmic amb el bany criogènic (heli o nitrogen líquid) i la conducció de calor al llarg de la mostra, en particular, si el bescanvi tèrmic no és bo i la conducció tèrmica és petita, el material s'escalfa localment. Això fa que disminueixi el corrent crític, per tant, augmenta la dissipació, de manera que s'entra en un procés d'allau tèrmic que porta el material fins a l'estat normal [1,21,31].

En aquests casos, la transició del superconductor té lloc a partir d'una petita zona, punt calent, que transita i dissipa energia localment. Un cop s'ha generat una zona en estat normal, aquesta comença a propagar-se en funció de la conducció tèrmica del material i l'escalfament per efecte Joule.

El superconductor està en contacte amb el bany de nitrogen líquid i hi ha un bescanvi de calor amb aquest. La capacitat d'extreure calor del nitrogen líquid depèn fortament de la superfície de contacte amb el superconductor. Donat que l'intercanvi tèrmic amb el bany és petit, podem negligir aquest terme, aleshores la velocitat de propagació del TET es pot escriure com [1],

$$v_p \simeq \frac{J_c}{c_p} \sqrt{\frac{\rho_n k}{T_c - T_b}} \quad (2.1)$$

## 2.1 Materials superconductors en la limitació de corrent

---

On  $J_c$  és la densitat de corrent crític del superconductor a la temperatura del bany  $T_b$ ,  $T_c$  és la temperatura crítica del material,  $\rho_n$  és la resistivitat a l'estat normal, i  $c_p$  és la capacitat calorífica per unitat de volum del superconductor.

Així en el cas del YBCO la velocitat de propagació és de l'ordre de:

$$\text{YBCO}(77\text{K}) \left\{ \begin{array}{l} J_c \simeq 24000 \text{ A/cm}^2 \\ c_p \simeq 1 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K} \\ \rho_n^{ab} \simeq 0.4 \text{ m}\Omega\text{cm} \\ k \simeq 6 \text{ W/mK} \\ T_c - T_b \simeq 15 \text{ K} \end{array} \right. \implies v_p \simeq 5 \text{ cm/s} \quad (2.2)$$

En definitiva, en les escales de temps que es realitzaran les mesures, de l'ordre d'algun milisegon, tota l'energia dissipada es concentra en una zona petita del superconductor.

Davant d'aquestes condicions: baix intercanvi amb el bany i conductivitat tèrmica petita, es pot fer la hipòtesi que es tracta d'un procés adiabàtic. Tota la potència dissipada per efecte Joule es tradueix en escalfament del superconductor. L'evolució de la temperatura en la zona transitada del superconductor es pot escriure com [1],

$$\text{Energia} = \int_0^t i(t)v(t) \cdot dt = V \int_{T_0}^{T_f} c_p(T) \cdot dT \quad (2.3)$$

On  $i(t)$  és la intensitat que circula per la mostra,  $v(t)$  el voltatge desenvolupat,  $c_p$  el calor específic per unitat de volum ( $c_p \simeq 1 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}^{-1}$ ), i  $V$  el volum de mostra transitada. Com que el volum de zona transitada és petit la pujada de temperatura local pot arribar a ser d'entre 100 K - 1000 K [32, 33]. Aquest gran increment de temperatura local pot portar a dilatacions diferencials, que donat el caràcter ceràmic de les mostres provoca propagació o generació d'esquerdes arribant a la deterioració i destrucció de la mostra.



## Capítol 2. Limitació de corrent basada en superconductors

---

Per evitar aquest increment local de temperatura cal fer transitar una zona més gran del superconductor i distribuir tota l'energia associada al *TET* en un volum més gran. Donat que la velocitat de propagació del *TET* no és prou gran per expandir la zona normal, en l'escala de temps de les mesures, caldria una transició homogènia del material.

No obstant, donada la pròpia inhomogeneïtat del material, la distribució de corrent crític no és constant al llarg de les mostres, tal com es pot veure a la Figura 2.1, on hi ha un esquema d'una possible distribució de corrent crític al llarg d'una mostra. Hi ha zones amb un corrent crític superior a unes altres. Si el corrent s'incrementa de manera contínua des de zero (part superior de la Figura) generalment només es crearà un sol punt calent (zona marcada en gris). En canvi, si es realitza una mesura de curtcircuit en la qual el corrent augmenta de manera brusca des de 0 fins al valor màxim (part inferior de la Figura), es generarà resistència elèctrica al llarg de tota la mostra encara que la dissipació encara roman inhomogènia, en aquest cas podríem dir que s'ha generat de manera simultània molts punts calents (zona marcada en gris).

Fins i tot generant simultàniament varis punts calents cal que la diferència en  $I_C$  entre els diferents punts sigui el més petita possible ja que donat la forma de la corba  $V(I)$  en aquest tipus de materials superconductors comporta un augment de  $V$  molt brusc, tot i aconseguin generació de més d'un punt calent, l'energia que absorbiria el de  $I_C$  més petita és molt superior a la resta,

$$V = V_0 \left( \frac{I}{I_c} \right)^n \quad (2.4)$$

on es defineix el corrent crític ( $I_c$ ) com aquell que genera un camp elèctric de  $E_0 = V_0/l = 0.1 - 10\mu V/cm$ . El valor  $n$  depèn del tipus material, a més a més, existeix una dispersió donada l'heterogeneïtat de les mostres ceràmiques. En el cas del YBCO un valor orientatiu és  $n \simeq 6.7$  [34]. Així dues zones del superconductor amb corrents crítics diferents tindran corbes

## 2.1 Materials superconductors en la limitació de corrent

---

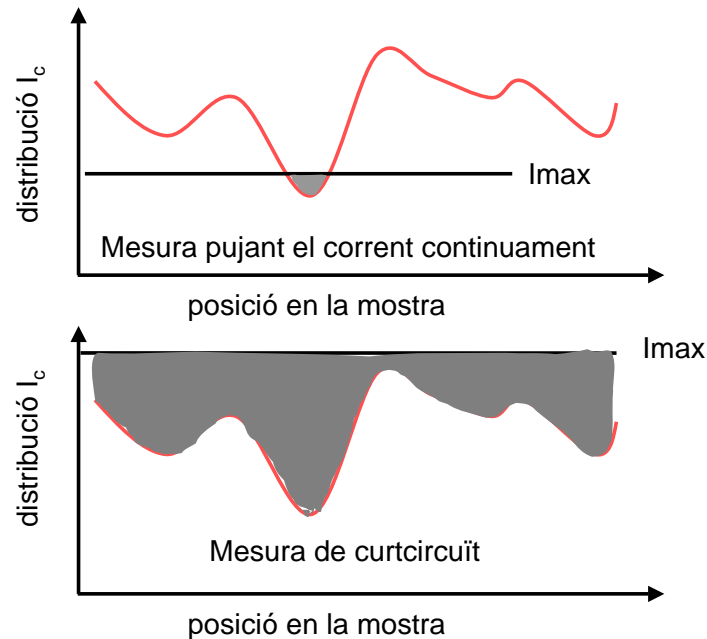


Figura 2.1: Comparació de la diferència en la generació de punts calents entre una mesura de curtcircuit (part inferior de la Figura) i una mesura amb increment continu del corrent (part superior de la Figura).

$V(I)$  força diferents com es pot veure a la Figura 2.2. En aquesta gràfica es presenta una simulació de les corbes  $V(I)$  per dos zones del superconductor de valors  $I_c$  lleugerament diferents ( $I_{c2} - I_{c1}/I_{c1} \simeq 10\%$ ), suposant que  $n$  sigui igual per totes dues. Com es pot apreciar en aplicar un corrent determinat ( $I_{aplicada} \simeq 1.5 I_{c1}$ ), degut que la corba  $V(I)$  és brusca, els voltatges generats  $V_1$  i  $V_2$  són molt diferents  $V_2 - V_1/V_1 \simeq 50\%$ . Aleshores, l'absorció d'energia en cada zona serà diferent, i com es pot veure, la primera zona en transitar serà la que, amb diferència, dissiparà molt més. Així l'objectiu fonamental és l'obtenció de materials amb una homogeneïtat en  $I_c$  el més gran possible per aconseguir una transició de tot el volum de material superconductor.

A banda del YBCO monodomini, altres grups d'investigació utilitzen diferents materials per l'aplicació del limitador de corrent [35–39]. A la Taula 2.1 es pot veure un resum de les característiques de diferents sistemes utilitzats de cara a la limitació de corrent. Per tal de comparar entre diferents materials

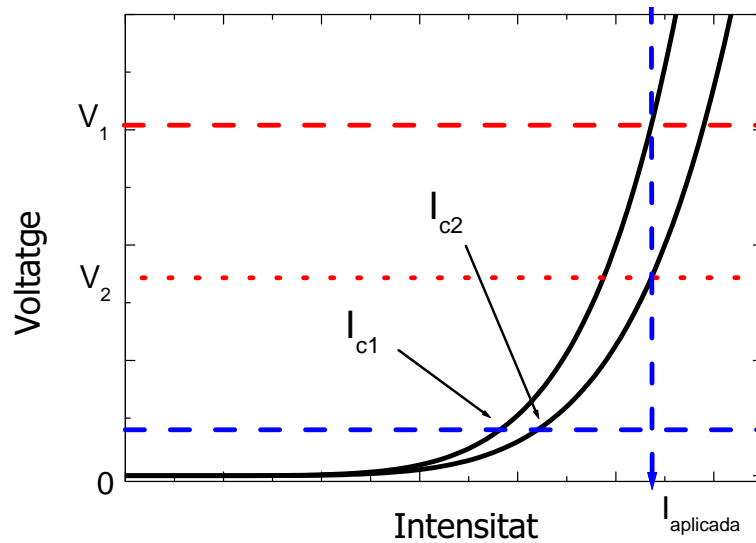


Figura 2.2: Simulació de dues corbes  $V(I)$  per dues zones amb diferents corrent crítics.

s'utilitza la Figura de mèrit  $\rho_n \cdot J_c$ , que correspon al camp elèctric màxim assolible pel material, i on  $\rho_n$  és la resistivitat a l'estat normal i  $J_c$  el corrent crítics del material. La densitat de potència associada a la transició del material,  $\rho_n \cdot J_c^2$ , ens dóna una idea de la problemàtica que pot presentar el material respecte la generació de punts calents, ja que a major densitat de potència, major serà la temperatura final del punt calent.

El material que a priori sembla tenir més prestacions són les capes primes de YBCO. Tenen un gran corrent crítics, i això fa que el camp elèctric màxim assolible sigui molt gran. A més a més, donat que poden estar crescudes sobre substrats de safir d'alta conductivitat tèrmica, l'evacuació de calor és més fàcil i presenten menys problemes amb els punts calents. Ara bé, les capes primes de YBCO tenen un gran desavantatge, el cost, el preu d'aquests materials és massa gran comparat amb els materials massius. Entre els diferents materials massius el YBCO monodomini és el que té més potencialitat, ara bé, degut que la densitat de corrent és més gran que en els altres, també té una densitat d'energia associada més gran. Així, amb el YBCO monodomini es redueix la quantitat de material a utilitzar, i per tant, és molt interessant des del punt de vista econòmic. D'altra banda, donat que la densitat d'energia és més gran, el material patirà, més que els altres, els efectes de la generació d'un sol punt

## 2.2 La xarxa de distribució elèctrica

---

Material	$J_c(A/cm^2)$	$\rho_n \cdot J_c(V/m)$	$\rho_n \cdot J_c^2(J/m^3)$
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$ texturat	$1.5 \cdot 10^3$	60	$9 \cdot 10^8$
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ sinteritzat	$5 \cdot 10^2$	75	$4 \cdot 10^7$
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ texturat	$5 \cdot 10^3$	200	$1 \cdot 10^{10}$
Y123 polidomini	$1.5 \cdot 10^3$	100	$10^9$
Y123 monodomini	$5 \cdot 10^4$	5000	$10^{12}$
Y123 capa prima	$10^6$	100000	$10^{15}$

Taula 2.1: Taula resum de les característiques de diferents materials proposats per la limitació de corrent a 77 K [40]

calent. Si s'aconsegueix solucionar el problema de la destrucció del material per punts calents pot ser competitiu de cara a la producció industrial dels dispositius per la limitació de corrent.

## 2.2 La xarxa de distribució elèctrica

Les xarxes elèctriques de transport s'estructuren bàsicament en quatre nivells en funció de la tensió nominal eficaç entre les fases  $U_n$  [41].

Des dels centres de generació elèctrica, tals com centrals nuclears, surten les línies de molt alta tensió (MAT) d'entre 400 kV i 220 kV, aquestes línies transporten l'energia elèctrica fins a les grans zones de consum. De cara a la distribució regional de l'energia hi ha una xarxa de distribució d'alta tensió (AT) de 100 kV i 63 kV.

Entre el nivell d'alta tensió i la xarxa de baixa tensió (BT) que arriba al consumidor, hi ha una xarxa de mitja tensió (MT) ( $1 \text{ kV} \leq U_n \leq 50 \text{ kV}$ ) que també dóna servei a les grans indústries.

Finalment existeixen dos nivells de baixa tensió segons les necessitats del consumidor, un de tensió més alta ( $500 \text{ V} \leq U_n \leq 1 \text{ kV}$ ) i un de tensió inferior

## Capítol 2. Limitació de corrent basada en superconductors

a aquesta ( $50 \text{ V} \leq U_n \leq 500 \text{ V}$ )

A la Figura 2.3 es pot veure un esquema dels diferents nivells de tensió i com estan interconnectats. Entre tots aquests nivells de voltatge hi ha les estacions de transformació, marcades a la Figura 2.3 amb dos cercles.

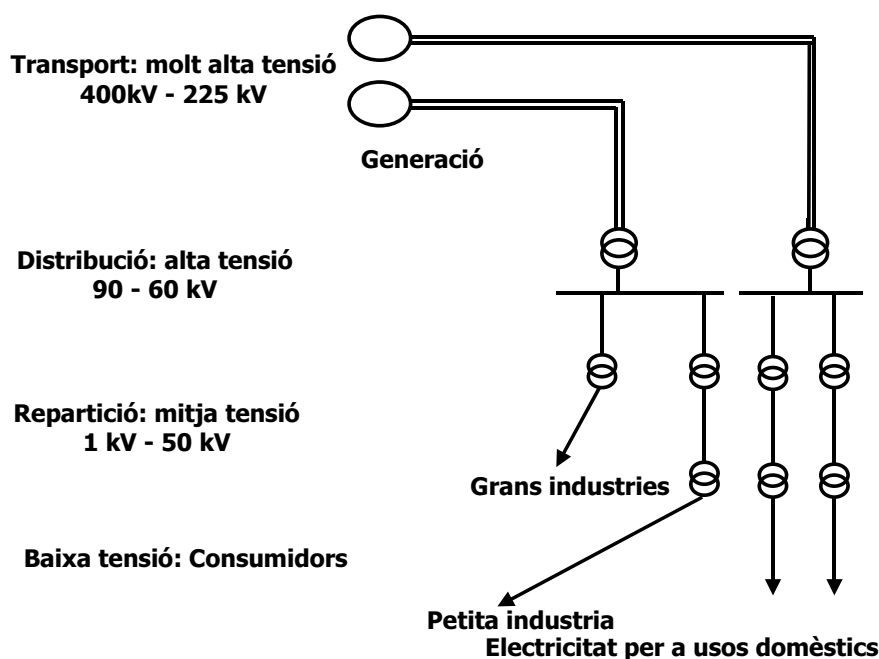


Figura 2.3: Esquema de la xarxa de distribució elèctrica.

### 2.3 Els curtcircuits a la xarxa elèctrica

Les línies elèctriques ocasionalment pateixen curtcircuits entre les seves fases i/o terra [41, 42]. La causa dels curtcircuits és força variada degut a la gran varietat de línies que existeixen, per exemple, en els cables soterrats pot haver-hi un curtcircuit a terra per deteriorament de la coberta protectora; en les línies aèries la causa pot ser una branca d'un arbre, un ocell, el vent que fa que es creuin les fases, o un llamp. Tot això fa que els curtcircuits presentin una gran casuística, poden ser monofàsics (una fase i la terra), bifàsics (dues fases) o bé trifàsics. El temps de durada d'aquestes fallades és també variable: els que tenen una durada inferior a 0.3 s són els anomenats autorecuperables; els

## 2.3 Els curtcircuits a la xarxa elèctrica

---

semipermanents, que duren fins a 15 s; o bé poden arribar a ser permanents.

Els curtcircuits provoquen la davallada de la impedància de la línia, conseqüentment hi ha una forta pujada en el corrent de línia (Fig 2.4). De cara a l'equipament de la xarxa elèctrica o a els equips connectats a aquesta, els curtcircuits són molt perjudicials, ja sigui per efectes tèrmics (fusió dels conductors, degradació dels aïllants); o per esforços mecànics per les forces electromagnètiques associades a la pujada de corrent.

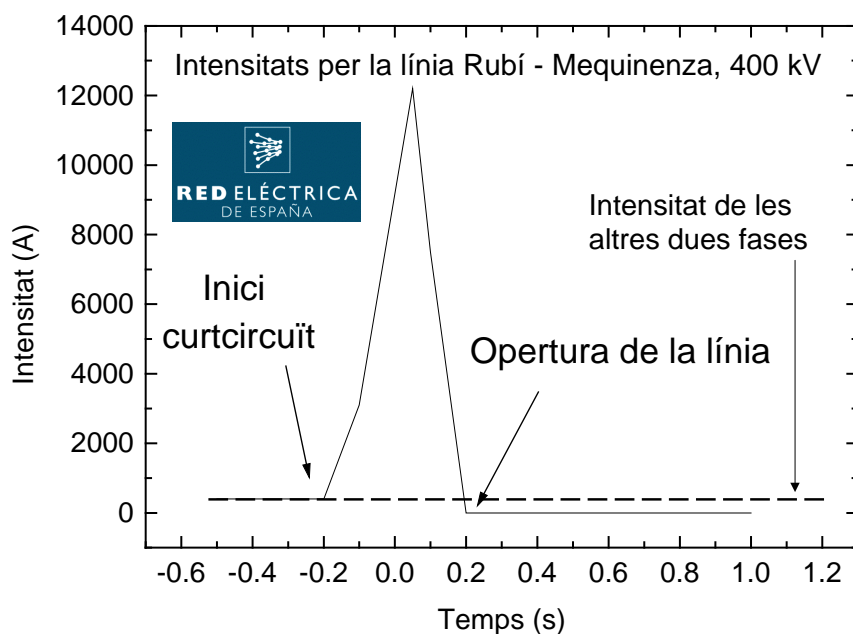


Figura 2.4: Exemple de curtcircuit en una xarxa de 400kV. El curtcircuit té lloc en una sola fase (línia contínua), per les altres dues fases (línia discontinua) el corrent és el nominal de la xarxa 400 A [43].

A més a més, els curtcircuits posen fre a la possible interconnexió entre diferents xarxes. Aquesta interconnexió millora la relació generació / consum ja que permet transportar més eficientment l'energia des d'on es produeix fins on hi ha més demanda. Un curtcircuit en una xarxa interconnectada significaria que varis generadors alimenten a un mateix curtcircuit.

Existeixen varies solucions *clàssiques* al problema dels curtcircuits, les més utilitzades són:

## Capítol 2. Limitació de corrent basada en superconductors

---

- Interruptors de línia o disjuntors: Tallen la línia en el primer pas per zero del voltatge un cop s'ha detectat la falta de corrent (10 i 20 milisegons). Tenen limitacions en la potència màxima a tallar (degut a l'aparició d'arcs voltaics). Són de vital importància de cara a disminuir els efectes tèrmics del corrent de falta, però no impedeixen el risc dels esforços mecànics en els equipaments.
- Fusibles: Presenten els mateixos desavantatges que els interruptors de línia, a més a més, tenen una certa inèrcia tèrmica. Ara bé, el principal desavantatge és que es requereix un reemplaçament després de cada falta.
- Interruptors de línia (estàtics) electrònics: Existeixen interruptors electrònics per a les línies de mitja tensió. Teòricament es poden utilitzar per les línies d'alta tensió però són econòmicament inviables, i no són 100 % fiables degut al gran nombre de components associats en sèrie.

### 2.4 Els limitadors de corrent superconductors

Els limitadors de corrent superconductors estan basats en l'abrupta transició resistiva que pateix un superconductor en superar el corrent crític [35, 42, 44]. El superconductor es pot representar com una resistència no lineal. Quan el corrent és inferior al corrent crític té una resistència nul·la, en canvi, quan es supera el valor de corrent crític el superconductor transita a l'estat normal d'alta resistivitat.

El limitador es posa en sèrie amb la xarxa elèctrica que es vol protegir. L'aparell presenta dos estats com es pot veure a la Figura 2.5 : quan el corrent és el nominal de la xarxa, el limitador està dimensionat per tal que el superconductor no superi el seu corrent crític, aleshores, aquest és *transparent* per la xarxa. Quan hi ha un curtcircuit el valor de corrent de la línia augmenta de manera molt brusca, l'aparell està dissenyat perquè quan es superi un cert

## 2.4 Els limitadors de corrent superconductors

valor de corrent, intensitat de dispar, el superconductor transiti, i com que afegeix una impedància gran a la línia elèctrica augmenta la impedància del curtcircuit, disminuint el corrent de curtcircuit a un valor fixat: intensitat en limitació. És important remarcar que tots els paràmetres esmentats, intensitat nominal, de dispar, i en limitació, són fixats per les empreses elèctriques en funció de la potència de la línia a protegir, i són la base del disseny del prototip. A més a més el limitador de corrent es posa en sèrie amb un disjuntor de cara a minimitzar l'increment de temperatura que pateix el superconductor en el seu estat de limitació, i minimitzar l'interval de temps que el material triga a recuperar l'estat superconductor (temps de recuperació). Així el superconductor ha de minimitzar el pic de corrent fins al primer o segon pas per zero del voltatge on entra en funcionament l'interruptor mecànic.

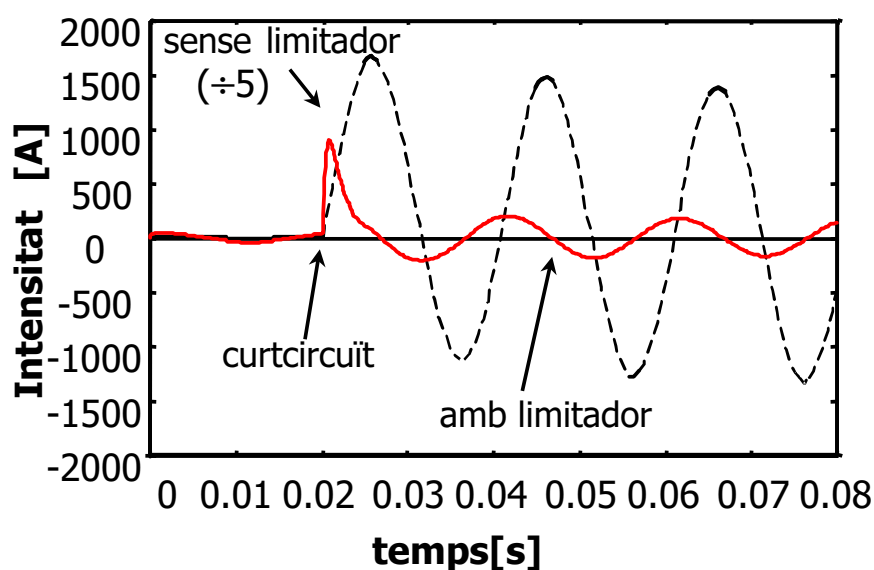


Figura 2.5: Efecte del limitador de corrent en cas de curtcircuit [36].

Els diversos estudis realitzats per trobar les localitzacions òptimes d'un limitador de corrent a la xarxa elèctrica han conclòs que bàsicament existeixen dues possibilitats de implementació [40, 45–47]. Aquestes dues localitzacions es poden veure esquematitzades a la Figura 2.6.

L'emplaçament a la posició 1 d'un limitador de corrent correspon a inserir en sèrie amb una estació de transformació. L'interès d'aquesta



## Capítol 2. Limitació de corrent basada en superconductors

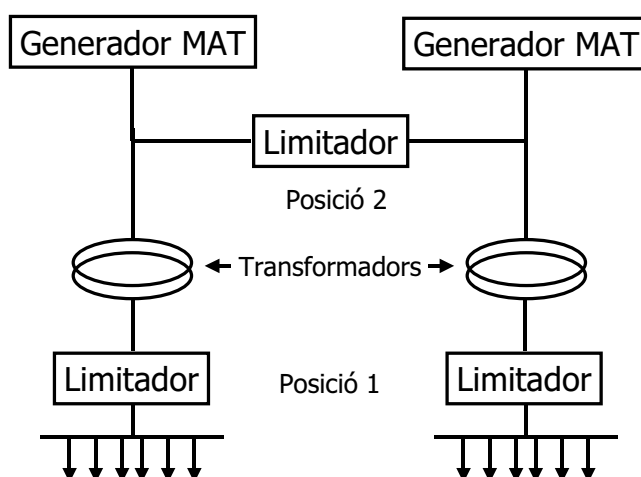


Figura 2.6: Esquema de les dues possibles connexions d'un limitador de corrent. La Posició 1 interconnecta dos generadors al nivell de Molt Alta Tensió, la Posició 2 es col·loca a nivell dels disjuntors d'una estació de mitja tensió.

implementació és poder augmentar la potència d'una estació ja existent sense modificar l'equipament, o bé, el disseny d'una nova subestació i reduir el sobredimensionament actual dels equips per causa dels curtcircuits. En aquest emplaçament apareix un inconvenient degut als protocols existents d'obertura de la xarxa en cas de curtcircuit. A la Figura 2.7 es pot veure un esquema de la temporització d'obertura dels disjuntors després d'una falta de corrent. Tal com es pot apreciar en aquesta, existeixen uns protocols definits de cara a discernir si la falta és recuperable, semipermanent o permanent. Després de l'aparició del defecte el disjuntor no obrirà la línia fins a, com a mínim, 0.1s després de la detecció, i només 0.3s després de l'obertura es torna a tancar. Això imposa que el limitador recuperi el seu estat superconductor. Tot i que es pot solucionar mitjançant un muntatge com el de la Figura 2.8 que permetria aïllar el limitador de la xarxa i deixar refredar el material. Finalment es deixarà la línia oberta de 15 a 30 segons que deixa temps a aquest refredament del material.

L'altre emplaçament, a nivell de la interconnexió de dos generadors, del limitador de corrent (posició 2) és l'implementació més interessant. Actualment no es pot realitzar aquesta connexió degut a que en cas de



### 2.4.1 El limitador resistiu

És el disseny de limitador més senzill [37, 49] , consisteix en connectar en sèrie amb la línia un superconductor, tal com es pot veure a la Figura 2.9. Es pot veure fotografies del prototip de limitador resistiu de 100kVA construït pel consorci ICMAB, Diopma i Iberdrola en el marc del projecte **BYFAULT** a la Figura 2.10.

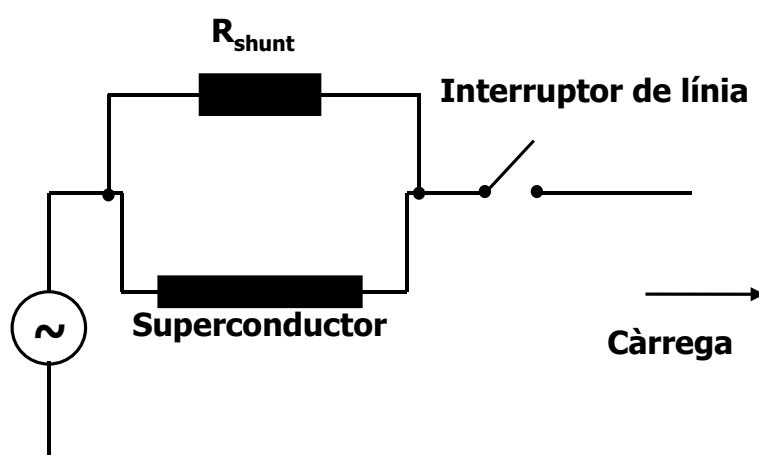


Figura 2.9: Esquema del limitador resistiu.

L'avantatge d'aquest disseny és el seu cost degut a la seva senzillesa de construcció. Només és necessari un criostat per refrigerar el material. El gran desavantatge és que el superconductor, un cop transita, ha de suportar tot el voltatge de la línia; per tant, es necessari que tota l'energia associada a la limitació sigui absorbida per aquest. Cal doncs, que el superconductor transiti de manera homogènia de cara a distribuir l'energia al llarg de tot el material i no destruir-lo. Això fa que es necessiti una longitud llarga, de l'ordre de metres, de material superconductor amb molta homogeneïtat [32]. En el disseny generalment s'inclou una resistència *shunt* en paral·lel amb el superconductor per minimitzar l'absorció d'energia per part del superconductor, a més a més, en cas de trencament d'alguna de les peces de superconductor no s'interromp el subministrament elèctric.

## 2.4 Els limitadors de corrent superconductors

---

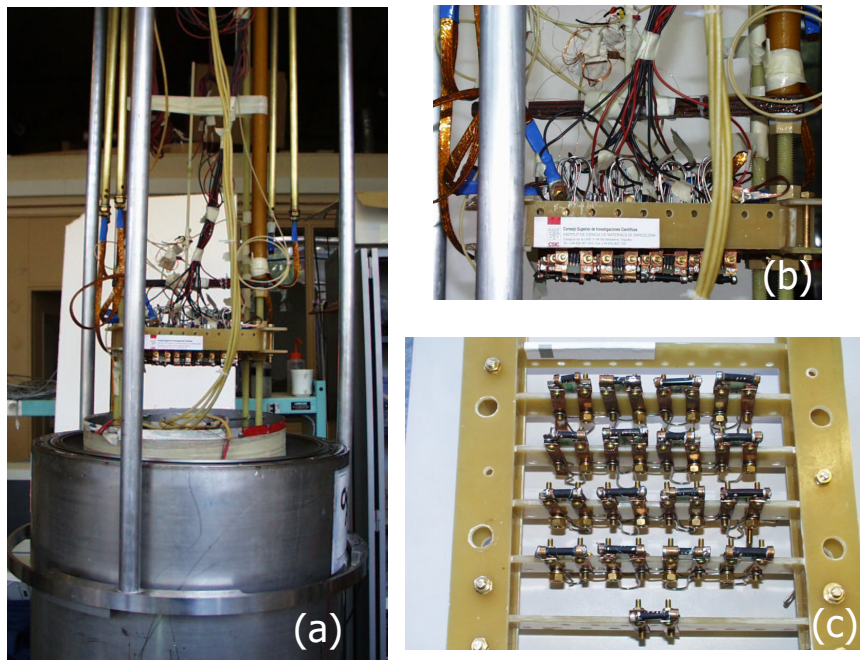


Figura 2.10: Fotografies del prototip de 100kVA dissenyat i construït pel consorci ICMAB, Diopma i Iberdrola en el marc del projecte **BYFAULT**. En (a) es pot veure una vista general del criostat amb els elements superconductors connectats. En (b) i (c) es poden veure en detall els elements superconductors.

### 2.4.2 El limitador inductiu

El disseny d'aquest limitador es basa en un transformador on tot el secundari és superconductor [36, 38]. A la Figura 2.11 es pot veure un esquema d'aquest tipus de limitador. En règim nominal, el secundari està en l'estat superconductor, i per tant el transformador està en règim de curtcircuit, veient únicament les pèrdues de flux del sistema. Quan hi ha un curtcircuit, el secundari transita a l'estat normal i deixa d'apantallar el flux magnètic. El limitador passa a operar en circuit obert, afegint una gran impedància a la xarxa elèctrica.

Els avantatges del limitador inductiu són, la gran ajustabilitat del corrent de dispar al poder variar el disseny del transformador (canviant la relació de transformació), i que el superconductor no ha de suportar tot el voltatge de la línia durant la limitació. En canvi, es necessiten peces superconductores

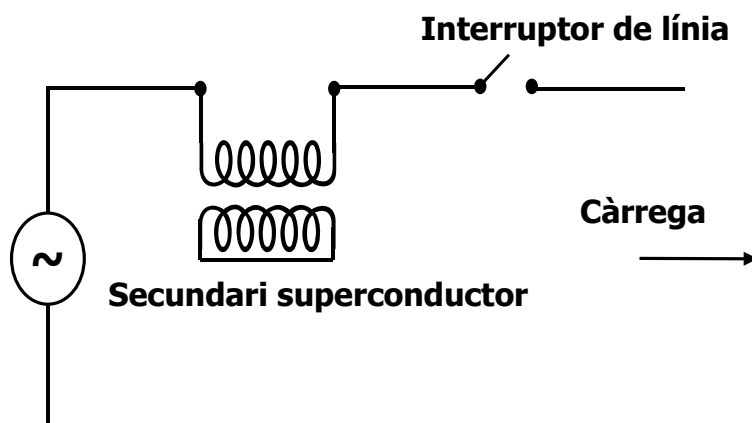


Figura 2.11: Esquema del limitador inductiu.

de grans dimensions que s'ajustin al transformador, per tal de minimitzar les pèrdues de flux. Per fer més senzilla la forma del material superconductor a obtenir, generalment s'utilitza un disseny de tipus cilíndric, però fins i tot així resulta difícil obtenir peces de gran diàmetre amb forma de cilindre buit, o fils per fer un bobinat efectiu.

### 2.4.3 El limitador híbrid

Aquest disseny és una combinació dels dos dissenys anteriors [40, 50–52]. Consisteix en un transformador toroïdal amb el secundari curtcircuitat per un superconductor, com es pot veure a la Figura 2.12. El secundari està format per un conjunt d'espases de coure en paral·lel cadascuna curtcircuitada per un element superconductor. I en les fotografies de la Figura 2.13 es pot veure el prototip de limitador híbrid de 100kVA dissenyat i construït pel consorci ICMAB, Diopma, Antec, Ciemat i Iberdrola en el marc del projecte **BYFAULT**.

A la Figura 2.14 es pot veure el circuit equivalent d'aquest disseny.

- $R_1$  és la resistència del primari.
- $L'_1$  és la inductància de fuites del primari. Representa el flux que es tanca per l'aire sense passar pel ferro.

## 2.4 Els limitadors de corrent superconductors

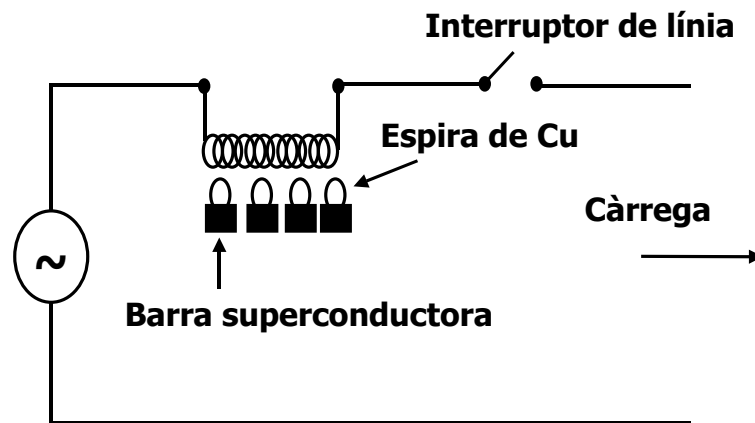


Figura 2.12: Esquema del limitador híbrid.

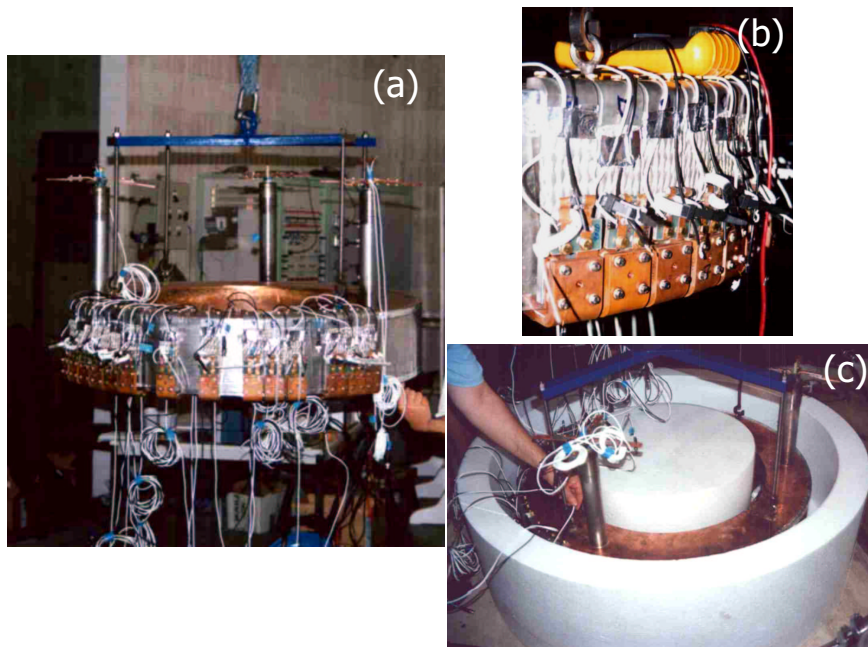


Figura 2.13: Fotografies del prototip de 100kVA dissenyat i construït pel consorci ICMAB, Diopma, Antec, Ciemat i Iberdrola en el marc del projecte **BYFAULT**. En (a) es pot veure una vista general del transformador amb els elements superconductors connectats. En (b) els elements superconductors connectats a les anelles del secundari. I a (c) el limitador a l'interior del criostat.

- $L_m$  és la inductància de magnetització del nucli de ferro.
- $R_2$  és la resistència del secundari. És el paral·lel de la resistència de les espires de coure, el superconductor i els contactes entre aquest dos

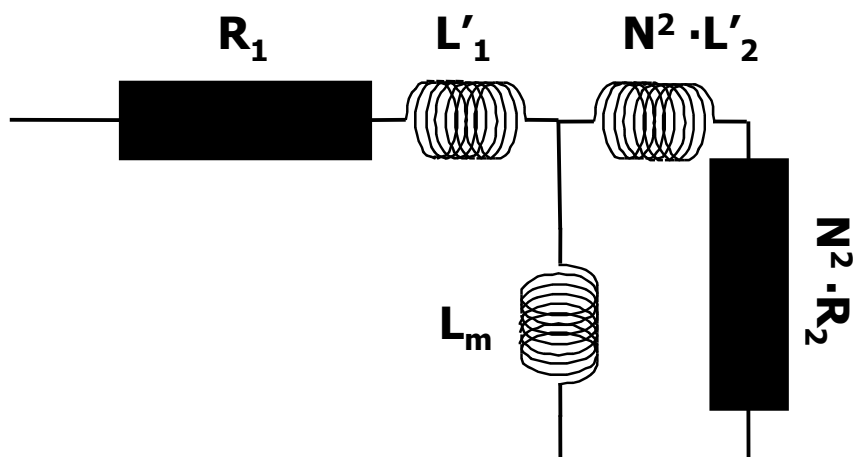


Figura 2.14: Circuit equivalent del limitador híbrid.

elements.

- $L'_2$  és la inductància de fuites del secundari.
- $N$  és la relació de transformació, és a dir, el quocient entre el número d'espines del secundari i del primari.
- $N$  és el número d'espines del secundari, per tant, el número de barres superconductores.

El limitador presenta bàsicament dos estats, l'estat nominal que és aquell on el corrent és el nominal de la xarxa i el superconductor no ha transitat; i l'estat de limitació que és aquell on hi ha hagut un curtcircuit.

En l'estat nominal, el valor de  $\omega L_m$  és molt més gran que no pas  $N^2 R_2$  que és pràcticament zero, ja que a banda de les petites resistències de contacte i del coure, el material es troba en estat superconductor i té resistència zero. En aquest estat, tal com es pot veure a la Figura 2.15, on es mostra l'evolució de la impedància del limitador en funció de la resistència del secundari del transformador, la impedància del limitador és molt petita, per tant, aquest és *transparent* per la línia elèctrica.

Quan hi ha el curtcircuit, el superconductor transita en superar el corrent

## 2.4 Els limitadors de corrent superconductors

---

crític i genera resistència. La condició per tal que es produeixi la limitació de corrent és,

$$N^2 \frac{r_l}{n_b} \gg \omega L_M \quad (2.5)$$

El corrent circularà majoritàriament per la branca de  $L_m$ , tot i que també hi ha una petita part del corrent que continua circulant pel superconductor. El dispositiu té ara una impedància gran i farà que el valor del corrent de curtcircuit quedi limitat.

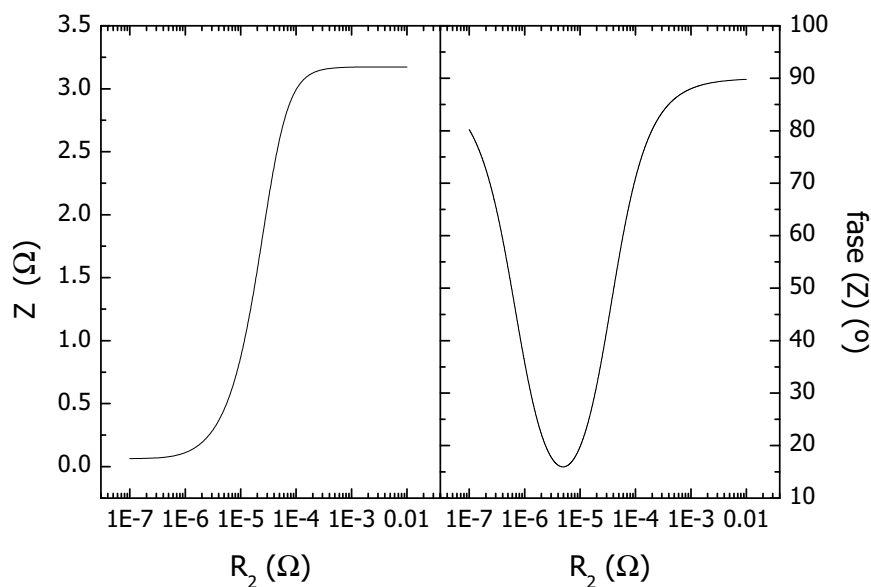


Figura 2.15: Evolució de la impedància del limitador en funció de la resistència del secundari.

Tal i com es veu en l'evolució de la fase de la impedància del limitador en funció de la resistència del secundari 2.15, el limitador es comporta de forma inductiva (fase de la impedància  $\sim 90^\circ$ ) en l'estat nominal i en el de limitació. Només durant la transició entre aquests dos estats es comporta de manera resistiva (fase de la impedància  $\sim 0^\circ$ ). El superconductor només absorbeix energia quan el limitador passa per aquesta etapa resistiva. Com que la transició entre els dos estats és ràpida ( $\simeq 1$  ms) el temps durant el qual el superconductor està absorbint tota l'energia associada al curtcircuit és petita,



## **Capítol 2. Limitació de corrent basada en superconductors**

---

i consegüentment es protegeix el superconductor contra l'absorció d'energia del curtcircuit.

La protecció del superconductor respecte a l'absorció de l'energia associada al curtcircuit és el major avantatge respecte al disseny resistiu. A més a més, el fet d'acoblar el superconductor a la xarxa amb un transformador també permet una gran ajustabilitat del corrent i el voltatge que suporta el superconductor, simplement variant la relació de transformació. Finalment, el gran avantatge respecte al limitador inductiu, que presenta els mateixos avantatges que aquest respecte al resistiu, és que no es necessita una forma determinada de superconductor per apantallar el transformador primari, sinó que hi ha prou amb unes barres, o qualsevol geometria que ens interessi.

# Capítol 3

## Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

En aquest Capítol es presentaran les tècniques experimentals utilitzades per la realització d'aquest treball. Aquestes tècniques les podem dividir en dos grans tipus: un primer de caracterització bàsica de les mostres mitjançant les quals s'obtenen les propietats bàsiques:  $\rho_N$ ,  $J_C$  i  $T_c$  mitjançant tècniques elèctriques i magnètiques convencionals; i un segon tipus de tècniques de caracterització mitjançant tècniques de potència elèctrica mitjançant les quals es caracteritzen les propietats de limitació de corrent del material.

Les tècniques de caracterització bàsica es poden separar en dos grups, les tècniques de caracterització magnètica, que han estat utilitzades per mesurar  $T_c$  i  $J_C$ ; i les mesures elèctriques de resistivitat amb baixa corrent, de l'ordre de mA, que han permès mesurar tant la resistivitat de petits bocins tallats de mostres com la mesura de la resistivitat d'una barra de l'ordre de 3 cm.

Les tècniques de caracterització elèctrica de potència han estat utilitzades per la caracterització de les propietats de limitació de corrent. Aquestes inclouen tant el sistema elèctric de potència, com els sistemes de criogenia necessaris per realitzar aquestes mesures en funció de la temperatura.

### 3.1 Tècniques de caracterització bàsica

Per estudiar la qualitat de les mostres prèviament a realitzar les mesures de potència que es descriuran en els següents Capítols, que comporten una preparació especial de les mostres, s'ha utilitzat una sèrie de tècniques de caracterització bàsica per comprovar la qualitat de les mostres. Per això, s'ha utilitzat un magnetòmetre SQUID DC Quantum Design mitjançant el qual s'ha mesurat  $T_c$ ,  $J_C$  i el contingut en fase Y211 de les mostres. També s'ha realitzat mesures de  $\rho_N$  en funció de la temperatura utilitzant dos sistemes experimentals diferents, un per mostres de l'ordre del centímetre, i un altre per mostres de l'ordre del mil·límetre. Aquests mètodes han permès optimitzar el creixement, la composició i els tractaments tèrmics de les mostres abans de la caracterització amb potència elèctrica.

#### 3.1.1 Mesures de magnetometria

Les mostres que s'han mesurat amb un magnetòmetre SQUID DC de Quantum Design. Aquestes mostres són petites porcions tallades d'una barra cilíndrica superconductora crescuda amb el mètode de Bridgman (secció 4.2).

D'aquestes barres cilíndriques s'ha tallat petits paral·lelepèdres de la zona monodomini del material. Donat el caràcter anisotròpic d'aquests materials cal tenir especial cura en la orientació dels plans ab en les mostres que es preparen.

Per les mesures magnètiques s'ha preparat mostres de dimensions típiques 0.5 mm x 0.2 mm x 1.5 mm. Un dels eixos transversal de la mostra ha de ser prou petit com per permetre que el camp de penetració sigui petit. A més a més, l'eix llarg ha de ser bastant més gran que els altres dos per fer el factor de desimanació petit i disminuir l'error en el camp real aplicat a la mostra. El camp està aplicat perpendicular als plans ab i per tant els corrents induïts sobre el superconductor circulen per aquests (veure la Figura 3.1).

Per estudiar l'oxigenació del material també hem preparat mostres de les

### 3.1 Tècniques de caracterització bàsica

---

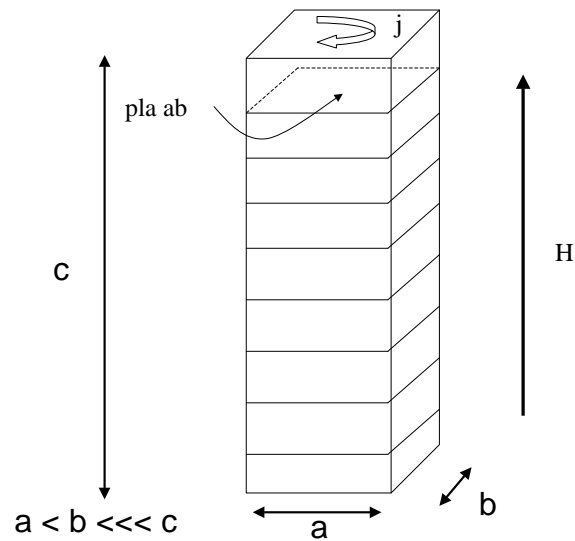


Figura 3.1: Mostra tallada per mesures de SQUID aplicant el camp perpendicular al pla ab.

mateixes dimensions amb l'eix llarg orientat al llarg del pla ab de manera que el camp s'aplica al llarg del pla ab.

#### Mesura de la susceptibilitat magnètica DC

Per tal de mesurar la susceptibilitat magnètica DC ( $\chi$ ) de les mostres hem realitzat un refredament de la mostra sense camp fins a una temperatura de l'ordre de 35 K, on aquesta es trobarà en l'estat Meissner en aplicar un petit camp ( $H < H_{c1}(T)$ ) de l'ordre de 5 Oe. Seguidament es mesura la imantació de la mostra en funció de la temperatura.

L'evolució de  $\chi(T) = M(T)/H_{aplicat}$  permet estudiar  $T_c$  i la seva amplada, definida com la temperatura quan el senyal és un 90 % del valor de  $\chi$  en l'estat Meissner, menys la temperatura quan aquest és un 10 %. Aquest dos factors ens informen sobre el procés d'oxigenació o el grau de dopatge del material. Si la mostra no està correctament oxigenada la temperatura de transició no és la òptima del material per la  $\delta$  desitjada i l'amplada de la transició creix fent que la mostra resulti més inhomogènia.

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

Com es pot veure a la Secció de microestructura 4.4, aquestes mostres si no estan òptimament oxigenades presenten bandes d'oxigenació paral·leles als plans ab. Quan el camp s'aplica paral·lel al pla ab els corrents d'apantallament circulen al llarg de l'eix c. Aquests corrents han de circular travessant les bandes d'oxigenació del material amb propietats superconductores baixes. Això es tradueix en una davallada en els corrents d'apantallament, i per tant, en una davallada de la  $\chi$ . Si el camp està aplicat al llarg dels plans ab no veurem l'efecte de les bandes d'oxigenació, ja que els corrents d'apantallament es generen en els plans ab del material, paral·lels a les bandes d'oxigenació. Així doncs per tal d'estudiar l'oxigenació és millor utilitzar la configuració  $H \parallel ab$  [53,54]. Un exemple d'això es pot veure a la Figura 3.2, la mateixa mostra quan està no òptimament oxigenada mostra un comportament diferent en funció de la orientació del camp, si bé, quan aquesta està totalment oxigenada té el mateix comportament.

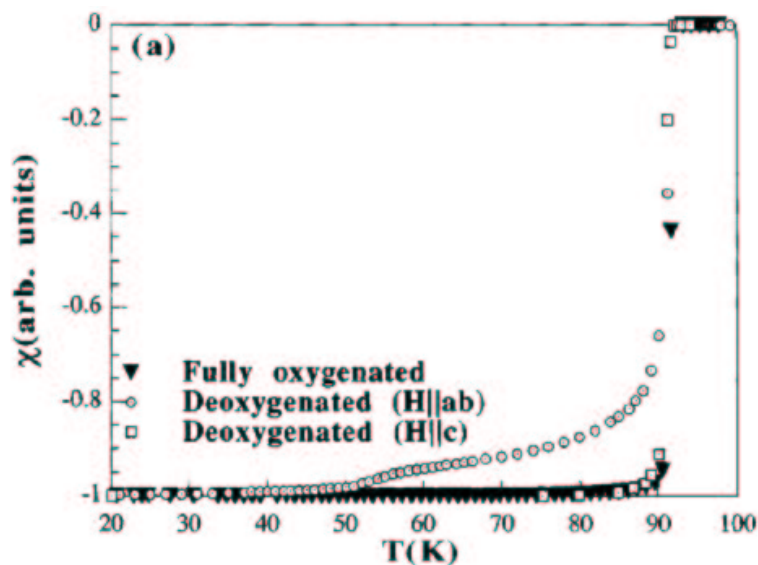


Figura 3.2: Mesura de  $\chi(T)$  per una mostra texturada deficientment oxigenada amb  $H \parallel ab$  i  $H \parallel c$  i una òptimament oxigenada amb  $H \parallel c$  [55].

### 3.1 Tècniques de caracterització bàsica

---

#### Mesura de la densitat de corrent crític inductiu

Els corrents crítics en funció del camp es calculen a partir de l'amplada del cicle de histèresi de la mostra a partir del model d'estat crític generalitzat i utilitzant l'aproximació de Bean on  $j_c(H) = ctt$  [4].

Per mesurar el cicle d'histèresi es refreda la mostra sense camp fins a la temperatura desitjada, i es fa recórrer a la mostra un cicle de histèresi des de 0 T fins a 5.5 T, tornant després cap a 0 T per seguir fins a -5.5 T, i tornant per la branca ascendent fins a 3 T com es pot veure a la Figura 3.3.

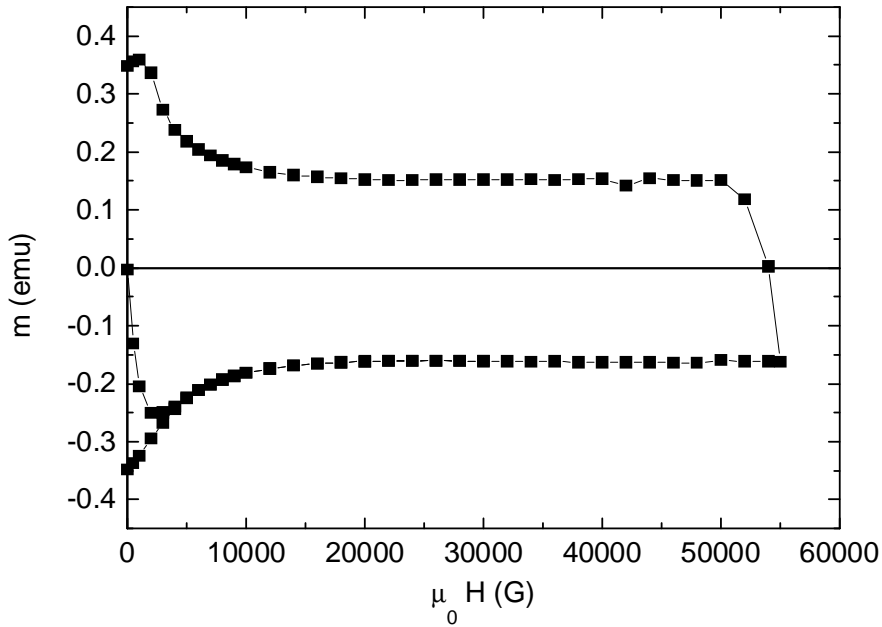


Figura 3.3: Cicle d'histèresi amb  $H \parallel c$  per una mostra del 30 % Y211 a una temperatura de 5 K.

A partir del cicle d'histèresi i per una mostra com la de la Figura 3.1 la densitat de corrent crític es calcula com,

$$J_c^{ab} \approx \frac{20 \Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})} \quad a < b \quad (3.1)$$

on  $\Delta M$  és l'amplada del cicle d'histèresi en  $emu/m^3$ ,  $a$  i  $b$  són els costats petits de la mostra perpendiculars a la direcció del camp magnètic.

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

També s'ha estudiat la dependència del corrent crític en funció de la temperatura. Per realitzar aquesta mesura s'aplica un camp de 5.5 T i es refreda la mostra fins a 5 K. Es torna el camp a 0 T i es comença a pujar la temperatura tot mesurant l'evolució de la magnetització remanent.

Per tal de calcular el corrent crític a partir de la remanència es suposa que aquesta és simètrica, és a dir, el valor en posar un camp de 5.5 T serà el mateix que amb -5.5 T. Aleshores, l'amplada del cicle és dues vegades el valor de magnetització mesurat, i per tant el corrent crític es pot calcular com,

$$J_c^{ab} \approx \frac{40 M}{a(1 - \frac{a}{3b})} \quad a < b \quad (3.2)$$

Tal i com s'ha vist a la secció del model de creixement del material (secció 1.3.1), durant la reacció peritèctica es creen partícules de Y211, a banda de les que s'ha inclòs en la barreja de pols de partida. Si les condicions de creixement no són les òptimes la reacció peritèctica no és complerta, i per tant, el contingut de Y211 de la barreja de pols inicial (contingut nominal) no coincideix amb el contingut de Y211 present en el material un cop texturat (contingut real). El contingut de Y211 real de les mostres dóna informació sobre la reacció de creixement de la mostra, i cal que sigui el més igual possible al contingut inicial, ja que això significarà que no hi haurà líquid provinent de la reacció peritèctica no reaccionat. De totes maneres aquest líquid és empès pel front de creixement i no queda a la zona monodomini sinó al final de la barra.

Per determinar el contingut real de fase Y211 es mesura la resposta paramagnètica d'una mostra de texturat aplicant 5.5 T des de 100 K a 300 K. La resposta magnètica del material a aquestes temperatures ve donada bàsicament per la resposta paramagnètica de la fase Y211 [55,56]. El contingut en fase Y211 es calcula ajustant una llei de Curie-Weiss a la corba experimental i comparant amb el número de magnetons de Bohr efectius d'aquesta amb els de la fase Y211 ( $p_{Y211}^2 = 4$ ).

### 3.1 Tècniques de caracterització bàsica

$$\chi_{molar} = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{on} \quad \theta = -78K \quad (3.3)$$

$$C = \frac{N_a \mu_B^2}{3k_b} \cdot p_{Y211}^2$$

$$C_{experimental} = \frac{N_a \mu_B^2}{3k_b} \cdot p_{eff}^2$$

$$\%_{Y211} = \frac{p_{eff}^2}{p_{Y211}^2} \cdot 100$$

on  $N_a$  és el número d'Avogrado,  $\mu_B$  el magnetó de Bohr,  $p_{Y211}$  el número de magnetons de Bohr de la fase Y211 i  $p_{eff}$  els magnetons de Bohr efectius calculats de la mostra a partir de la corba experimental de la Figura 3.4, on es pot veure les dades experimentals (l'eix superior) i l'ajust de la mesura experimental (eix inferior) a la llei de Curie-Weiss.

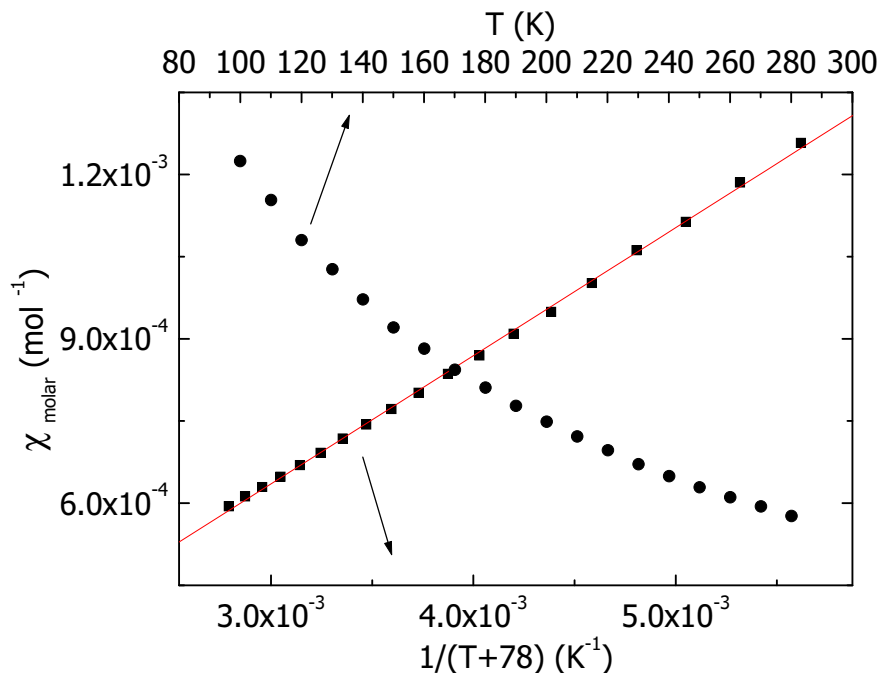


Figura 3.4: Mesura de la resposta paramagnètica d'una mostra del 30 % Y211 a alta temperatura amb un camp de 5 T .

El contingut real en Y211 de les mostres texturades un cop ajustada la temperatura de creixement òptima és de l'ordre del 20 % wt per les mostres del 17 % wt, i de l'ordre del 33 % wt per les mostres del 30 % wt de Y211.



### 3.1.2 Mesures de resistivitat

El camp elèctric generat pel material durant la limitació de corrent ( $E$ ) és proporcional a la resistivitat en l'estat normal del material ( $\rho_N$ ). És doncs un factor fonamental en els estudis de limitació de corrent. Les mesures s'han realitzat mitjançant el mètode de 4 puntes. En funció de la longitud de les mostres s'ha utilitzat dos tipus de muntatges experimentals diferents: per mostres d'alguns mil·límetres de longitud i mostres de varis centímetres de longitud.

Les mostres d'algun mil·límetre de longitud són petites mostres tallades amb diferents orientacions cristal·logràfiques a partir d'una barra texturada amb el mètode de Bridgman. Les mostres tenen dimensions típiques 1 mm X 1 mm X 5 mm. S'ha tallat les mostres segons 3 orientacions diferents com es pot veure esquematitzat a la Figura 3.5. La primera orientació és aquella que el corrent circula dintre del pla  $ab$ , a la segona el corrent circula al llarg de l'eix  $c$  del material, i la tercera on el corrent circula paral·lel a l'eix de creixement ( $R$ ) de la barra. Els contactes d'injecció de corrent i mesura de voltatge de les mostres s'han realitzat amb el procediment que es descriurà més endavant i fils de plata.

El sistema experimental utilitzat per aquestes mesures es pot veure esquematitzat a la Figura 3.6. El dispositiu de mesura consisteix en una canya de mesura d'acer inoxidable submergida en un criostat de heli líquid. El portamostres està format per una placa de safir que serveix per termalitzar les mostres. Està en contacte amb una placa de coure sobre la que hi ha fixada les resistències calefactores i els termòmetres de carbon-glass, tot el conjunt està envoltat per una placa de coure per donar inèrcia tèrmica al sistema. La termalització es realitza mitjançant una font freda constituïda per un bloc de llautó en contacte amb el heli líquid i una fuïta tèrmica amb fils de coure en contacte amb el portamostres. La temperatura es regula amb un Ohmètre-Regulador Barras Provence. La mesura de resistència es realitza amb un pont

### 3.1 Tècniques de caracterització bàsica

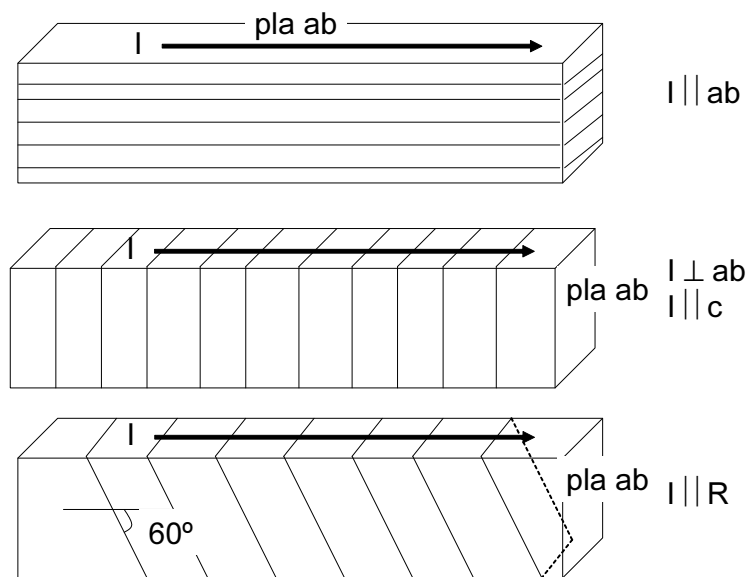


Figura 3.5: Esquema de les tres orientacions utilitzades en la mesura de resistivitat.

de quatre puntes a una freqüència de 33 Hz i un corrent de 1 mA.

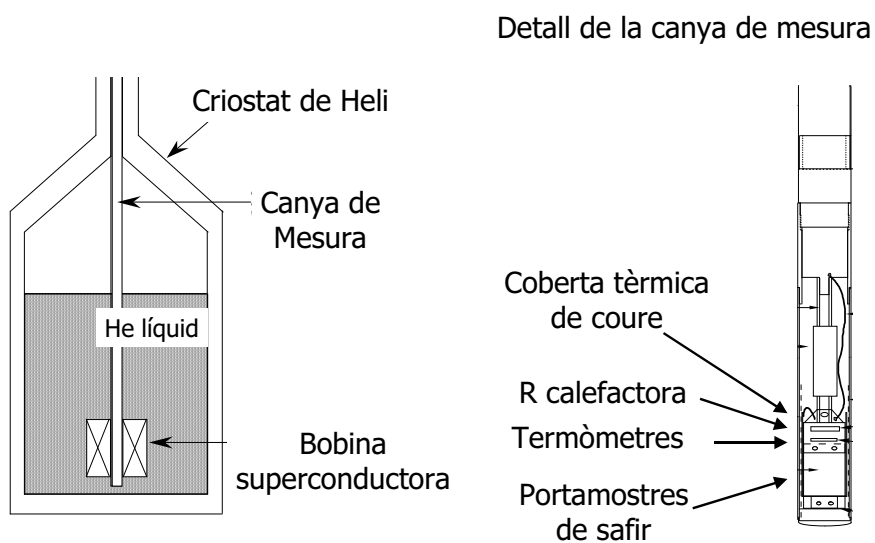


Figura 3.6: Esquema del sistema experimental utilitzat per mesures de  $\rho_N$  en funció de la temperatura en mostres de varis mil·límetres de longitud.

Les mostres de varis centímetres de longitud són les que després han estat caracteritzades amb el sistema elèctric de potència. L'equip utilitzat en les mesures anteriors no té un portamostres suficientment gran per introduir mostres d'aquesta mida, per això, s'utilitza un muntatge com el que es veu

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

a la Figura 3.7. En aquest cas les mesures es realitzen introduint la mostra en un contenidor de nitrogen d'aproximadament 1 m d'alçada amb solament uns cm de nitrogen líquid en el seu interior. D'aquesta manera es genera un gradient de temperatura i en desplaçar de manera lenta la mostra fins a tocar el nitrogen líquid s'aconsegueix refredar la mostra des de temperatura ambient fins a 77 K de manera controlada. Per augmentar la inèrcia tèrmica del sistema, la mostra es col·loca en un portamostres envoltat per un bloc de coure. La mesura de temperatura es realitza amb una resistència de platí (Pt100) en contacte amb la mostra. Amb aquest muntatge es pot tenir una mesura de resistivitat des de temperatura ambient fins a 77 K en aproximadament 1 h. Per injectar el corrent, normalment 10 mA, s'utilitza una font de corrent Keithley, la caiguda de tensió i la resistència del sensor de temperatura es mesura amb dos multímetres Keithley.

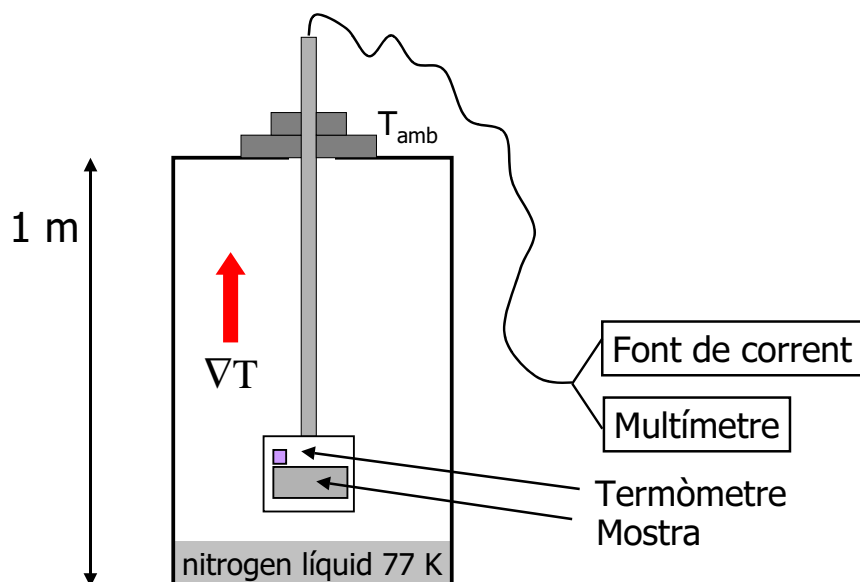


Figura 3.7: Esquema del sistema experimental utilitzat per mesures de  $\rho_N$  en funció de la temperatura en mostres de varis centímetres de longitud.

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

---

### 3.2 Mesures de potència elèctrica

En aquesta Secció es descriuran les mesures de potència elèctrica realitzades a les mostres. També es descriu quin han estat els passos realitzats per preparar contactes elèctrics de baixa resistència per poder injectar grans corrents. Les mesures es divideixen bàsicament en mesures amb corrent DC, mesures amb corrent AC i mesures amb corrent polsada.

#### 3.2.1 Preparació de les mostres per mesures de potència

Les mesures per caracteritzar les propietats de limitació de les mostres es realitzen amb corrent elevats de fins a 3000 A. Per tal de caracteritzar la transició induïda per corrent de les mostres superconductores, s'ha parat especial atenció en el portamostres i als contactes elèctrics que hauran de suportar aquestes fortes intensitats.

Per injectar corrent a la mostra superconductora, cal soldar fils de plata o de coure sobre la superfície d'aquesta, malauradament no s'hi poden fer soldadures directament, ja que els aliatges que s'utilitzen per soldar tals com InAg, SnPbAg, ···, no tenen adherència sobre aquests materials [57]. Cal doncs, posar sobre el superconductor una capa d'un material que no deteriori la superfície del superconductor, i aleshores soldar sobre aquesta. Per aquest estudi, els contactes de mesura de voltatge i injecció de corrent s'han preparat pintant la superfície amb pintura de plata comercial Dupont. Seguidament se li fa un tractament tèrmic per tal d'eliminar el residu orgànic de la pintura, i en arribar a prop de la temperatura de fusió de la plata (uns 5° C per sota) es sinteritza la capa de plata i facilita la difusió de plata a través de les microesquerdes del superconductor, cosa que augmenta l'adherència de la capa de plata. Les dimensions d'una barra superconductora estàndard per realitzar mesures de potència són d'una longitud entre 25 i 35 mm, un diàmetre d'aproximadament 6 mm i la longitud dels contactes és d'aproximadament

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

d'entre 2 i 4 mm cadascun.

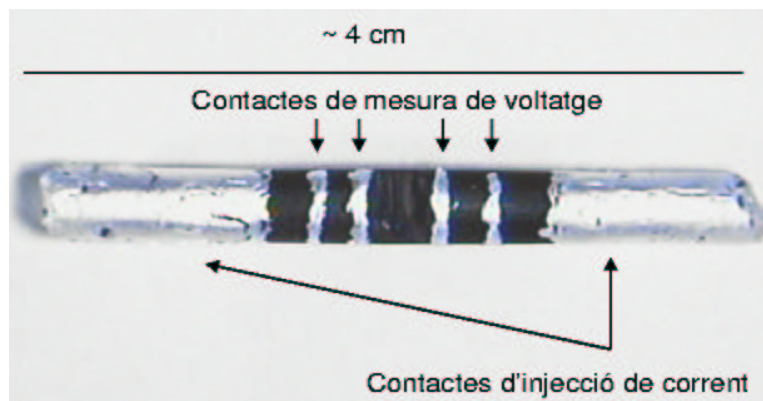
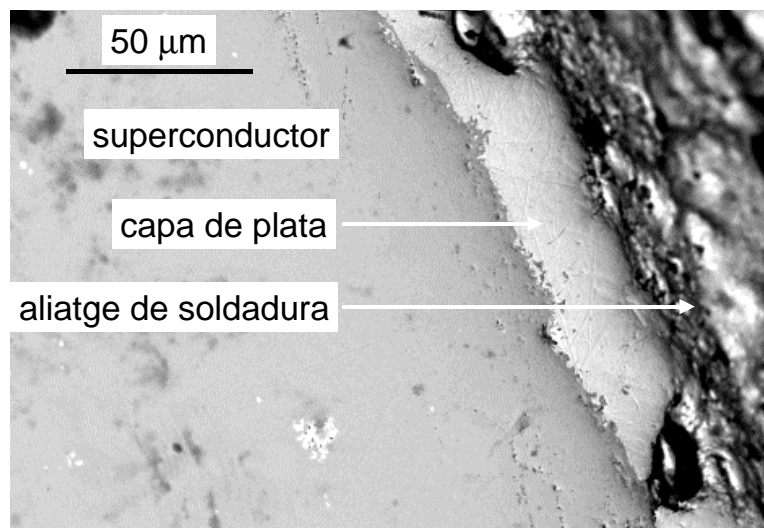


Figura 3.8: Fotografia d'una mostra superconductora amb els contactes elèctrics i de mesura de voltatge.

En la Figura 3.9 es pot veure una fotografia de microscopia electrònica d'escombrat d'una Secció transversal de la superfície del contacte elèctric d'una mostra després d'efectuar un polit amb discos abrasius de diamant. La superfície de contacte és bastant abrupte i neta, tot i que es poden veure alguns defectes en aquesta degut a que la plata s'esquerda durant el procés de sinterització de la capa que té lloc durant el tractament tèrmic.



[h!]

Figura 3.9: Foto de microscopia electrònica de la superfície de contacte entre el superconductor i la plata.

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

---

### 3.2.2 El portamostres

Un cop finalitzat el procés per preparar els contactes elèctrics i successius tractaments tèrmics que es veuran posteriorment, cal preparar la mostra per les mesures de potència. En la gràfica 3.10 es pot veure el disseny de portamostres que s'utilitza per fer les mesures. Les mostres superconductores ceràmiques són força fràgils, cal doncs que aquesta quedi ben fixada per tal que no es trenqui durant la manipulació, o degut als esforços electromagnètics durant la mesura. A més a més, s'ha d'aconseguir que tot el conjunt de contactes elèctrics, trenes i xapes de coure, tinguin una resistència el menor possible ja que la majoria de fonts amb que es treballa són fonts de voltatge.

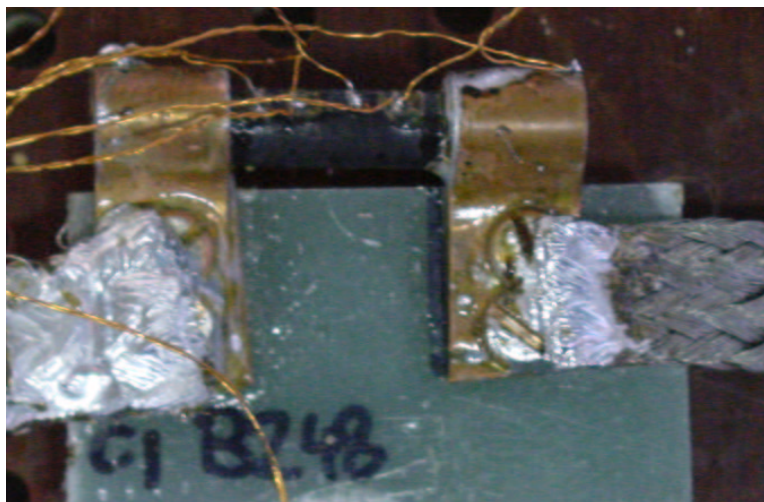


Figura 3.10: Portamostres per la mesura amb corrents grans.

Les peces de coure, que fan de pont entre les trenes d'injecció de coure i el superconductor, van collades sobre el suport de fibra de vidre que dóna estabilitat mecànica al sistema. En contacte mecànic o soldades hi ha les trenes de coure per fer la injecció de corrent. Les peces de coure estan dissenyades per a de maximitzar la longitud de transferència de corrent entre el coure i el superconductor.

Quan s'injecta corrent al superconductor de forma longitudinal a la mostra com es veu a la Figura 3.11, el contacte deixa de *treballar* a uns pocs mil·límetres

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

des del punt d'injecció de corrent [58,59]. La caiguda de tensió al contacte entre el metall i el superconductor es pot escriure com,

$$V(X) = V_0 \exp(-x/a) \quad (3.4)$$

on  $a$  és la longitud de transferència. L'expressió analítica per la dependència espacial del voltatge s'obté fent dues hipòtesis: per qualsevol corrent les línies equipotencials són perpendiculars a la mostra i que la resistència superficial  $r_s$  entre la mostra superconductora i l'aliatge que s'utilitza per soldar és constant. Aquesta última hipòtesi consisteix bàsicament a considerar la superfície de contacte entre aquests dos uniforme, a nivell macroscòpic, tot i que com s'ha pogut apreciar a la Figura 3.9 no és ben bé cert. La caiguda de tensió al contacte es pot escriure com,

$$\begin{aligned} V(x) &= \frac{r_s \cdot I_0}{2wa} \exp(-x/a) \\ i \\ I(x) &= I_0 \exp(-x/a) \end{aligned} \quad (3.5)$$

on

$$a^2 = \frac{r_s t}{2\rho}$$

on  $I_0$  és el corrent per  $x = 0$ ,  $w$  és el gruix del contacte i  $\rho$  la resistivitat del material utilitzat per fer el contacte. En el cas de les nostres mostres, el valor de la longitud de transferència ( $a$ ) si s'injecta el corrent de forma longitudinal és de l'ordre d'aproximadament  $3.3\text{mm}$  en el millor dels casos, suposant la  $r_s$  més gran i la  $\rho$  del coure, sense la de l'aliatge de soldadura que és major, com si el coure estès directament en contacte amb el superconductor. Aquest càlcul s'ha fet considerant els següents valors: la  $r_s \simeq 0.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ , la xapa de coure té un gruix de  $0.11\text{cm}$ , i el coure a  $77\text{K}$  té una  $\rho \simeq 0.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Per tant en una injecció longitudinal la longitud de transferència per les mostres és petita i a més a més la injecció té un perfil exponencial decreixent.

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

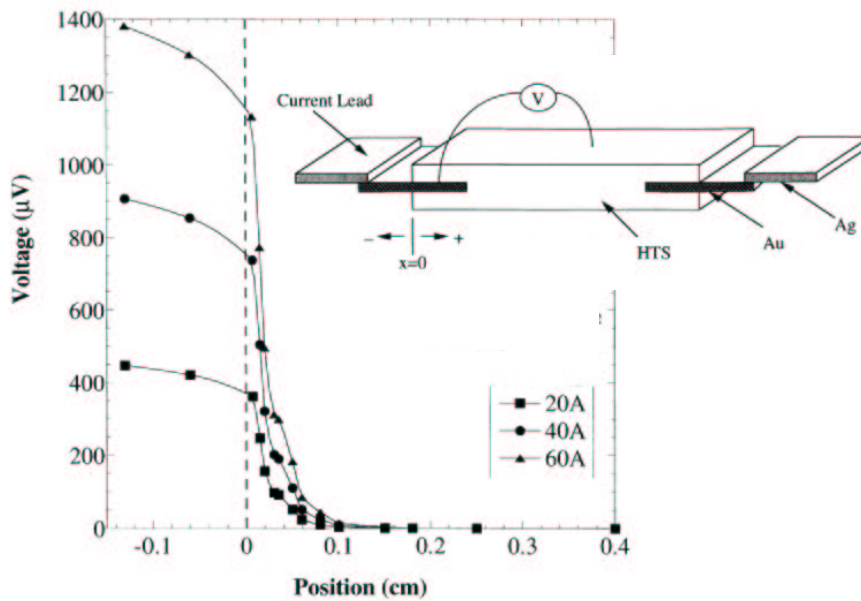


Figura 3.11: Esquema de la configuració d'injecció de corrent longitudinal, també es presenta les corbes de caiguda de tensió al llarg de la longitud del contacte per diferents intensitats [58].

En canvi, quan es treballa amb una injecció de corrent radial, com es veu a la Figura 3.12, l'entrada del corrent al superconductor aprofita tota la longitud del contacte elèctric forçant que el corrent es distribueixi homogèniament en tota la seva longitud.

Tot i això, la distribució del corrent no és homogènia en el superconductor, existeixen zones en les quals la densitat de corrent és més gran que a les altres. En la gràfica 3.13 es pot veure una simulació d'elements finits realitzada en col·laboració amb el Centro de Experimentación de Obras Públicas associat al projecte **BYFAULT** [60]. La simulació que ha estat realitzada amb el programa Quickfield [61] mostra quin és la distribució de la densitat de corrent en la zona d'injecció del corrent quan la intensitat és de l'ordre de 3000 A. Tal com es pot apreciar, la densitat de corrent és més gran a la zona del final del contacte, però tota la longitud del contacte es aprofitada per injectar corrent.

La barra superconductora es solda a les peces de coure mitjançant un aliatge 62 % Sn + 36 % Pb + 2 % Ag (SnPbAg) comercial de la casa Radiel. El procés de



### Injecció radial del corrent

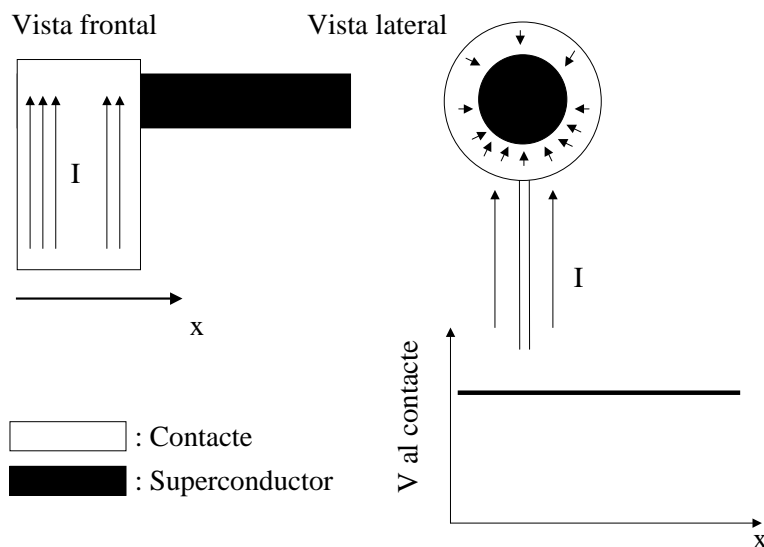


Figura 3.12: Configuració d'injecció de corrent radial i gràfica de la caiguda de tensió al llarg de la longitud del contacte.

### Secció del contacte d'injecció de corrent

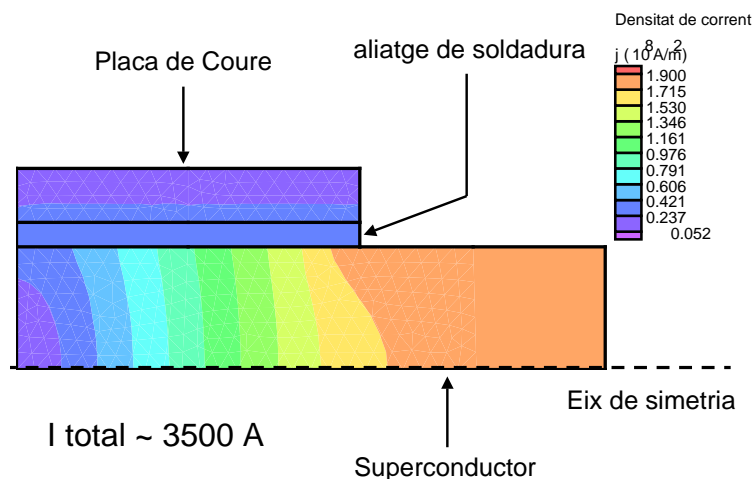


Figura 3.13: Simulació de la distribució de densitat de corrent a la zona del contacte [60].

La soldadura de la barra es realitza amb un soldador elèctric. És molt important no arribar a temperatures per sobre de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  degut que es pot arribar a

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

---

deteriorar la mostra. Això es pot veure a la Figura 3.14 on es pot veure la transició superconductora d'una mostra i aquesta mateixa mostra després de ser escalfada a  $\simeq 400\text{ }^\circ\text{C}$  a l'aire durant 5 minuts.

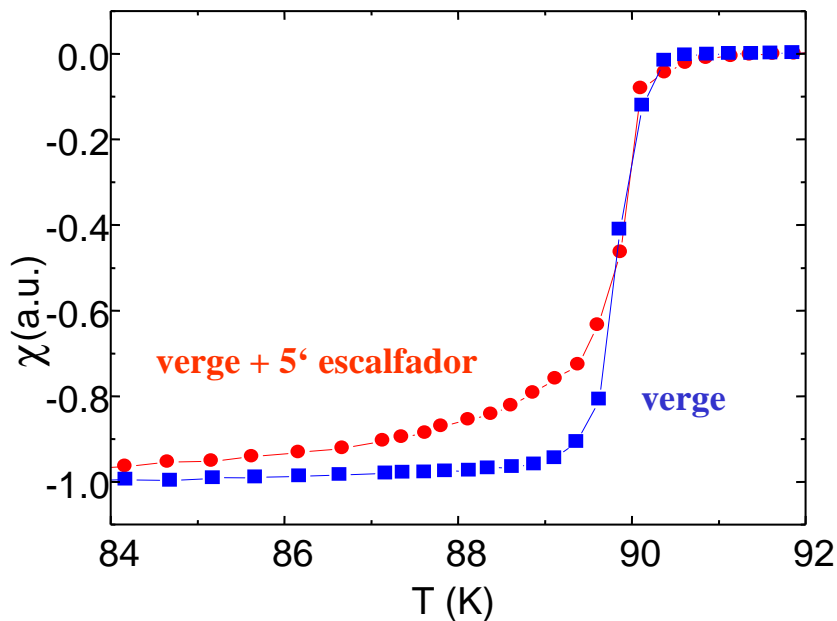


Figura 3.14: Mesura de  $\chi(T)$  per estudiar la desoxigenació en realitzar la soldadura a alta temperatura. La corba ■ correspon a la mostra òptimament oxigenada, la corba amb ● correspon a la mateixa mostra després de ser escalfada durant 5 minuts a  $\simeq 400\text{ }^\circ\text{C}$ .

A la Figura 3.8 es veuen els contactes de mesura de voltatge que es pinten sobre la mostra superconductora amb pintura de plata fabricada per l'empresa Dupont. Sobre aquests contactes es solden fils de coure amb el mateix aliatge de soldadura de SnPbAg utilitzant un soldador elèctric. Els fils de coure van trenats entre ells per evitar generar soroll de tipus inductiu quan es realitzen mesures en corrent AC o polsades. A més a més, dins de cada soldadura d'injecció de corrent, tocant el superconductor, es posen contactes de mesura de voltatge a fi i efecte de poder mesurar la resistència de contacte.

### 3.2.3 Mesures en corrent contínua

#### Mesures de resistència de contacte

Definim la resistència de contacte ( $R_c$ ) com la resistència que hi ha entre el superconductor, la capa de plata que s'ha preparat a sobre la superfície d'aquest i l'aliatge de soldadura.  $R_c$  és un paràmetre fonamental en aquest tipus de mesures de potència. Degut que els valors de corrent són grans (fins a 3500 A AC) la dissipació per efecte Joule als contactes fa que el superconductor s'arribi a escalfar, i per tant, el valor de  $J_C$  mesurat vingui condicionat per l'escalfament al contacte.

El dispositiu experimental per mesurar la resistència de contacte (Figura 3.15) consisteix en una font de corrent HP6031A (0-20V,0-120A), un nanovoltímetre Keithley 181, un PC que controla els aparells, i un recipient on submergir la mostra en nitrogen líquid per fer les mesures a 77 K.

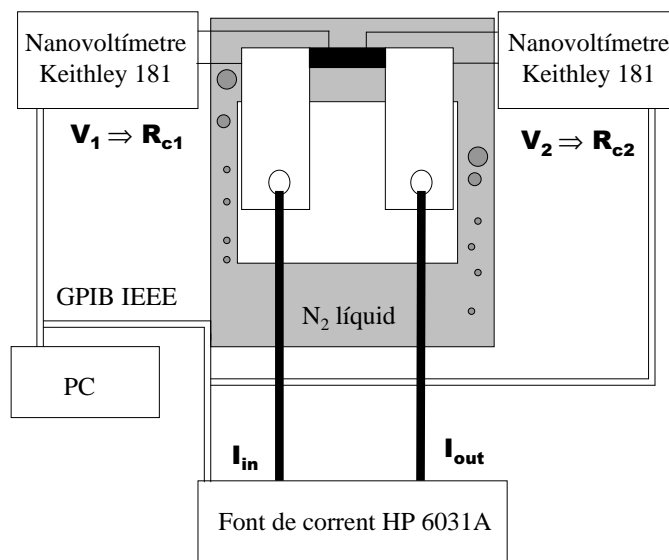


Figura 3.15: Sistema de mesura de resistència de contacte.

La mesura de  $R_c$  consisteix en una mesura de tres puntes en la qual s'injecta el corrent pels contactes d'entrada de corrent, i es recull la caiguda de tensió entre el contacte de voltatge que hi ha a l'injecció de corrent i un contacte intermig

### 3.2 Mesures de potència elèctrica

en el superconductor. Donat que la mostra es troba en l'estat superconductor només hi ha caiguda de tensió als contactes entre l'aliatge de soldadura i la interfase del superconductor - capa de plata.

A la gràfica 3.16 es pot veure la corba  $V(I)$  que correspon a la mesura de  $R_c$  en una de les mostres superconductora. El valor de  $R_c$  correspon al pendent d'aquesta línia.

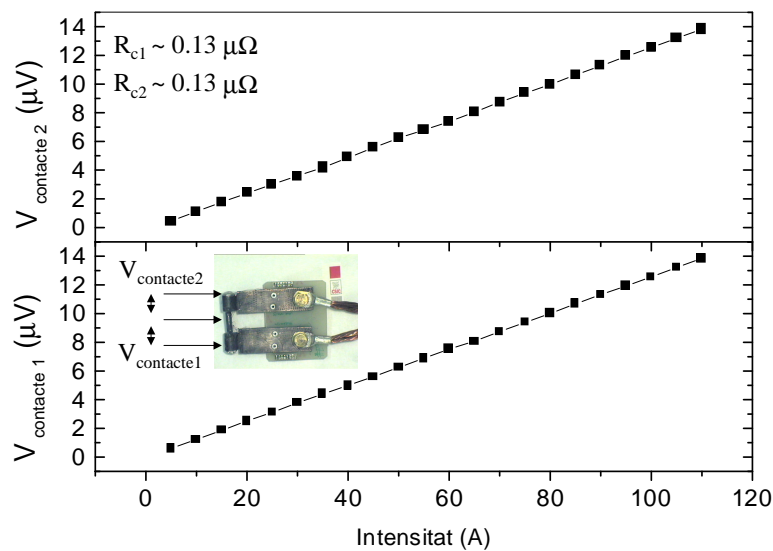


Figura 3.16: Mesura típica de resistència de contacte per una de les mostres d'aquest estudi.

Tal com s'ha vist abans, en el cas d'injecció radial, tota la longitud del contacte es aprofitada per l'entrada de corrent. Així hom espera que augmentant la longitud del contacte d'injecció de corrent la  $R_c$  disminueixi. Des del punt de vista pràctic, tenint en compte que els forns no són perfectament homogenis en temperatura, sinó que la homogeneïtat en temperatura dels forn utilitzats es redueix conforme ens allunyem del seu centre, apareixen defectes de sinteritzat quan la capa de plata creix en superfície, i per tant, la  $R_c$  no té una única dependència amb la longitud del contacte. Així, hem optat per prendre una longitud de contacte d'entre 2 i 4 mm de longitud obtenint valors de  $R_c \simeq 0.1 - 0.3 \mu\Omega$ . La resistència específica, és a dir, la resistència per unitat de superfície del contacte és de l'ordre de  $R_{\square} \simeq 0.14 - 0.34 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ . A la

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

Figura 3.17 es pot veure un histograma que mostra les  $R_c$  obtingudes durant la realització d'aquest treball. La fletxa indica l'evolució de la  $R_c$  durant el procés d'optimització del tractament i la realització dels contacte arribant a assolir els valors promig abans esmentats.

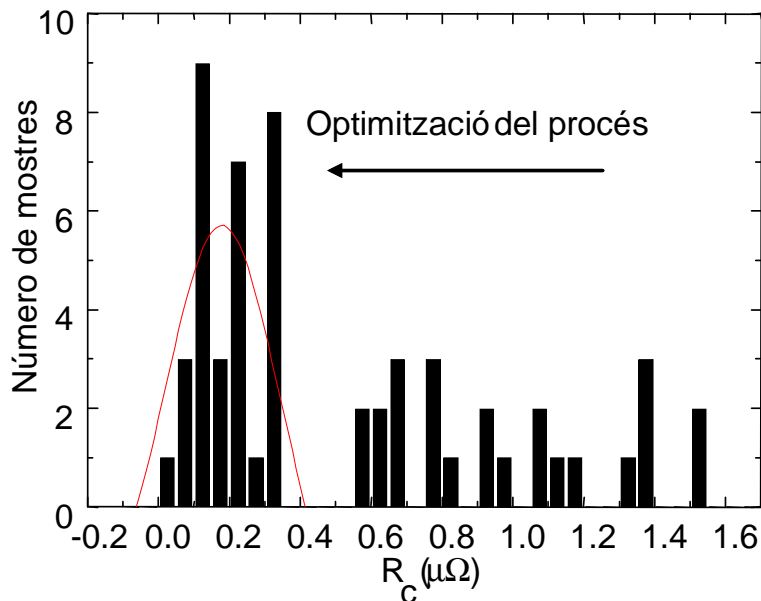


Figura 3.17: Histograma que mostra els valors de  $R_c$  obtinguts en aquest treball. La fletxa indica l'evolució de la  $R_c$  amb l'optimització del procés.

#### Mesures de transició electrotèrmica amb corrent DC

Aquestes mesures han estat realitzades en col·laboració amb el laboratori Centro de Experimentación de Obras Públicas pertanyent al Ministerio de Fomento, i associat al projecte en el que s'emmarca aquest treball.

El dispositiu experimental d'aquestes mesures és força similar a les mesures de resistència de contacte (Figura 3.15): consta de dues fonts de corrent Sorensen de 400 A cadascuna connectades en paral·lel mitjançant el mòdul de connexió Sorensen i d'un o varis multímetres Keythley per mesurar la caiguda de tensió a diferents punts de la mostra superconductora. Les mesures les realitzem submergint la mostra en nitrogen líquid. En aquest tipus de mesura cal prendre una precaució addicional: en el cas anterior de la mesura de  $R_c$

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

---

no es fa transitar la mostra superconductora, però en aquest cas sí. Cal tallar el corrent quan es superi un cert nivell de voltatge, per tal de no destruir la mostra. A aquesta protecció per excés de voltatge se l'anomena *Overvoltage Protection* (OVP) i es connecta als extrems de la mostra.

### Mesura de la densitat de corrent crític en funció del camp

Aquesta experiència té l'objectiu de conèixer  $J_C$  mesurat amb transport eliminant-ne la contribució de l'escalfament dels contactes d'una mostra superconductora. Aquesta densitat de corrent crític ens marcarà el límit superior de corrent de quench de les mostres en cas que la transició no tingui lloc per escalfament dels contactes.

Aquestes mesures les hem realitzat al laboratori del CNRS MATFORMAG a Grenoble, en el marc de la col·laboració en el projecte al qual està adscrit aquest treball.

Les mesures realitzades són força similars a les anteriors en DC. Es disposa d'una font de corrent DC Sorensen (0-130 A), i un multímetre Keithley per la mesura de voltatge. El camp magnètic es genera amb una bobina superconductora de 9 T, Oxford Instruments, instal·lada en un criostat amb un forat a temperatura ambient. El camp magnètic s'aplica perpendicular al corrent. També hi ha la possibilitat de fer la mesura variant l'angle entre la mostra i el camp, mantenint la força de Lorentz constant, per estudiar l'efecte de l'orientació del camp en la densitat de corrent crític de la mostra. Per les mesures de corrent crític es disposa d'un circuit de protecció connectat a la mostra, basat en la detecció de la transició. Aquest circuit actua sobre la font de corrent en detectar un senyal de  $10 \mu V$ . En ser més ràpid en la detecció del voltatge que la pròpia protecció de la font protegeix les mostres més eficientment que la detecció de la font [62].

Al efectuar les mesures de  $R_c$  s'ha vist que amb un corrent de l'ordre de 120A no n'hi ha prou per fer transitar mostres òptimament oxigenades i sense

## Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

---

dopar. Cal reduir el corrent crític de la mostra, per això disminuïm la secció del centre de la mostra, des de  $\simeq 0.28\text{cm}^2$  fins a  $\simeq 0.8 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$  amb una broca de diamant. Destaquem que al reduir la secció al centre de la mostra i provocar la transició en aquesta zona, la mesura de  $J_C$  no es veu afectada per l'escalfament que té lloc als contactes elèctrics, tot i que aquest és menor degut a que treballem amb un corrent més petit.

### 3.2.4 Mesures en corrent alterna

El sistema de mesura per realitzar tests amb corrent AC és força similar a la configuració del prototip del limitador híbrid [50, 51]. El sistema de mesura (Figura 3.18) consisteix en un transformador de 800 voltes amb nucli de ferro, amb el secundari ( $N \leq 4$  voltes) curtcircuitat per una mostra superconductora. A la entrada del transformador (debanat primari) connectem un autotransformador de sortida variable de la casa Varilec. L'autotransformador va connectat a la xarxa elèctrica en el seu primari, i la sortida és regulable, per tant, permet seleccionar el voltatge de sortida que es vol al debanat primari (0 - 220 V rms, 0 - 15 A rms).

Tal com s'ha vist a la secció 2.4.3 es poden distingir dos tipus de comportaments: quan el superconductor no ha transitat i quan el superconductor ho ha fet. En el primer cas, el transformador treballa en règim de curtcircuit. El segon, quan la mostra ha transitat, fa créixer molt la resistència del secundari, el transformador treballa *gairebé* en règim de circuit obert.

En el primer cas, la resistència del secundari és molt petita  $\simeq N^2 \cdot 10^{-6} \Omega$ , només contribueix la resistència de les trenes de coure i els contactes, per tant, el corrent circularà majoritàriament per la branca corresponent al circuit secundari (Figura 2.14).

La impedància del limitador és petita (Figura 3.19), i per tant, el corrent que circula pel debanat primari és gran.

Un cop es produeix la transició en la mostra superconductora, la resistència

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

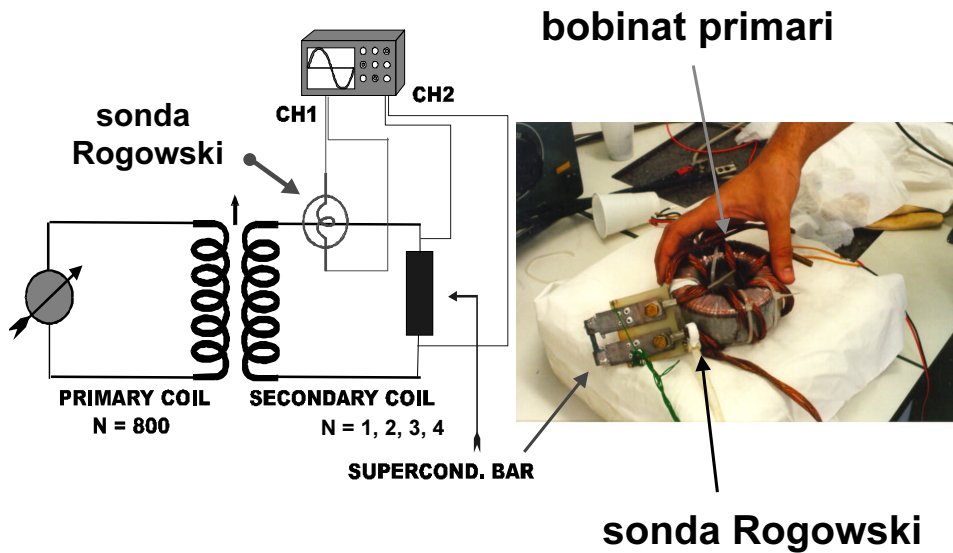


Figura 3.18: Fotografia i esquema del sistema de mesura basat en el limitador de corrent híbrid.

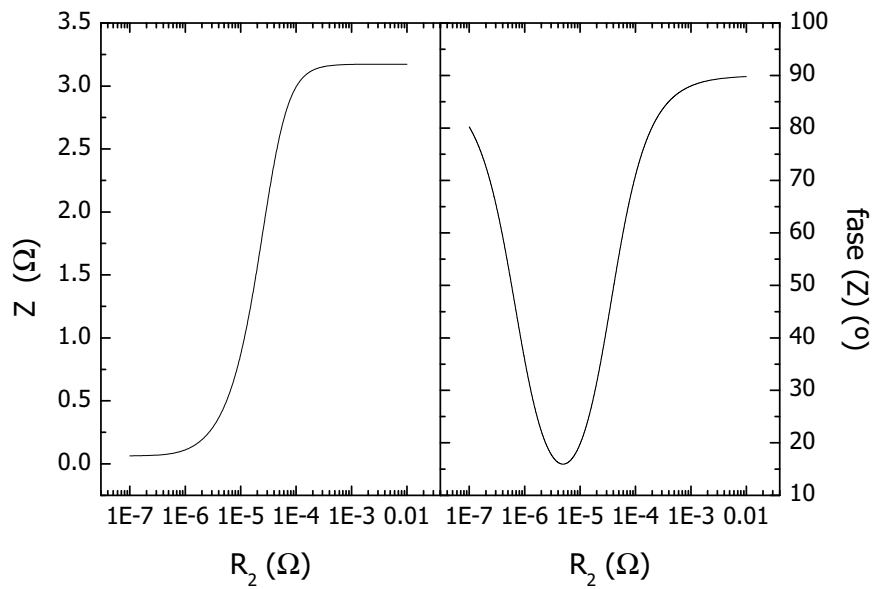


Figura 3.19: Evolució de la impedància del limitador en funció de la resistència del secundari.



### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

---

del secundari augmenta en ordres de magnitud respecte a l'estat nominal  $\simeq N^2 \cdot 10^{-3} \Omega$ . El limitador treballa gairebé en condicions de transformador en circuit obert, per tant, el corrent circula en la seva majoria per la branca de la inductància de magnetització (Figura 2.14). La impedància del limitador creix molt (Figura 3.19), el corrent que circula pel devant primari es veu limitat, i conseqüentment, també el que circula pel superconductor. Un cop s'ha produït el quench no es puja més el voltatge que s'aplica al primari, sinó que es baixa per evitar la degradació de la mostra.

Així anàlogament al disseny del limitador híbrid de corrent en què aquest muntatge està basat, el sistema de mesura protegeix la mostra un cop s'ha produït la transició gràcies d'una banda a la limitació del corrent un cop es produeix transició, i d'altra banda, a què la inductància de magnetització absorbeix la majoria d'energia injectada després del transitori de l'estat nominal a l'estat de limitació. Tal com succeeix al limitador de corrent híbrid, existeix un interval de  $R_2$  transitori durant el qual el sistema es comporta resistivament, com es pot veure a la Figura 3.19. També en aquest cas el transitori és petit, de l'ordre de 1 ms; aleshores, l'energia subministrada al superconductor durant aquest període serà petita.

A priori sembla que les condicions de treball ideals són amb poques voltes ( $N_{\text{secundari}} \rightarrow 1$ ). Això ha de permetre arribar a corrents grans, i un cop la mostra hagi transitat ha de suportar voltatges inferiors al voltatge de ruptura de la mostra. Malauradament, quan s'utilitza poques voltes, les fuites en el secundari creixen molt i s'afegeix aquesta impedància (Figura 2.14) a la impedància del limitador. El corrent màxim que pot arribar al sistema, proporcional al màxim del variac pot no ser suficient per fer transitar la mostra, sobretot tenint en compte que aquest corrent arriba a ser de l'ordre de 3000 A. En definitiva, cal trobar l'equilibri entre el número de voltes per arribar a un corrent màxim prou gran, i fer suportar un voltatge inferior al voltatge de ruptura a la mostra un cop ha transitat.

Per tal de mesurar el corrent que circula pel secundari s'utilitza una sonda

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

---

Rogowski, i no una resistència shunt com generalment s'utilitza per mesurar corrents alts, per tal de no afegir resistència al secundari del transformador. La sonda Rogowski és una bobina toroïdal sense nucli magnètic que envolta el cable on es vol mesurar el corrent, Figura 3.20. El corrent que circula pel fil crea un flux magnètic que és detectat per la bobina, segons la llei d'Ampêr,

$$\oint_C B \cdot dl = \mu_0 \cdot I \quad (3.6)$$

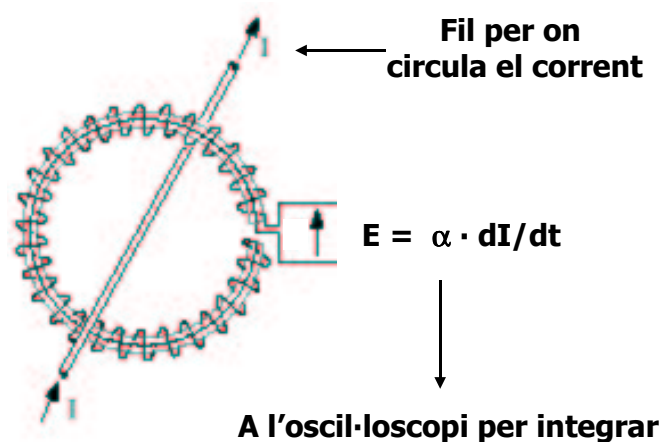


Figura 3.20: Esquema de la sonda Rogowski.

Donat que aquesta integral és vàlida per tot camí que encercla la font del flux magnètic, no cal posar la sonda en una configuració especial. Només cal que tanqui les línies de flux. Aquest flux captat per la bobina provoca una diferència de potencial en els extrems de la sonda,

$$E = \alpha \cdot \frac{dI}{dt} ; \alpha \text{ és el factor de calibració de la bobina} \quad (3.7)$$

Així doncs, amb la sonda Rogowski mesurem la derivada temporal de la intensitat que circula pel fil que aquesta envolta. Només cal recollir el senyal d'aquesta amb un oscil·loscopi i integrar-lo per obtenir la corba d'intensitat.

Existeixen sondes Rogowski comercials, però aquestes no suporten temperatures criogèniques, per tant, hem fabricat una sonda Rogowski bobinant fil de coure sobre un suport de plàstic circular. El número de voltes de la sonda és

## Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

$\simeq 1000$ , i la seva resistència a temperatura ambient és d'aproximadament  $45 \Omega$ . La calibració de la sonda Rogowski s'ha realitzat mesurant el corrent que circula per un fil amb aquesta i amb una pinça amperimètrica. A la Figura 3.21 es pot observar la linealitat d'aquest sensor fins a corrent de l'ordre de  $1000 \text{ A}$ .

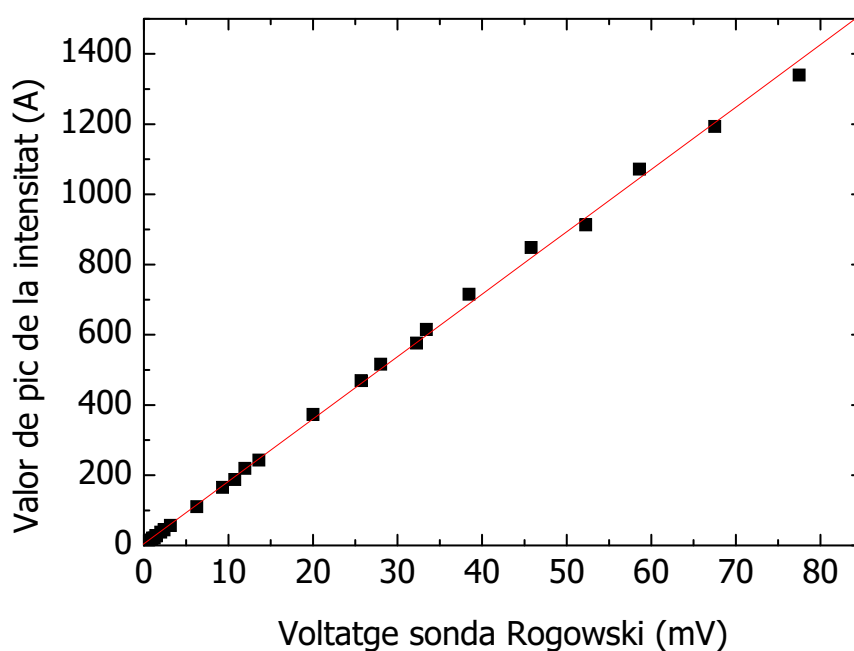


Figura 3.21: Recta de calibració de la sonda Rogowski.

El senyal de la sonda Rogowski i del superconductor es capturen amb un oscil·loscopi digital Le Croy 9410 o un Tektronik TDS3014 (Figura 3.18). Del superconductor mesurem la caiguda de tensió als contactes d'injecció de corrent i la caiguda de tensió al centre de la mostra.

### 3.2.5 Mesures polsades

L'equip experimental per realitzar curtcircuits, que es pot veure esquematitzat a la Figura 3.22, és similar que en el cas de corrent AC en continu amb un sistema de selecció de polsos. El sistema de selecció de polsos consisteix en dos tiristors connectats en antiparal·lel de manera que es poden realitzar curtcircuits amb el semiperíode positiu i/o negatiu del cicle de  $50 \text{ Hz}$ . A més a més, el sistema incorpora una resistència de càrrega en paral·lel amb els tiris-

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

tors i un contactor en sèrie amb aquests dos. Aquesta part del sistema serveix per poder realitzar varis cicles de règim nominal abans o després de realitzar els curtcircuïts. La commutació dels tiristors està controlada per un circuit de detecció de pas per zero del voltatge i el port paral·lel d'un PC. El contactor està controlat per un relé accionat mitjançant el port paral·lel del mateix PC. En aquest cas el corrent que circula per la mostra superconductora es mesura amb una resistència shunt situada al secundari del transformador.

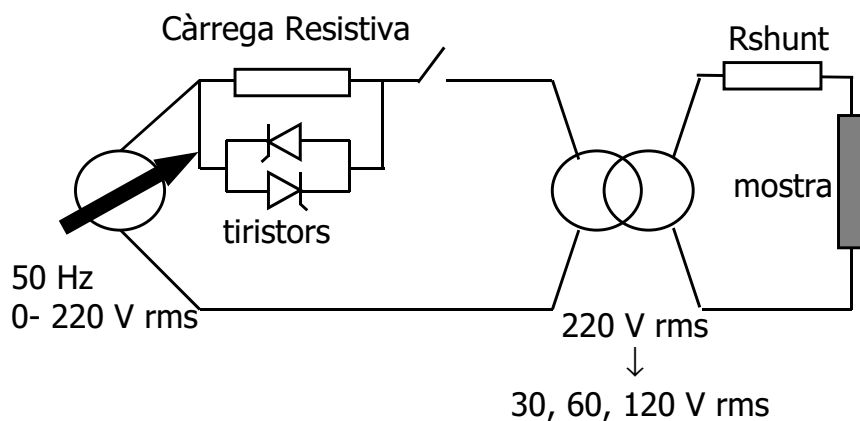


Figura 3.22: Sistema de generació de curtcircuïts de 50 Hz del Centre de Recherche sur les Très Basses Tempèratures del CNRS de Grenoble.

Les mesures realitzades amb aquest equip experimental s'han realitzat al laboratori Centre de Recherche sur les Très Basses Tempèratures del CNRS a Grenoble.

### 3.2.6 Mesures en criostat pressuritzat a $T > 77$ K

El nitrogen líquid a pressió atmosfèrica té el seu punt d'ebullició al voltant de 77 K, i per tant, en contacte amb nitrogen líquid a 1 bar només es pot mesurar a aquesta temperatura. Més endavant veurem que ens interessarà variar la temperatura d'ebullició del nitrogen líquid per poder variar la temperatura de la mesura. En particular ens interessarà treballar a temperatures superiors a 77 K. Per això podem aprofitar que el punt d'ebullició del nitrogen líquid a una pressió d'aproximadament de 5 bar és vora la  $T_c$  màxima del Y123  $\simeq 92$  K

### Capítol 3. Tècniques de caracterització elèctrica i magnètica

(veure la Figura 3.23). Així només aplicant pressions de fins a 5 bar es podrà arribar fins a temperatures a prop de  $T_c$ .

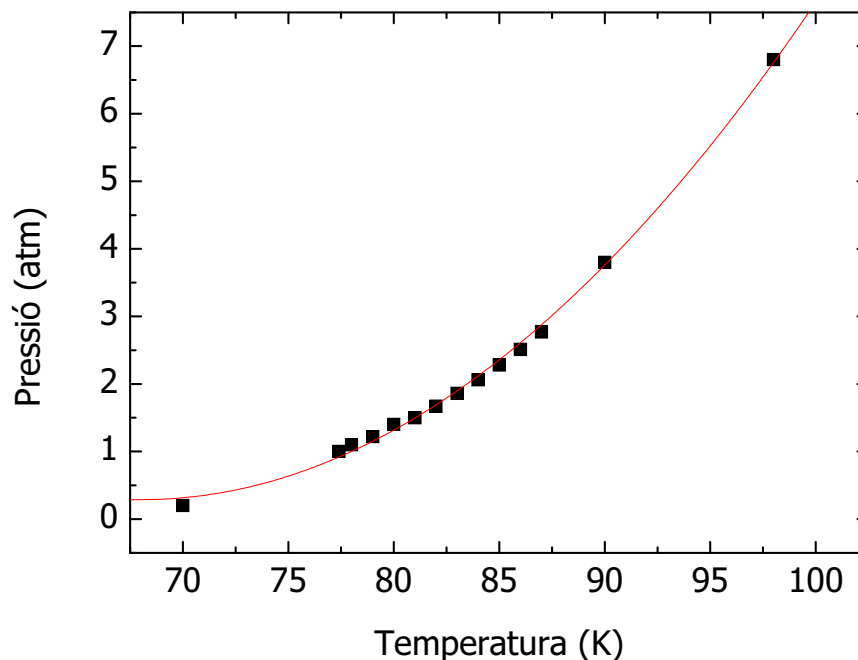


Figura 3.23: Temperatura d'ebullició del nitrogen líquid en funció de la pressió.

El sistema de mesura utilitzat és al laboratori Centre de Recherche sur les Très Basses Temperatures del CNRS de Grenoble; consisteix en un criostat d'acer inoxidable amb control de pressió i una resistència calefactora a la zona inferior del criostat (Figura 3.24). Controlant la pressió situem el punt d'ebullició a la temperatura que es desitja, i si la temperatura és més baixa que la temperatura desitjada podem augmentar-la amb la resistència escalfadora. Varis sensors de temperatura es situen al voltant de la mostra per assegurar que no hi hagi gradients de temperatura i la mostra estigui ben termalitzada amb el bany.

## 3.2 Mesures de potència elèctrica

---

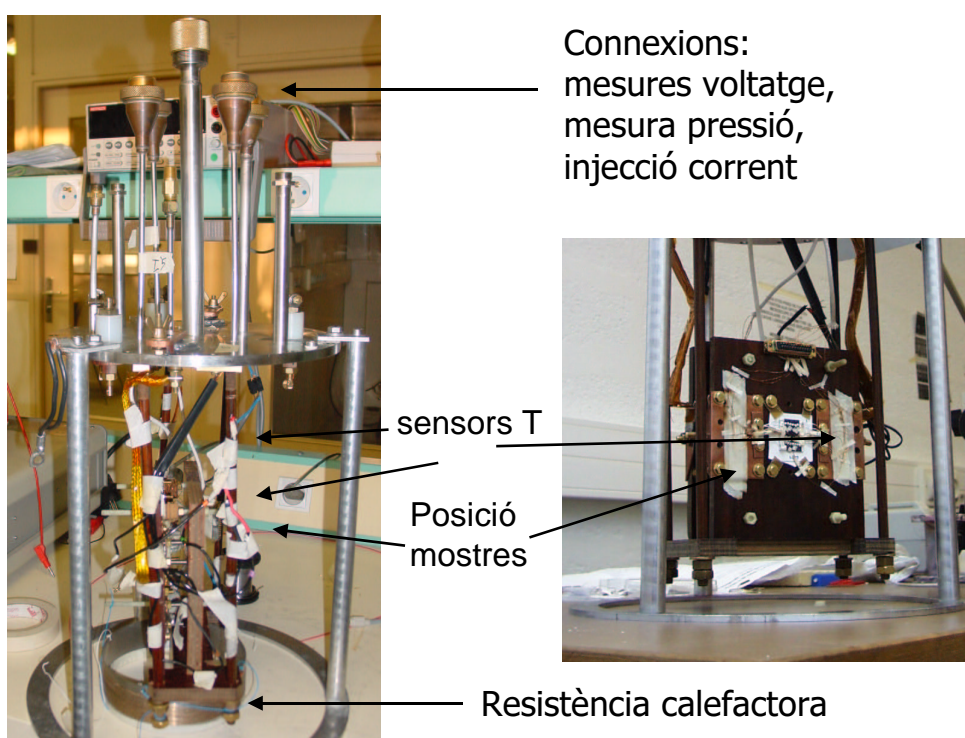


Figura 3.24: Portamostres del criostat utilitzat per mesurar a temperatures superiors a 77 K.



# Capítol 4

## Preparació, microestructura i propietats bàsiques

En aquest Capítol es veurà quin ha estat el procés per preparar les mostres texturades de YBCO utilitzades pels estudis posteriors. Es detallarà tots els processos seguits des de la preparació de la pols, incloent-hi una descripció de les diferents pols utilitzades, així com de tots els processos realitzats des de la conformació en verd del material fins a la seva texturació per fusió.

A banda del creixement del material, també es veurà quina és la microscòpi-  
acroestructura de les mostres obtingudes. Així com tots els tractaments tèrmics realitzats abans de la seva caracterització.

Finalment es veurà la caracterització de les seves propietats bàsiques superconductores ( $T_c$  i  $J_C$ ) i un estudi de la resistivitat normal relacionant-les amb la seva estructura cristal·logràfica. Aquest seguit de tècniques bàsiques han permès optimitzar les propietats del material abans de la posterior caracterització de les propietats de limitació del material.



### 4.1 Preparació dels materials de partida i conformació

El creixement de les ceràmiques monodomini de YBCO comença per la preparació de la pols superconductora abans de la conformació. Per créixer les mostres d'aquest estudi, i en funció de les necessitats de cada mostra, s'ha utilitzat vàries pols de partida.

#### Pols comercial (PC)

Aquesta pols s'ha utilitzat per créixer les mostres sense dopatge. La fase Y123 és fabricada per la indústria Solvay, mentre que la fase Y211 per Praxair. Les mescles de diferents pols que s'ha utilitzat han estat:

$$82 \% wt Y123 + 17 \% wt Y211 + 1 \% wt CeO_2$$

$$69 \% wt Y123 + 30 \% wt Y211 + 1 \% wt CeO_2$$

#### Pols reacció estat sòlid (PS)

Aquesta pols s'ha utilitzat per créixer mostres dopades amb ions metàl·lics. Com a l'anterior, la fase Y123 és fabricada per Solvay, i la Y211 per Praxair. La diferència amb l'anterior és que en aquest cas a la barreja de pols anterior se li afegeix un determinat contingut de dopant directament en la barreja:

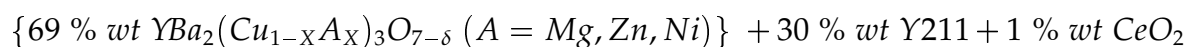
$$\{68 - x \% wt Y123 + 30 \% wt Y211 + 1 \% wt CeO_2\} + x \% wt MgO, ZnO \text{ o } NiO$$

#### Pols reacció estat líquid (PL)

Aquesta pols s'ha utilitzat també per créixer mostres dopades amb ions metàl·lics. La fase Y123 ha estat fabricada per Diopma i els dopants són afegits a priori i reaccionats mitjançant la síntesi de la fase Y123 amb el dopant incorporat. La fase Y211 utilitzada és fabricada per Praxair. La barreja es realitza:

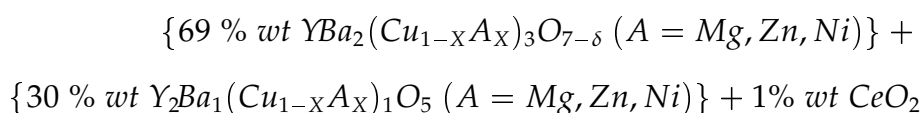
## 4.1 Preparació dels materials de partida i conformació

---



### Pols reacció sol - gel (PSG)

Aquesta pols s'ha utilitzat també per créixer mostres dopades. En aquest cas tant la fase Y123 com la fase Y211 són dopades. El dopant s'afegeix als materials mitjançant la seva síntesi per sol-gel per Diopma [63].



on els % són percentatges en pes respecte el pes total de la barreja. Les partícules de  $CeO_2$  actuen com a centres de nucleació per les partícules de fase Y211 que es creen durant la fusió peritèctica. En actuar com a punts de nucleació de les partícules de Y211 peritèctiques s'aconsegueix crear-ne moltes en comptes que les que hi ha afegides en la barreja creixin de tamany. En tenir un número més gran de centres d'ancoratge dels vòrtex de tamany menor es veu un increment en el corrent crític [55, 64–66]. Donat que la mida de les partícules de Y211 ha de ser el més petita possible cal que aquestes siguin d'un tamany petit abans de texturar. Això fa que un factor molt important en la barreja dels materials sigui la seva granulometria. Cal que el pols de partida tingui la mida de partícula el més petita possible abans de texturar el material. A més a més, una granulometria petita afavoreix la homogeneïtzació del material de partida que portarà a una millor distribució de les partícules de Y211 un cop texturada la mostra.

Un cop feta la barreja la pols es moltura i homogeneïtza en un molí de boles de zircònia durant aproximadament 8 hores. Així aconseguim reduir la mida de partícula fins  $\simeq 1\mu m$ . Aquest valor s'ha mesurat al Servei de Granulometria del ICMAB amb un aparell de dispersió de làser Coulter.

## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

La barreja es compactada amb una premsa isostàtica National Forge que pot arribar a pressions de 2000 bar. La pressió de treball es situa al voltant de 1200 bar ja que una excessiva pressió pot portar al trencament de la barra o a l'aparició d'esquerdes [67]. Amb aquest procés s'aconsegueix una densitat en verd de l'ordre del 70 % respecte al teòric de la barreja, aquest percentatge és força superior al que s'aconsegueix amb les tècniques de sinteritzat estàndard que és de l'ordre de 50 – 60 %. És molt important tenir una densitat alta de la mostra en verd, ja que la diferència respecte a la teòrica del material prové sobretot de la porositat del conformat, per tant, si es redueix aquesta abans de texturar la mostra després serà més petita. Tot i això, el gran avantatge d'utilitzar la premsa isostàtica és que tot el procés des de introduir la pols al contenidor fins a extreure la barra compactada dura aproximadament 30 minuts, mentre que si utilitzem un procés de sinteritzat dura de l'ordre de 12 hores.

Finalment es realitza un forat a la part superior de la mostra amb un taladre per fer passar el fil de platí en el que es fa un petit ganxo per penjar la mostra pel forn tipus Bridgman. Cal remarcar que si la pressió de treball durant el premsat isostàtic és massa gran no es pot realitzar aquesta operació sense trencar la barra.

### **4.2 Solidificació direccional pel mètode de Bridgman**

El mètode de Bridgman es basa en desplaçar una mostra conformada en forma de barra al llarg d'un gradient tèrmic que va des d'una temperatura superior a la  $T_p$  a una temperatura inferior. Així s'estableix una interfase sòlid - líquid que porta a un creixement al llarg de la direcció llarga de la barra. El creixement monodomini de la mostra s'estableix per la competició dels grans que nucleen al principi de la barra (zona polidomini). El gra de més velocitat acaba extingint als altres i creix fins al final de la barra (zona monodomini).

## 4.2 Solidificació direccional pel mètode de Bridgman

A la Figura 4.1 es pot veure un esquema i una fotografia d'un dels forns verticals tipus Bridgman que hem construït per aquest estudi. El forn utilitza una resistència de carbur de silici ja que permet superar els aproximament  $1100^{\circ}\text{C}$  de les resistències de fil de Kanthal i arribar a temperatures de l'ordre de  $1400^{\circ}\text{C}$ . La part superior i inferior del forn estan obertes a l'aire, per la part inferior es col·loca el termoparell de  $Pt / Pt - 10\% Rh$  per mesurar la temperatura. Per la part superior s'introdueix la mostra. La mostra es penja per un ganxo que serveix per desplaçar la mostra al llarg del forn. El moviment de la mostra es realitza amb un motor pas a pas que porta acoblat un reductor de manera que cada pas es tradueix en un salt de desplaçament d'aproximadament  $1\mu\text{m}$ . El motor es controla amb un xip commutador LN298 a partir dels bits extrets del port paral·lel d'un PC.

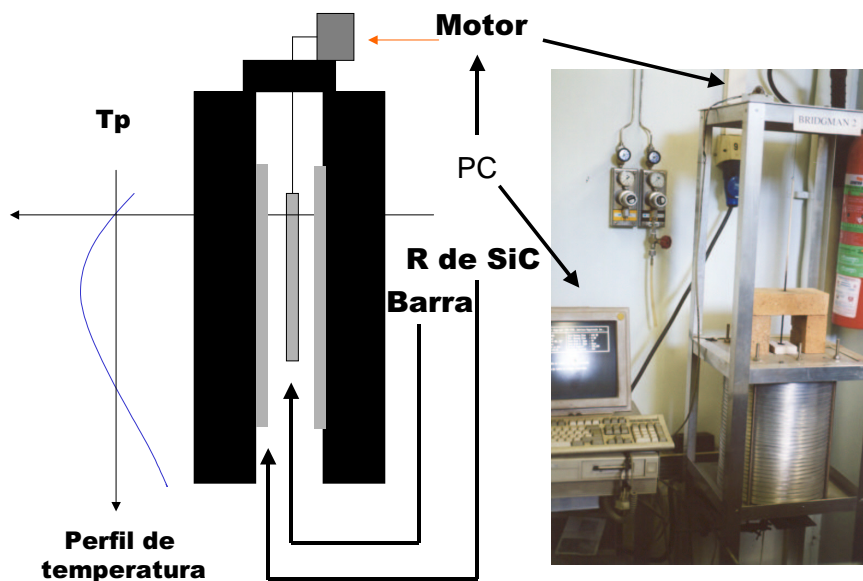


Figura 4.1: Esquema i fotografia del forn utilitzat per créixer les mostres amb el mètode de Bridgman.

A la Figura 4.2 es pot veure el perfil de temperatures del forn per una temperatura fixada al programador. La temperatura que fixem al programador és la que mesura el termoaparell en la zona del màxim de temperatura. A la Figura 4.2 es pot veure que hi ha una zona del forn que està per sota de  $T_p$  i una zona per sobre. La zona on té lloc la solidificació de la

## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

mostra té un gradient d'aproximadament  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ .

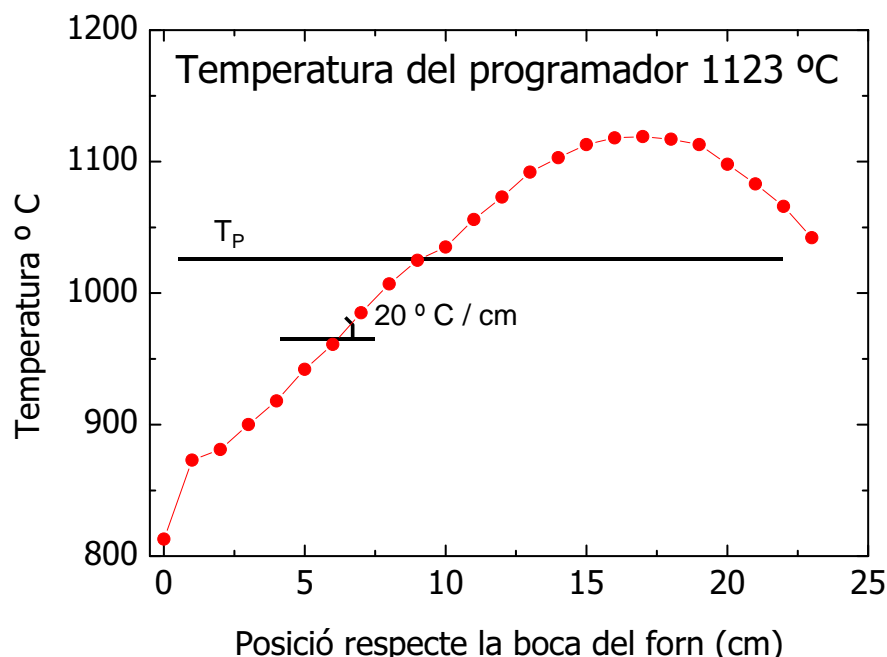


Figura 4.2: Perfil de temperatura real del forn.

La mostra es penja a una profunditat fixada des de la boca del forn. Cal que la temperatura de la zona on hi ha el petit ganxo sigui inferior al peritèctic del Y123 perquè sinó en estar en un estat líquid el fil de platí llisca i la mostra cau pel forat del forn. La resta de la barra està suspesa de la interfase entre la zona no fosa i la fosa i s'aguanta perquè la viscositat del semi-líquid és gran.

A la Figura 4.3 es pot veure una fotografia d'una barra texturada on hi ha marcades les tres zones que es poden distingir en les barres texturades, una primera on la barra no ha fos i és la que té el fil de platí; una segona zona de polinucleació d'entre 1 i 2 cm on hi ha una competició entre els diferents grans fins que un de velocitat de creixement més ràpid extingeix els altres; i finalment la zona monodomini d'uns 8 cm on el gra amb més velocitat de creixement arriba fins al final de la mostra sempre i quan no hi hagi hagut cap pertorbació. Al final de la barra hi ha aproximadament 0.5 cm on s'acumula el líquid no reaccionat si la reacció peritèctica no és completa

Els paràmetres que controlen el creixement de les barres texturades amb el

## 4.2 Solidificació direccional pel mètode de Bridgman

---

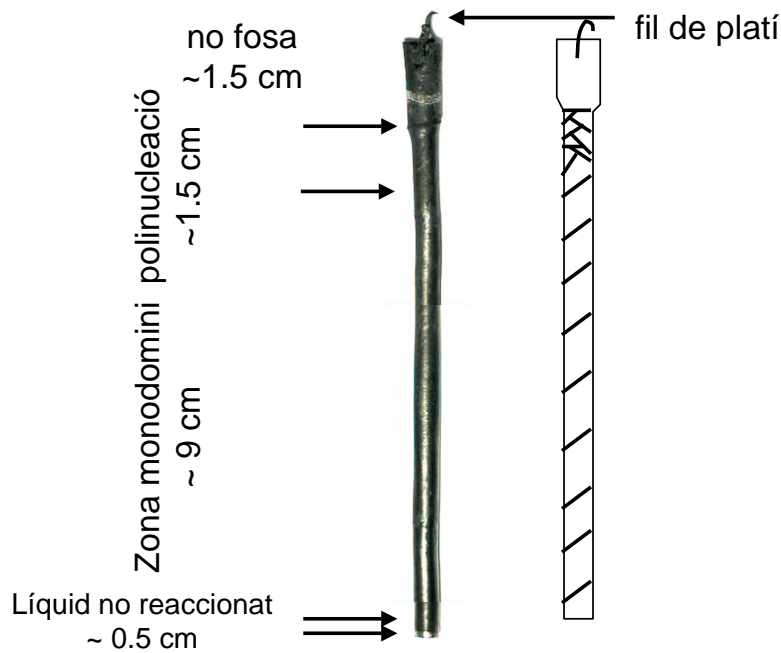


Figura 4.3: Fotografia d'una barra superconductora un cop texturada. També es pot veure un esquema d'aquesta mostra on les línies mostren l'orientació dels plans ab del material.

mètode de Bridgman són bàsicament el gradient del forn, la temperatura, la velocitat amb que es desplaça la barra i la seva composició.

Estudis anteriors realitzats al grup de Superconductivitat de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona van demostrar que la velocitat que maximitza els corrents crítics es situa al voltant de 1 mm/h, i que a partir d'aproximadament 3 mm/h no s'aconsegueix arribar a un creixement monodomini [68–71]. Fixant la velocitat de creixement a aproximadament 1 mm/h hem estudiat les temperatures òptimes de treball per cada composició.

La temperatura òptima de creixement és aquella que maximitza la longitud de la zona monodomini, i de fet també maximitzarà els corrents crítics de la mostra. La finestra de temperatura òptima de creixement és constant per cada composició sempre i quan es tracti de la mateixa pols amb la mateixa granulometria. En cas contrari, entre pols amb granulometries lleugerament diferents cal ajustar la temperatura aproximadament 2 o 3 °C. Per una

## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

composició i granulometria donades la finestra de temperatures on la mostra creix monodomini és d'aproximadament  $\pm 1^\circ \text{C}$ . Per sota d'aquesta finestra les mostres no són monodominis i per sobre la viscositat del líquid baixa fins al punt que la interfase entre la zona no fosa i la fosa no suporta el pes de la resta de la barra i cau.

La velocitat de creixement dels cristalls al llarg dels plans ab és més gran que no pas al llarg de l'eix c [72]. Per tant, hom espera que el gra que té una velocitat de creixement més gran és aquell que tingui la direcció de creixement al llarg dels plans ab. Malgrat això, quan s'utilitza el mètode de Bridgman, el gra que té més velocitat de creixement és aquell que té els plans ab a  $60^\circ$  respecte l'eix llarg de la barra, com es pot veure a l'esquema de la Figura 4.4. Probablement això es deu a la diferència de temperatures entre la superfície de la barra amb el seu centre durant el procés de texturació.

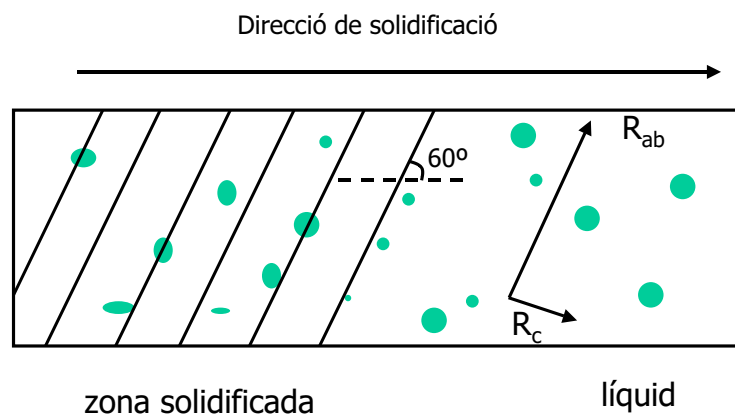


Figura 4.4: Esquema de la orientació dels plans ab en una barra texturada.

En aquest estudi hem optimitzat les temperatures de creixement per les mostres del 17 % Y211 i per les mostres del 30 % Y211 dopades o sense dopar per cadascun dels tres forn utilitzats. Cal remarcar que tot i que els forns tenen el mateix disseny, les petites diferències en la seva construcció fan que la temperatura de creixement s'hagi d'ajustar per cadascun per separat degut a la petita finestra de creixement òptim que disposem.

## 4.3 Microestructura de les mostres texturades

Les mostres obtingudes en aquest estudi presenten una àmplia gama de defectes i estructures donat el seu caràcter ceràmic, entre d'altres es pot citar [70,73–76]:

- subfronteres de gra
- partícules de la fase Y211
- porositat
- macro i microesquerdes
- bandes d'oxigenació
- plans de macla

Les fronteres de gra d'alt angle apareixen a la zona de polinucleació de les mostres. En aquesta zona es produeix una competició entre els diferents grans fins que el que té una velocitat de creixement més gran extingeix els altres. A la Figura 4.5 es pot observar una fotografia de microscòpia òptica amb llum polaritzada de la zona on comença la solidificació del material. Es veuen les fronteres de gra d'alt angle del començament de la zona de polinucleació del material. El contrast entre grans és més gran com més gran és la desorientació entre aquests.

La zona de polinucleació s'extingeix i dona lloc a la zona de monodomini. A la Figura 4.6 es pot veure una fotografia de la zona monodomini d'una de les barres superconductores. En la zona monodomini malgrat que no hi ha fronteres de gra d'alt angle es pot trobar fronteres de gra de baix angle. Aquestes fronteres tenen una desorientació petita  $< 2 - 3^\circ$  i no tenen els efectes perjudicials de les de gran angle [73,74,77]. En la fotografia es pot observar l'anomenada mosaïcitat, un contrast petit en forma poligonal dels



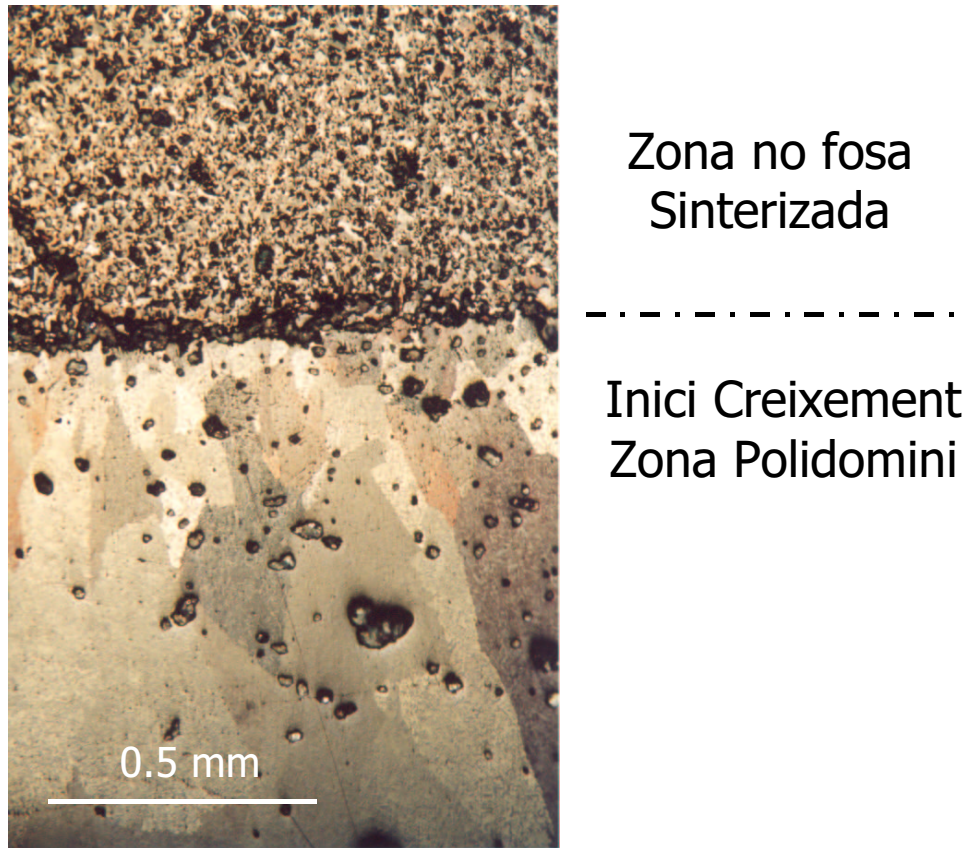


Figura 4.5: Fotografia de microscòpia òptica amb llum polaritzada de la zona de l'inici del creixement del material. A la part superior de la fotografia es pot veure la zona que no ha fos i només ha estat sinteritzada. Immediatament a sota comença la zona del material que sí que ha fos. En aquesta zona comença el creixement del material texturat i és la zona on s'estableix la competència entre els grans amb diferents orientacions, la zona de polinucleació del material. Els contrastos que veuen en aquesta regió entre els diferents grans es deuen a la diferent orientació dels grans del material.

diferents subgrans. Aquesta mosaïcitat prové de les inestabilitats durant les nucleacions dels nous cristalls al front de creixement cristal·lí [77,78].

El tamany i la distribució de les partícules de Y211 dintre de la matriu de Y123 és de vital importància sobre els corrents crítics de la mostra [55,66]. El corrent crític de la mostra és fortament dependent en la quantitat de partícules de Y211 i del seu tamany. Cal que aquestes siguin el més petites possible i

### 4.3 Microestructura de les mostres texturades

---

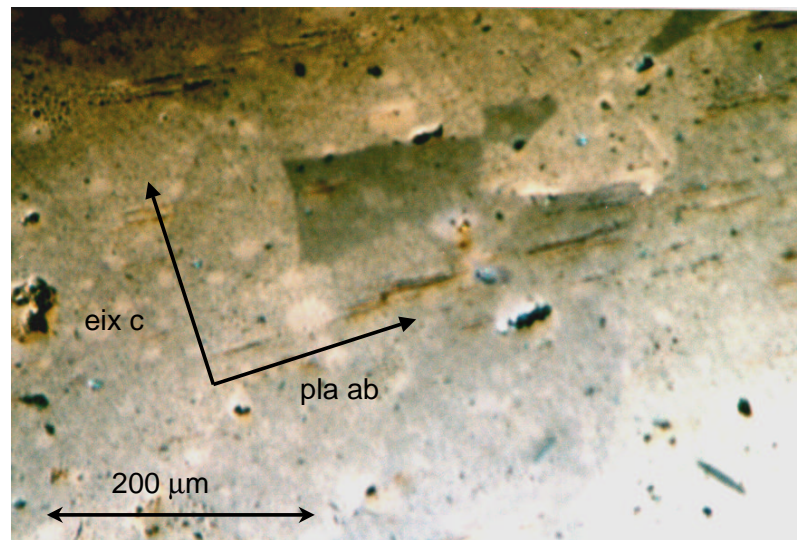


Figura 4.6: Fotografia de microscòpia òptica amb llum polaritzada de la zona monodomini d'una barra. El petit contrast en forma poligonal que es pot apreciar correspon a la mosaïcitat de la mostra.

que la seva distribució sigui el més homogènia possible. A la Figura 4.7 es pot veure una fotografia que mostra les partícules de Y211 en la matriu de Y123. La mida mitja dels precipitats de Y211 dintre de la matriu de Y123 ha estat mesurada mitjançant observacions amb SEM, i és de l'ordre de  $1\mu m$  [71].

La porositat en les mostres prové de la del material conformat o bé de les bombolles de gas que es desprenen durant la transformació peritèctica del material [79]. Les bombolles de gas provenen de l'oxigen que es desprén o dels carbonats residuals presents a les mostres que es descomponen donant lloc a  $CO_2$ . Durant el temps que la mostra es troba en l'estat líquid els gasos poden difondre's cap a la superfície de la mostra. En les figures 4.5 i 4.6 es pot apreciar porositat d'una de les mostres crescudes. La porositat d'aquestes mostres és força baixa en comparació amb l'obtinguda amb altres tècniques degut a què en treballar amb barres, el diàmetre de les mostres és petit  $\simeq 5 - 6 mm$  i per tant és fàcil que les bombolles de gas migrin cap a la superfície de la barra.

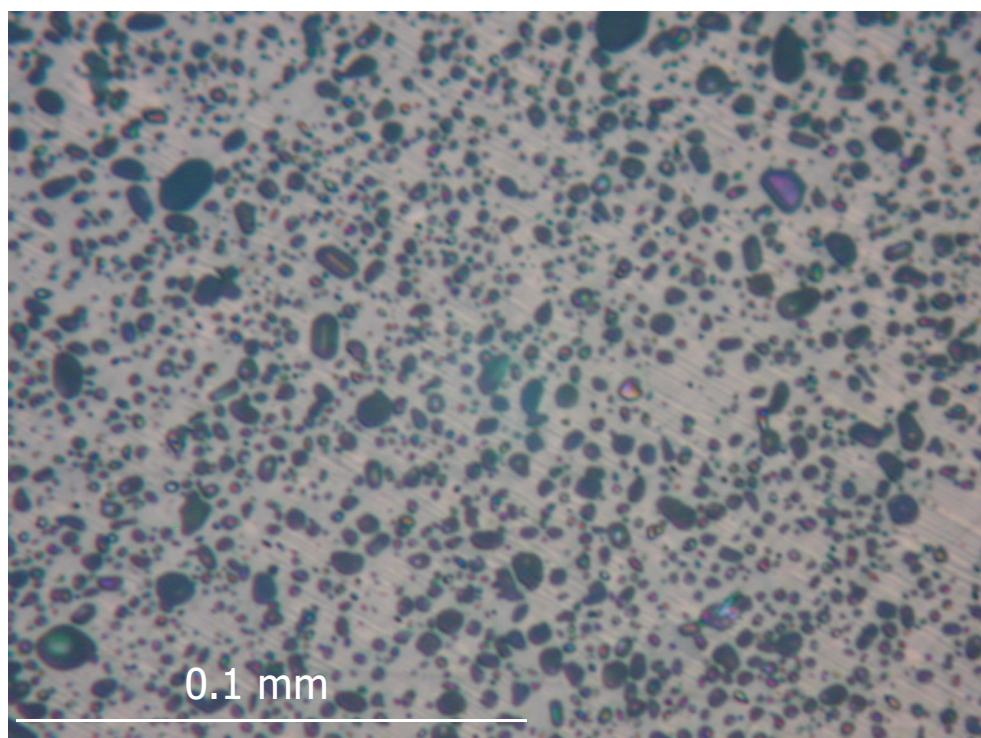


Figura 4.7: Fotografia microscòpia òptica que mostra les partícules de Y211 en la matriu de Y123.

Durant la transformació tetragonal - ortorròmbica que té lloc durant el procés d'oxigenació, l'estructura cristal·lina de la mostra canvia i es produeixen esforços en la mostra. També durant el procés de refredament quan la mostra es textura es produeixen tensions. Això provoca la generació d'un conjunt de microesquerdes paral·leles als plans ab degut a que aquests són orientacions de fàcil trencament. Tal com es pot veure a la Figura 4.8, la separació entre aquestes microesquerdes és de l'ordre de  $1 - 10 \mu m$  [73, 80]. Les partícules de Y211 aturen la propagació de les esquerdes augmentant la consistència mecànica [28, 73].

L'existència d'aquestes microesquerdes paral·leles als plans ab provoca l'aparició de macroesquerdes quan aquestes es propaguen, i fa que els plans ab siguin zones de fàcil fractura. Cal tenir especial cura durant la manipulació d'aquestes mostres per no propagar les microesquerdes i arribar a trencar o deteriorar la mostra.



### 4.3 Microestructura de les mostres texturades

---

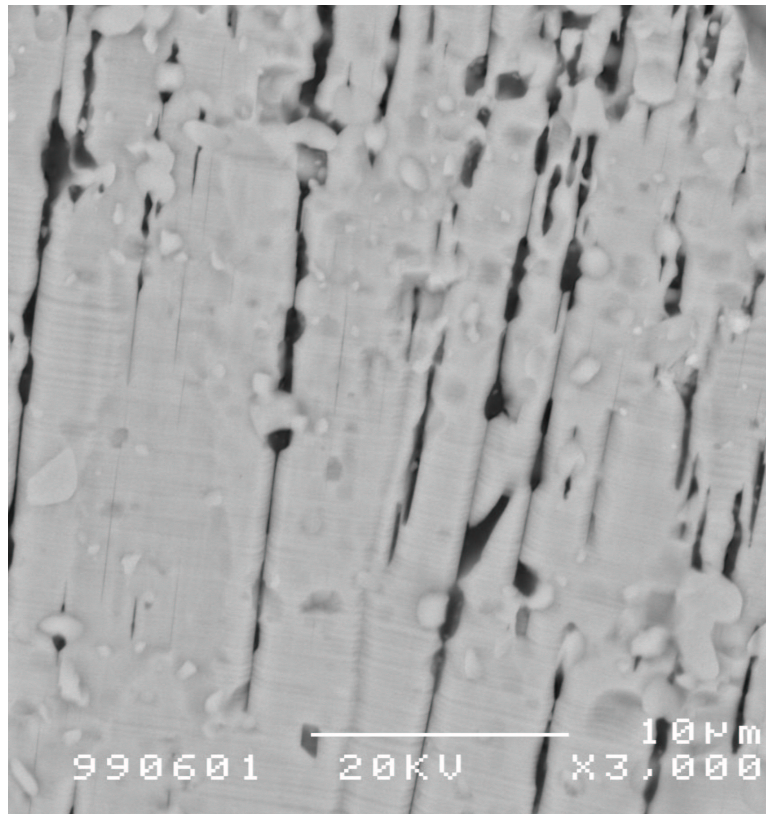


Figura 4.8: Fotografia de microscòpia electrònica on es veuen les microesquerdes paral·leles als plans ab.

Durant el procés d'oxigenació de la mostra l'oxigen penetra amb més facilitat a través de les esquerdes. En mostres que no estan òptimament oxigenades, aquest fet provoca que al voltant de les microesquerdes el superconductor estigui més ben oxigenat [54]. Una d'aquestes zones, anomenades bandes d'oxigenació, es pot veure a la Figura 4.9. En aquesta fotografia de microscòpia òptica amb llum polaritzada es pot veure el contrast degut a la banda d'oxigenació al voltant de la microesquerda.

Tal com s'ha dit, durant el procés d'oxigenació l'estructura cristal·lina del material pateix una transformació de fase de tetragonal a ortorròmbica (veure la Figura 1.7). La relaxació dels esforços generats durant el canvi de fase fa que la fase ortorròmbica es descomposi en diferents dominis. Aquest dominis anomenats maclats estan separats per les juntes de macla que s'orienten per mantenir la compatibilitat cristal·logràfica entre els diferents dominis. Tot això

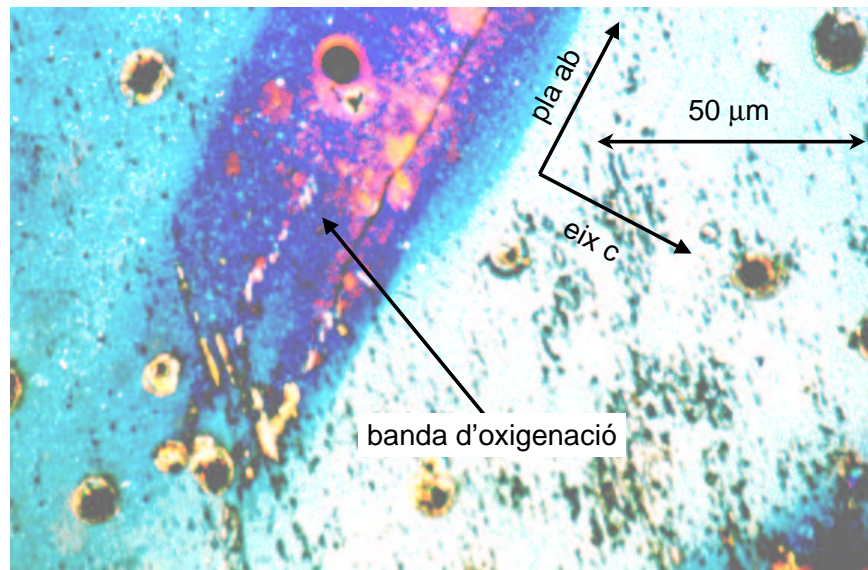


Figura 4.9: Fotografia de microscòpia òptica amb llum polaritzada d'una mostra deficientment oxigenada. El contrast al voltant de l'esquerra és una banda d'oxigenació.

comporta que les direccions de a [100] i b [010] s'intercanvien en creuar les macles com es pot veure a la Figura 4.10 [81]. Tot el material presenta maclat, si bé, les parets de macla només són prou grans per veure-les amb microscòpia òptica quan hi ha una petita zona lliure de fase Y211. Els plans de macla són perpendiculars als plans ab i apareixen al llarg de les direccions [110] i  $[1\bar{1}0]$ . A la Figura 4.11 es pot veure el maclat d'una mostra texturada vist amb microscòpia òptica amb llum polaritzada.

En definitiva aquests materials presenten tot un seguit de defectes que cal minimitzar per tal d'aconseguir unes bones prestacions en quan a corrents crítics. Gràcies al procés de texturació per fusió aconseguim eliminar les fronteres de gra d'alt angle en una gran zona de la mostra, la zona monodomini. La distribució de partícules de Y211 és força homogènia i del mateix tamany que altres autors [27,82]. Les microesquerdes i macrosquerdes del material amb una adequada manipulació del material no representen un

### 4.3 Microestructura de les mostres texturades

---

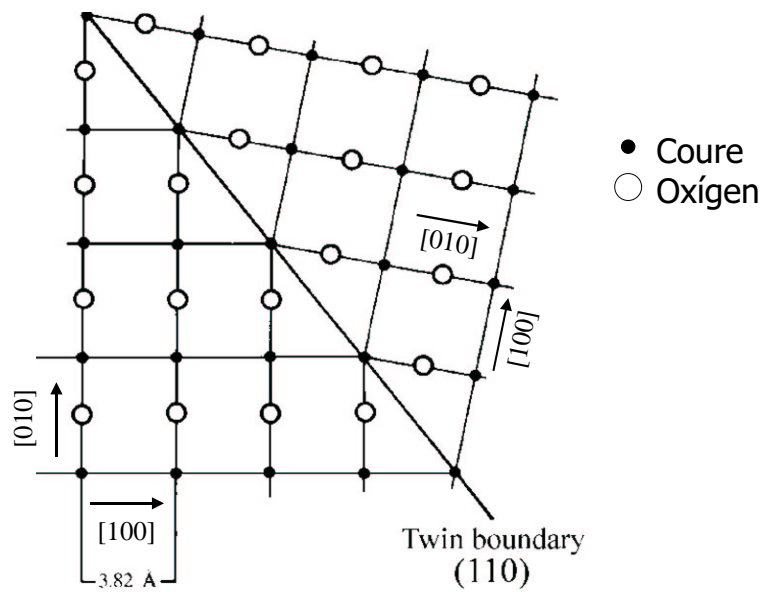


Figura 4.10: Esquema del intercanvi entre els eixos a i b que generen un pla de macla [12].

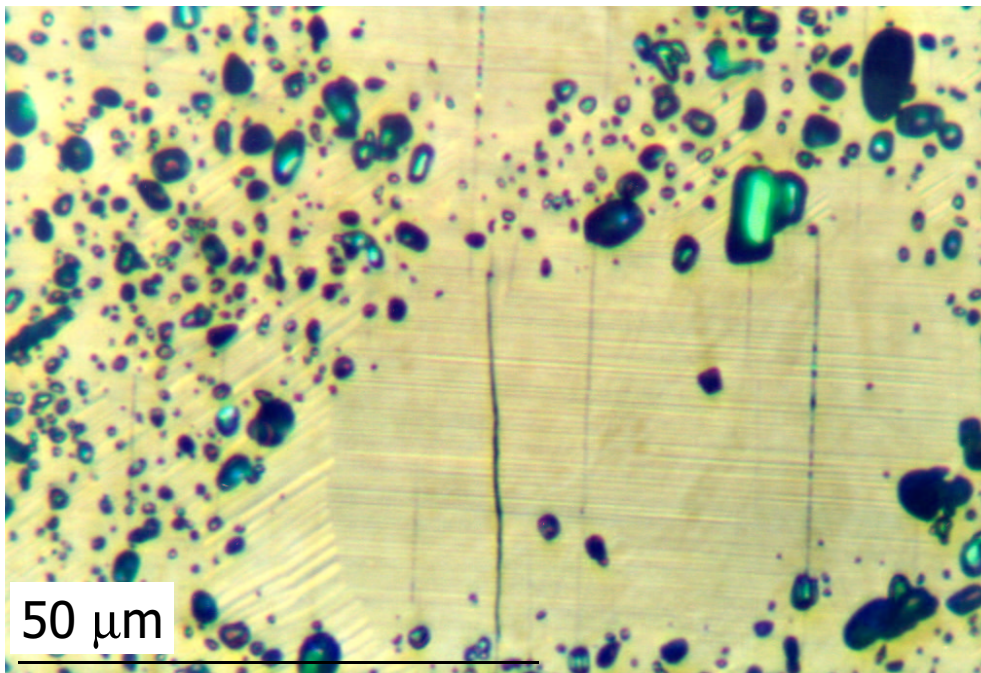


Figura 4.11: Fotografia de microscòpia òptica amb llum polaritzada que mostra els plans de macla del material.

greu problema per l'utilització d'aquestes mostres. Donat que les partícules de Y211 aturen la propagació d'aquestes microesquerdes és convenient utilitzar

## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

---

una barreja amb un contingut gran d'aquesta fase, per això, les mostres del 30 % wt Y211 resulten millor des del punt de vista mecànic.

### 4.4 Oxigenació del material

Tal com s'ha vist, l'oxigen en el compost Y123 controla les propietats superconductores del material fins al punt de deixar de ser superconductor. Per això, és de vital importància controlar-ne el contingut i, com es veurà més endavant, homogeneïtzar-lo el màxim possible.

Les mostres un cop són texturades presenten un contingut d'oxigen no òptim i pràcticament només la superfície del material en conté, de fet, no són superconductores, i la resistivitat del material és de l'ordre  $\simeq \Omega m$ . Cal doncs, sotmetre la mostra a un procés d'oxigenació. Aquest procés consisteix en realitzar un recuit tèrmic en una atmosfera d'oxigen.

En el tractament tèrmic que s'ha utilitzat per oxigenar les mostres i aconseguir  $T_c \simeq 92 K$  es pot veure a la Figura 4.12. El tractament tèrmic es realitza en atmosfera d'oxigen ( $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ) en un forn tipus mufla. Si bé el material adquireix una mica d'oxigen durant la baixada de  $945 \text{ }^\circ\text{C}$ , el contingut final d'oxigen correspon a l'estada a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aquesta temperatura, tal i com es pot veure a la Figura 1.11, és la que porta a una de  $T_c \simeq 92 K$ . El temps d'oxigenació ha estat optimitzat per aconseguir una distribució el més homogènia possible d'oxigen al llarg de la mostra com es mostrarà en la secció 4.5.1. L'estada a  $945 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 9 h es realitza per la preparació dels contactes de plata per injectar corrent que es descriu a la Secció 3.2.1. En el Capítol 7 es mostrarà tractaments d'oxigenació per aconseguir  $T_c < 92 K$  però bàsicament només consisteixen en canviar la temperatura d'oxigenació.

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

---

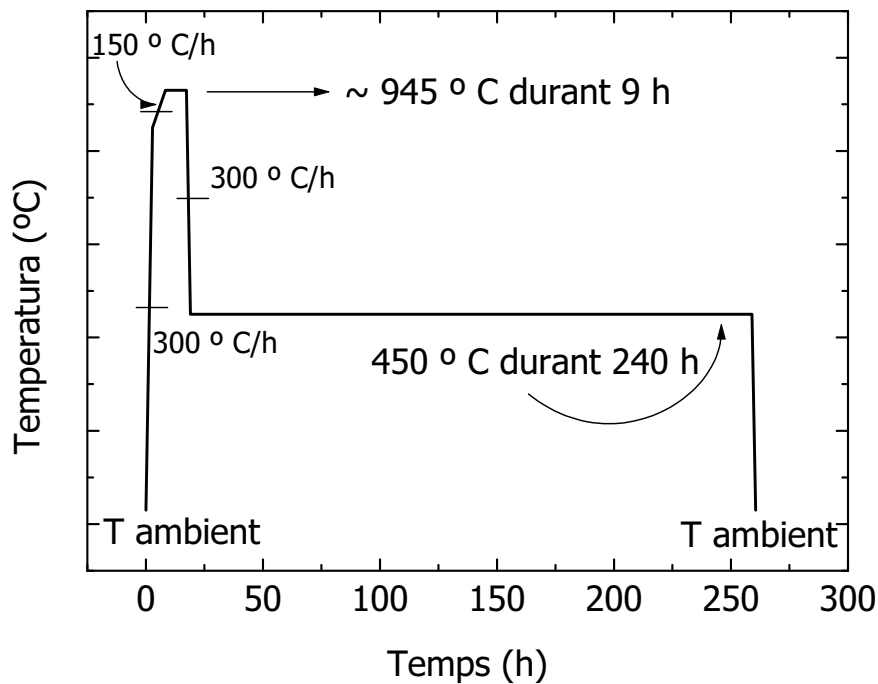


Figura 4.12: Esquema del tractament tèrmic utilitzat per oxigenar les mostres i aconseguir  $T_c \simeq 92 \text{ K}$ .

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

### 4.5.1 Optimització de l'oxigenació

Tal com hem vist, les mostres en sortir del forn no són superconductores, cal oxigenar-les. El temps i la temperatura d'oxigenació han estat ajustats per obtenir  $J_C$  i  $T_c$  màximes i la màxima homogeneïtat. Per aquest ajustar el temps d'oxigenació s'ha pres varis trossos de mostra monodomini (1 cm de longitud per 6 mm de diàmetre) oxigenats durant diferents temps (75 h, 100 h, 150 h, 175 h i 200 h), de cada tros s'ha extret una petita mostra del centre del material. Aquesta mostra està tallada de manera que  $H \parallel ab$  ja que, tal com s'ha vist a la Secció 3.1.1, augmenta la sensibilitat de la mesura respecte deficiències d'oxigen. Aquestes mostres han estat mesurades amb el magnetòmetre SQUID amb un camp de  $H \simeq 5 \text{ Oe}$ . A la Figura 4.13 es pot veure les corbes de  $\chi(T)$  per les diferents mostres mesurades. I no és fins a 200 h d'oxigenació on s'arriba



## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

a tenir la mostra completament oxigenada ( $T_c \simeq 90 \text{ K}$  i  $\delta T_c \simeq 0.9 \text{ K}$ ), de fet, afegint 25 h més al procés no es milloren les propietats. Cal ajustar bé el temps d'oxigenació del material perquè es pot arribar a sobreoxigenar-lo i deteriorar el material per la descomposició de la fase Y123 a la frontera entre les partícules de Y211 i aquestes [53].

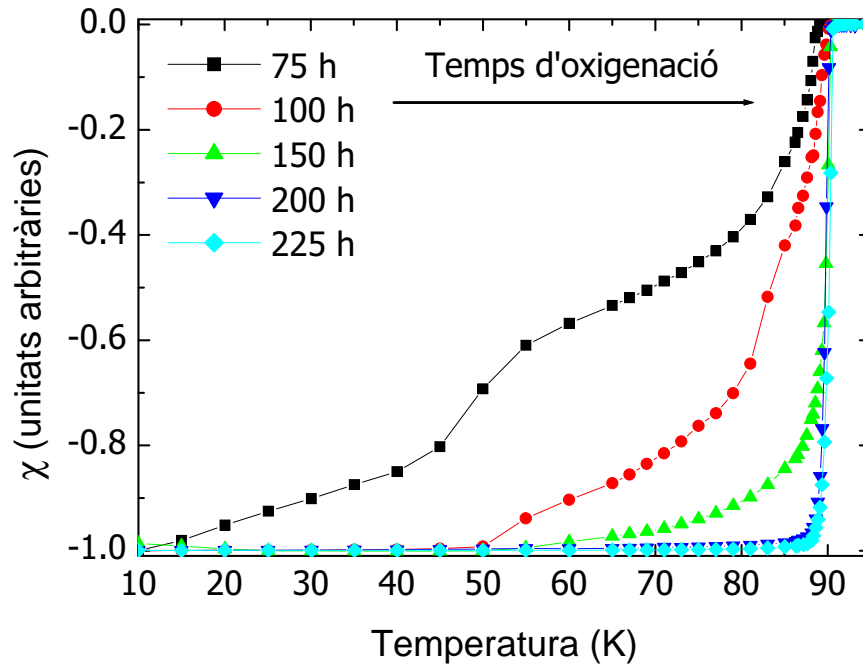


Figura 4.13: Evolució de  $\chi(T)$  per varies mostres superconductores oxigenades per varis temps.

Per comprovar que les mostres utilitzades per l'estudi d'oxigenació no tenen algun defecte que faci que  $T_c$  sigui inferior, les mateixes mostres utilitzades per l'estudi s'han reoxigenat fins aconseguir  $T_c$  òptima. A la Figura 4.14 es pot veure el canvi en  $\chi(T)$  en la mostra oxigenada durant 75 h després de reoxigenar-la fins un contingut òptim d'oxigen.

Per conèixer quin és el grau d'homogeneïtat en el contingut d'oxigen en profunditat del material es pot utilitzar el fet que la  $\rho_N$  depèn del contingut d'oxigen. Per mesurar la  $\rho_N$  en funció de la profunditat del material s'ha mecanitzat una barra superconductora, òptimament oxigenada, amb un torn i una perforadora amb una broca de diamant (veure la Figura 4.15). Cada cop que es redueix el diàmetre de la mostra es mesura la resistència mitjançant una

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

---

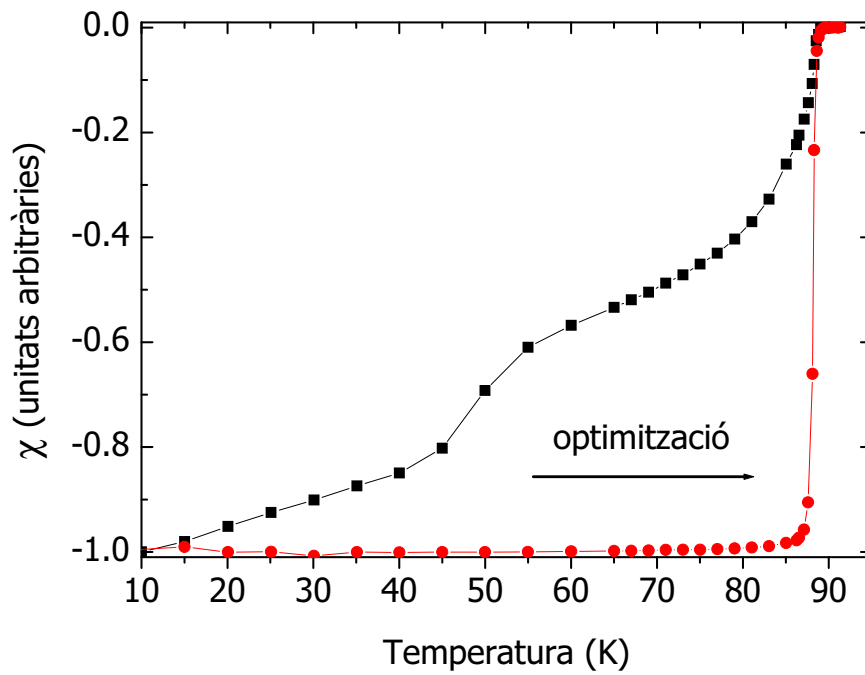


Figura 4.14: Canvi en  $\chi(T)$  per la mateixa mostra deficientment i òptimament oxigenada.

font de corrent DC i un voltímetre.

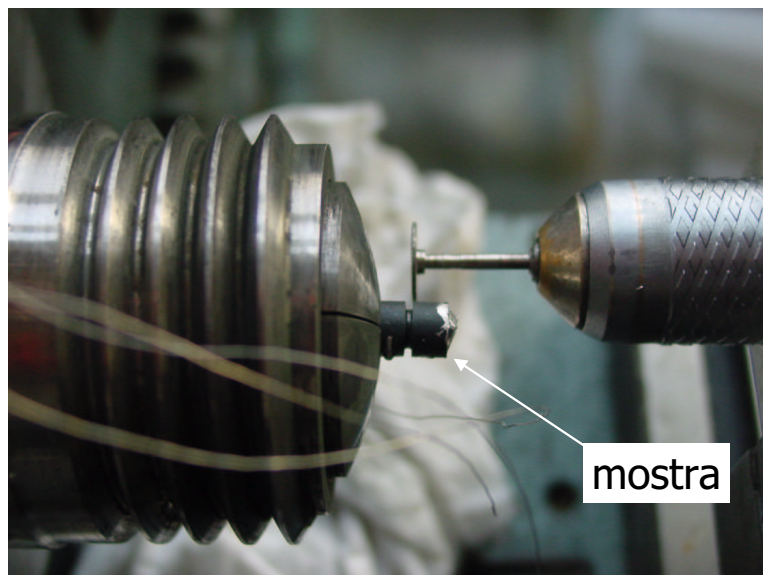


Figura 4.15: Sistema de tall utilitzat per mesurar  $\rho_N$  en funció de la profunditat a una mostra.

El resultat de la mesura de  $\rho_N$  en funció del diàmetre de la mostra es poden veure a la Figura 4.16. En particular, a la Figura es pot veure la diferència entre

## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

la resistència total de la mostra i la resistència en cada punt. Un cop la mostra ha estat òptimament oxigenada aquest augment és de l'ordre de  $\simeq 2.5$  vegades més gran a l'interior de la mostra. Aquesta diferència segurament no és només deguda al perfil de la concentració d'oxigen sinó que també poden contribuir els efectes microestructurals tals com microesquerdes, porositat, ...

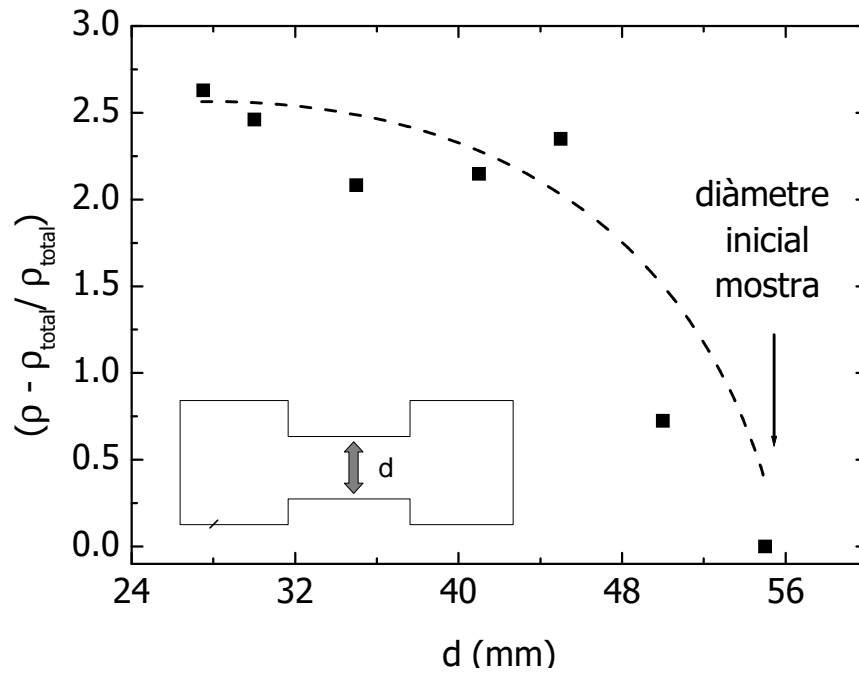


Figura 4.16: Mesura de  $\rho_N$  en funció de la profunditat de la barra a la qual s'ha mecanitzat.

### 4.5.2 Densitat de corrent crític de les mostres amb magnetometria SQUID

S'ha mesurat  $J_C$  per mostres del 30 % Y211 i mostres del 17 % Y211. En la Figura 4.17 es pot veure la corba de  $J_C$  pels dos tipus de mostres a 5 K i 77 K. Com es pot veure la dependència en camp de les dues mostres es similar tot i que clarament la mostra del 30 % Y211 és superior a la del 17 % Y211. Els valors de corrent crític per les mostres de 30 % Y211 són més grans degut a la presència de major número de centres d'ancoratge de vòrtex ja que el número de partícules de Y211 és més gran [55].

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

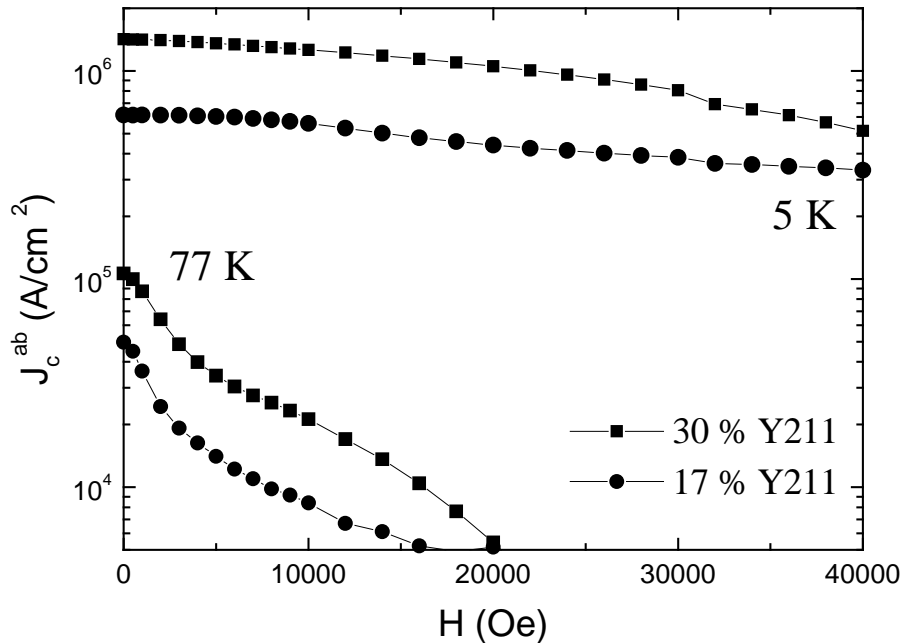


Figura 4.17: Mesures de  $J_C^{ab}(H)$  a 5 K i 77 K per dues mostres optimitzades, una mostra del 17 % Y211 i l'altra del 30 % Y211.

A la Taula 4.5.2 es poden veure els valors típics pels corrents crítics d'aquestes mostres a 5 i a 77 K,

	$J_C^{ab}(A/cm^2)$ 17 % Y211	$J_C^{ab}(A/cm^2)$ 30 % Y211
H = 0 i 5 K	$0.7 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$
H = 0 i 77 K	$0.5 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$

Taula 4.1: Taula resum dels valors de  $J_C^{ab}(H)$  a 5 i 77 K per mostres del 17 % i 30 % de Y211

A la Figura 4.18 es pot veure l'evolució del corrent crític en funció de la temperatura per una mostra del 17 % Y211 i una del 30 % Y211 calculada a partir de l'expressió anterior.

El corrent crític de les mostres del 30 % Y211 és superior al de les del 17 % Y211 com també s'ha vist en les mesures del corrent crític en funció del camp. Les partícules de Y211 actuen com a centres d'ancoratge dels vòrtex, aleshores,

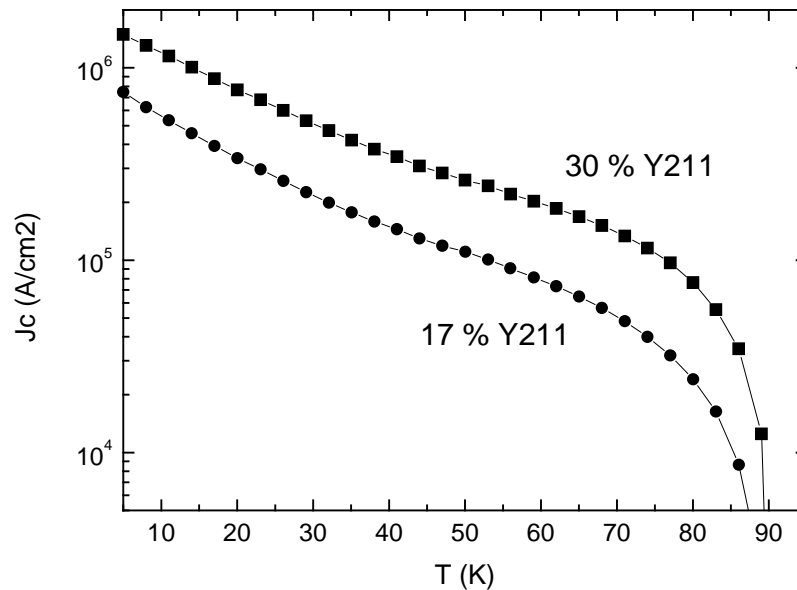


Figura 4.18: Mesures de  $J_C^{ab}(T)$  per dues mostres optimitzades, una del 17 % Y211 i una del 30 % Y211.

a major densitat de precipitats de Y211 major densitat de corrent crític [55].

Aquests resultats en  $J_C$  han estat els valors que hem fixat com a òptims de cara a passar al següent pas, les mesures de potència. Regularment, o en canviar algun paràmetre de creixement del material com la pols o la resistència del forn, hem realitzat controls sobre els corrents crítics de cara a assegurar els valors òptims. Els valors de  $J_C$  en les mostres són del mateix ordre de magnitud que els obtinguts prèviament al nostre departament [55] o a altres grups d'investigació [27, 83–85]

### 4.5.3 Resistivitat en l'estat normal

El paràmetre  $\rho_N$  defineix quin és el camp elèctric màxim ( $E_{Max}$ ) que es podrà generar amb cada material. Les mostres crescudes amb el mètode de Bridgman tenen els plans ab orientats aproximadament a  $60^\circ$  respecte l'eix del creixement. Utilitzant l'equació 1.2 teòricament es pot calcular la  $\rho_N$  al llarg

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

del creixement de les barres de Bridgman com,

$$\rho_R = \rho_{ab} \cos^2 60; + \rho_c \sin^2 60 \quad (4.1)$$

A la Figura 4.19 es pot veure la mesura de  $\rho_{ab}$ ,  $\rho_c$  i  $\rho_R$  per tres petites mostres tallades de la mateixa barra oxigenada de manera òptima a 450 °C. Si bé la  $\rho_R$  de les mostres hauria de complir l'equació 4.1, els valors de la Figura no compleixen aquesta relació,  $\rho_R$  hauria de tenir un valor superior que el mesurat. Això és degut a diferències a nivell microestructural entre les tres mostres. La dispersió entre diferents mostres, provinents de diferents forns, en la orientació dels plans ab pot arribar a ser de l'ordre de 20° cosa que justifica aquesta diferència. A més a més, combinant les diferències microestructurals entre dues mostres, com per exemple la densitat de microesquerdes fa que existeixi aquesta diferència entre la  $\rho_R$  teòrica i l'experimental.

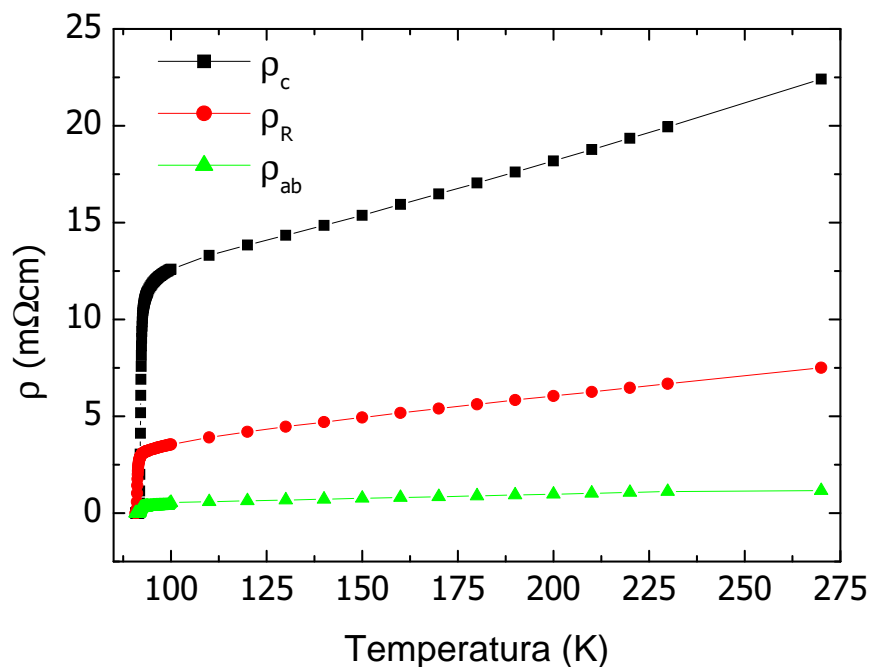


Figura 4.19: Mesura de  $\rho_{ab}$ ,  $\rho_c$  i  $\rho_R$  per una mostra òptimament oxigenada a 450 °C.

Un punt molt important a remarcar és el fet que donat que  $E_{Max}$  generat durant la limitació de corrent és proporcional a  $\rho_N$ , les barres monodomini texturades de Bridgman, i en particular, l'especial orientació dels plans ab

## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

respecte l'eix de creixement, fa molt interessant l'utilització d'aquest material per aquesta aplicació, en comparació per exemple amb altres grups que han utilitzat mostres amb  $I \parallel ab$  on  $\rho_N$  és molt més petita [34,86].

### 4.5.4 Mesures de corrent crític de transport

En aquesta secció es presentaran les mesures realitzades de  $J_c$  amb corrent DC en funció del camp amb el dispositiu experimental presentat a la secció 3.2.3. Tal com s'ha vist la fase Y123 té propietats superconductores anisotròpiques. En mesures amb camp cal tenir en compte l'orientació del camp magnètic amb els eixos cristal·logràfics. El valor de  $J_c$  és funció de la orientació del camp magnètic amb els plans ab del material,  $J_c(\theta)$ . A la Figura 4.20 es pot veure una mesura de  $J_c$  en funció de l'angle que forma el camp magnètic amb els plans ab de la mostra ( $\Theta$ ) per una mostra del 30 % wt Y211.

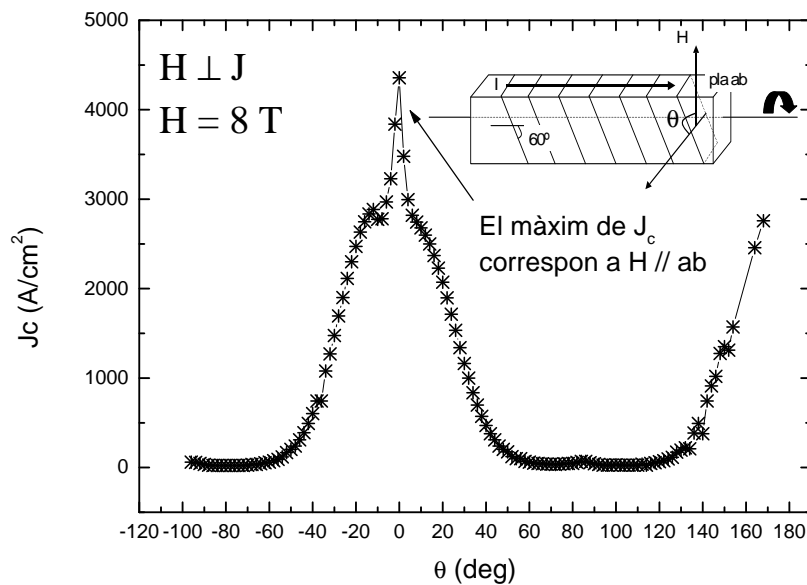


Figura 4.20: Mesura de  $J_c$  per  $H = 8 T$  en funció de l'angle que forma  $H$  amb els plans ab del material  $\Theta$  per  $H \perp J$  amb  $J \parallel$  a l'eix llarg de la barra superconductora.

En aquestes mostres els plans ab estan orientats a  $60^\circ$  respecte l'eix llarg de la barra. Per tant, el corrent forma un angle de  $60^\circ$  respecte els plans ab i és

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

perpendicular al camp magnètic. El màxim de  $J_c$  correspon al camp inclòs als plans ab ( $\Theta = 0$ ). A la Figura 4.21 es pot veure una representació esquemàtica de l'orientació del corrent i el camp magnètic aplicat quan aquest està inclòs en els plans ab. La força de Lorentz es pot descomposar en una component al llarg de l'eix c ( $F_l^c$ ) i una component al pla ab ( $F_l^{ab}$ ).

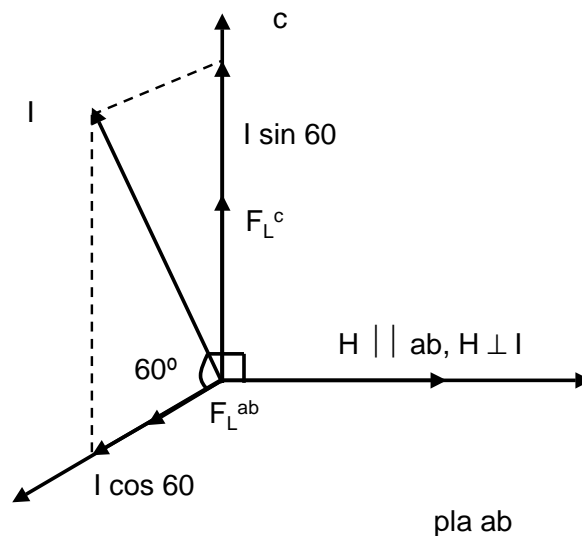


Figura 4.21: Representació esquemàtica de la orientació del corrent respecte els plans ab, l'eix c i el camp magnètic quan aquest és paral·lel al pla ab.

$$F_l^c = J \cos 60 B \quad (4.2)$$

$$F_l^{ab} = J \sin 60 B$$

on  $J$  és la densitat de corrent. La dissipació comença quan aquesta força de Lorentz és igual a la força d'ancoratge de vòrtex. El mínim valor de força d'ancoratge de vòrtex al llarg del pla ab ( $F_p^{ab}$ ) o al llarg de l'eix c ( $F_p^c$ ) determinarà  $J_c$ . La  $F_p^c$  és l'anomenada força d'ancoratge intrínseca deguda a l'ancoratge dels vòrtex per la pròpia estructura cristal·lina del material



## Capítol 4. Preparació, microestructura i propietats bàsiques

---

[7, 87]. Aquesta  $F_p^c$  és dos o tres ordres de magnitud major que la  $F_p^{ab}$  que és l'anomenada força d'ancoratge extrínseca [8]. Aquesta  $F_p^{ab}$  és deguda als defectes i inclusions de fases no superconductores en el material. Com que  $F_p^c \gg F_p^{ab}$  la dissipació comença quan  $F_p^{ab} = J_c \sin 60^\circ B$ . Així, en aquestes mostres on els plans  $ab$  estan orientats a  $60^\circ$  respecte l'eix llarg de la barra la limitació en  $J_c$  prové de la  $J_c$  al llarg de l'eix  $c$  ( $J_c^c$ ). Tenim doncs,

$$\begin{aligned} J_c &= \frac{F_p^{ab}(B)}{B \sin 60} \\ &\text{i com que} \\ F_p^{ab} &= J_c^c B \\ &\text{s'obté} \\ J_c^c &= J_c \sin 60 \end{aligned} \quad (4.3)$$

En la gràfica 4.22 es pot veure la corba de  $J_c$  en funció del camp magnètic aplicat per una mostra del 30 % Y211 superconductores per l'orientació  $\theta = 0$  ( $H \parallel ab$ ). El valor de  $J_c$  per cada camp és el màxim de la corba de la Figura 4.20. El valor de  $J_c$  per camp 0 és d'aproximadament  $J_c(H = 0, \Theta = 0) = 24000 A/cm^2$  a 77 K. Així, en un cas ideal on no tinguem escalfament de la mostra per la dissipació en els contactes, el corrent de transició electrotèrmica (TET) d'aquestes mostres hauria d'estar al voltant de 6700A. Aquest valor de  $J_c$  obtingut experimental correspon a  $J_c^c \simeq 2.1 \cdot 10^4 A/cm^2$ , comparable al determinat amb mètodes inductius [55, 80] i definitivament superior al observat per d'altres autors mesurat amb transport en mostres preparades amb el mètode de la llavor (TSG),  $J_c^c(H = 0) \simeq 6500 A/cm^2$  [88, 89]. Aquesta diferència en  $J_c^c$  observada entre els dos tipus de mostres, no tan sols és en el seu valor absolut, sinó que a més a més en les nostres mostres s'obté una dependència amb el camp magnètic com el de la Figura 4.22, que no ha estat observada en les mostres preparades per TSG. L'origen d'aquesta diferència de comportament podria estar associat a les diferències microestructurals entre les mostres obtingudes per aquests dos mètodes, com per exemple, a la major

## 4.5 Caracterització bàsica de les mostres

---

formació d'esquerdes paral·leles als plans ab que típicament s'observa en les mostres de TSG.

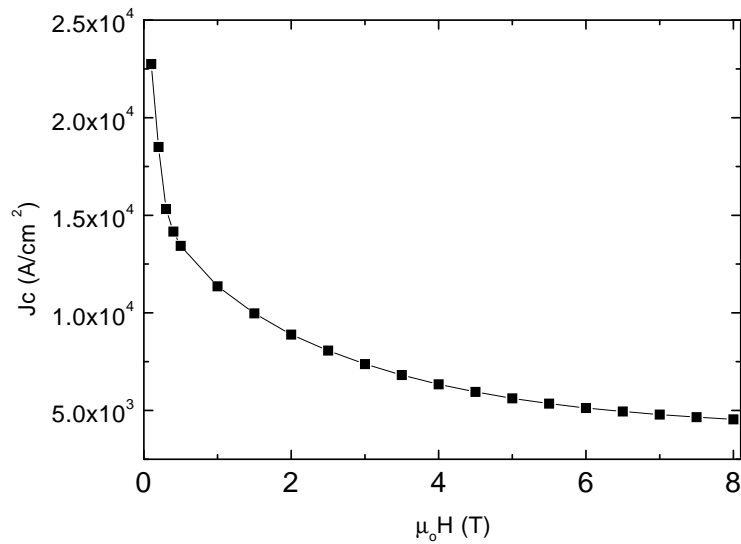


Figura 4.22: Mesura de  $J_c(\Theta = 0)$  en funció de  $H$  per  $H \perp J$  amb  $J \parallel$  a l'eix llarg de la barra.



# Capítol 5

## La transició en mostres d'alt corrent crític

En aquest Capítol es mostrarà les propietats de limitació de les barres monodomini de Bridgman òptimes des del punt de vista de propietats superconductores, és a dir,  $T_c$  i  $J_C$  màximes. Es mostrarà el seu comportament com a elements d'un limitador de corrent. Primerament es veurà la seva caracterització amb un dispositiu anàleg al limitador de corrent híbrid, i després les mesures de curtcircuit realitzades sobre aquestes mostres.

### 5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes

Un cop optimitzat el creixement i els tractaments tèrmics de les mostres s'ha passat a caracteritzar les propietats de limitació d'aquestes. El primer pas ha estat realitzar mesures amb corrent DC. Vistos els resultats d'aquest tipus de mesures es va utilitzar la configuració limitador de corrent per mesurar amb corrents AC. Finalment, es veurà l'anàlisi de les mostres mitjançant curtcircuits de 10 ms.

### 5.1.1 Mesura de la transició per corrent amb corrent DC

En aquesta Secció es mostrarà les mesures de  $J_C$  amb corrent DC sobre mostres monodomini texturades de Bridgman amb l'equip experimental descrit a la Secció 3.2.3. En la gràfica 5.1 es pot observar una mesura típica a 77 K d'una de les mostres superconductores amb un contingut del 17 % wt de Y211. Els contactes de mesura de tensió es connecten als contactes d'injecció del corrent, i al centre de la mostra per veure l'evolució de la tensió en tot el superconductor i en el centre d'aquest. Com que la mesura als contactes inclou  $R_c$ , cal substraure aquesta contribució (a la Figura 5.1 ja està sostret).

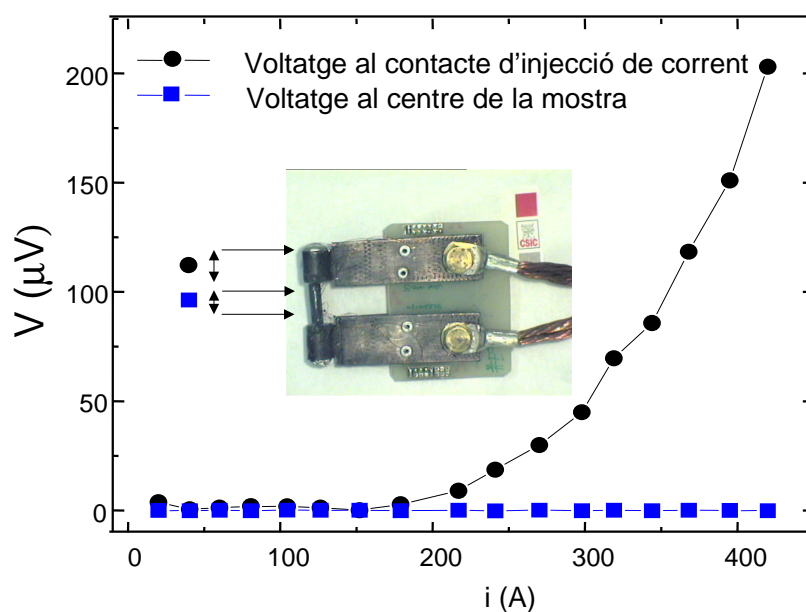


Figura 5.1: Mesura de transició electro tèrmica amb corrent DC per una mostra del 17 % de Y211.

Tal com es pot veure, la mostra transita a prop del contacte elèctric, ja que no hi ha tensió en el centre de la mostra mentre que sí que es recull voltatge a la zona del contacte elèctric. El corrent crític a la zona del contacte disminueix localment degut a l'escalfament de la mostra per la dissipació de potència per

## **5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes**

la resistència de contacte. El valor de  $J_C$  de la mostra a la zona propera al contacte, utilitzant el criteri de  $10 \mu V/cm$ , és d'aproximadament  $900 A/cm^2$ . Cal destacar que aquest valor és molt inferior al mesurat sobre mostres en les quals s'ha reduït la secció per disminuir el valor de corrent crític, en aquest tipus de mesures el valor de  $J_C$  obtingut és de l'ordre de  $24000 A/cm^2$ . Aquest fet reforça la idea que es genera un punt calent només al voltant dels contactes d'injecció de corrent que fa augmentar la temperatura localment i pot arribar a la destrucció o deterioració de la mostra. De fet, com es veu a la Figura, tot i injectar 200 A per sobre del corrent crític la mostra no transita.

### **5.1.2 Mesura de la transició per corrent AC**

En la Secció anterior s'ha mostrat el comportament de la mostra sota corrents DC. La transició electro tèrmica és induïda a la zona del contacte d'injecció de corrent. El dispositiu limitador de corrent haurà de treballar amb corrent altern de 50 Hz. En aquesta Secció es mostrarà el comportament de les mostres sotmetent-les a una configuració similar a la del prototip del limitador híbrid [50,51].

Amb aquest tipus de configuració només es generarà un punt calent a la mostra prop dels contactes d'injecció de corrent degut a que el corrent s'augmenta de forma gradual (veure la Secció 2.1). Tot i així, donat que treballem amb una configuració limitador de corrent híbrid, aquest tipus de mesura protegeix la mostra durant la transició ja que un cop la mostra transita el corrent es veu limitat.

A la Figura 5.2 es pot veure una mesura típica de quench per una mostra del 30 % wt Y211 amb la configuració limitador híbrid. El primer factor a tenir en compte és el corrent just abans que la mostra transiti on encara el voltatge al superconductor és zero. Aquest és l'anomenat corrent de transició electro tèrmica ( $I_Q$ ). La transició es produeix al material de manera molt ràpida, el pic de dissipació que apareix al començament de la transició té una

## Capítol 5. La transició en mostres d'alt corrent crític

---

duració d'aproximadament 0.7 ms. A partir d'aquest moment el voltatge al superconductor és estable i el corrent que circula al superconductor ha estat limitat fins a un valor d'aproximadament 300 A. Com en el cas de les mesures DC la transició ha tingut lloc solament a la zona propera als contactes d'injecció de corrent. Cal destacar que  $I_Q$  és de l'ordre de 3000 A. Aquest gran valor de corrent té com a conseqüència l'escalfament per efecte Joule a la zona dels contactes d'injecció elèctrica per la resistència de contacte. Aquest escalfament és de l'ordre de  $P = I_Q^2 \cdot R_C \simeq 3000^2 \cdot 0.2\mu\Omega = 1.8W$  i provoca un augment de temperatura en aquesta zona. Al laboratori Centro de Experimentación de Obras Públicas, a partir del càlcul que han realitzat de la distribució de corrents en una mostra superconductora (Figura 3.13), i amb els valors de les conductivitats tèrmiques del superconductor, el coure, l'aliatge de soldadura i tenint en compte l'intercanvi tèrmic amb el bany de nitrogen han simulat quina és l'augment de temperatura respecte la del bany de nitrogen líquid abans de la transició de la mostra degut a la dissipació als contactes [60]. La Figura 5.3 mostra la distribució de l'augment de temperatura respecte el bany al llarg de la mostra. L'augment de temperatura pot arribar a ser de l'ordre de 4.6 K superior a la del bany a la zona central del contacte. Mentre que la zona del final del contacte té una temperatura d'entre 3 - 3.5 K superior a la del bany. La simulació de la distribució de corrent (Figura 3.13) mostra que la zona amb més densitat de corrent és al final del contacte ( $1.9 \cdot 10^4 A/cm^2$ ) i que la zona central suporta una densitat de corrent inferior ( $1.2 \cdot 10^4 A/cm^2$ ). Així, per la zona del final del contacte hi circula una densitat de corrent un  $\simeq 36\%$  superior al centre del contacte. La diferència de temperatures entre aquestes dues zones és només de l'ordre de 1 - 1.6 K, per tant, la zona del final del contacte és on es produirà la transició, tal com es comprova a les mesures experimentals.

A la Figura 5.4 es pot veure els histogrames per  $I_Q$  de les mostres del 17 % i 30 % de Y211. Tal i com es va veure en la mesura de  $J_C$  amb el SQUID, el valor de  $J_C$  per les mostres de 30 % de Y211 és major que el valor del 17 % Y211. En ambdós casos existeix una certa dispersió en els valors de  $I_Q$ .

## 5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes

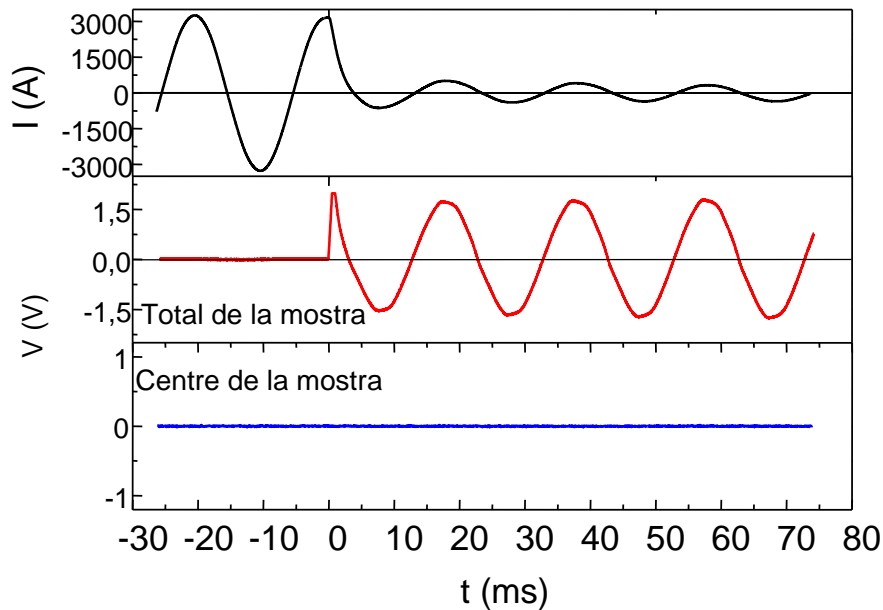


Figura 5.2: Mesura del IQ d'una mostra del 30 % Y211 amb la configuració limitador de corrent híbrid.

Aquestes diferències en  $I_Q$  provenen de diferències microestructurals entre les diferents mostres: lleugeres variacions de l'angle entre els plans ab de les mostres, diferent densitat de microesquerdes, o també per diferències en  $R_c$ .

Les mostres que han hagut de suportar un voltatge en limitació de l'ordre de 1.5 V s'han deteriorat o destruït després de la primera transició. Si calculem l'energia associada a aquesta transició a partir de les corbes de la gràfica 5.2,

$$\int v(t)i(t) \cdot dt \simeq 14J \quad (5.1)$$

Mitjançant mesures amb varis punts de mesura de voltatge s'ha localitzat la zona de superconductor que transita. Aquesta regió es troba just al final del contacte d'injecció de corrent on hi ha la major densitat de corrent. La zona transitada del superconductor té aproximadament una longitud d'entre 1 i 1.5 mil·límetres de longitud i  $0.28 \text{ cm}^2$ . Per calcular l'increment de temperatura es



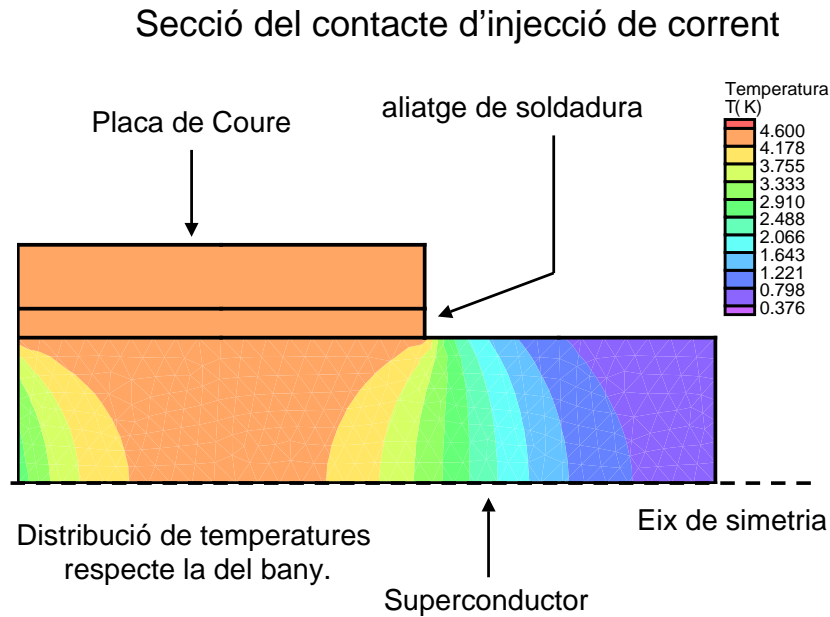


Figura 5.3: Simulació de la distribució de l'augment de la temperatura de la mostra superconductora respecte el bany de  $N_2$  líquid en injectar un corrent AC de 3500 A de manera estacionària [60].

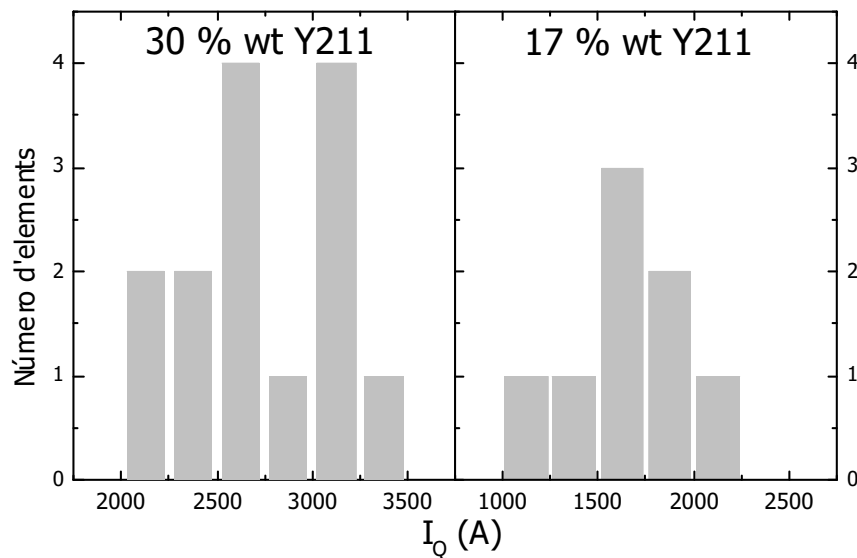


Figura 5.4: Histogrames del valor de  $I_Q$  per diferents mostres amb un contingut del 17 % de Y211 i un 30 % de Y211.

pot utilitzar l'aproximació adiabàtica que s'ha vist a la Secció 2.1. Per resoldre aquesta equació tenint en compte la dependència de  $c_p(T)$  amb la temperatura,

## 5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes

---

es realitza un ajust d'aquest paràmetre amb la temperatura, i es calcula el valor de  $\int_{T_i}^{T_f} c_p(T) \cdot dT$  en funció de la temperatura final d'integració.

$$\int_{t_0}^{t_f} i(t)v(t) \cdot dt = V \int_{T_i}^{T_f} c_p(T) \cdot dT \quad (5.2)$$

Per tant, per una mostra que ha absorbit 14 J durant la limitació de corrent la temperatura final serà de l'ordre de 140 K. Aquest escalfament de manera local ha provocat en la majoria de casos el trencament de la mostra.

En canvi, les mostres que han hagut de suportar voltatges de l'ordre de 0.5 V no han patit degradació i s'ha pogut realitzar un número elevat de mesures sense veure cap deterioració. En aquest cas l'energia associada a la transició és de l'ordre de,

$$\int v(t)i(t) \cdot dt \simeq 5J \quad (5.3)$$

i com que la zona transitada és aproximadament la mateixa, la temperatura final de la zona transitada després de la limitació és de l'ordre de 110 K. A la Figura 5.5 es pot veure com el valor de  $I_Q$  resta constant en funció del número de transicions electrotèrmiques que pateix el material. Cal destacar que el valor de  $I_Q$  varia fortament quan la mostra està deteriorada.

L'augment d'aproximadament 110 K ha estat també confirmat per d'altres grups com a valor segur de cara a no deteriorar el superconductor [32]. De fet, en aquest tipus de mesures injectem corrent AC de manera estacionaria. El corrent es baixa de forma manual un cop detectada la transició i es triga aproximadament 2 segons. Això provoca que el número de cicles durant els quals la mostra es troba en l'estat normal i es continua injectant corrent és gran  $\simeq 100$ . En canvi, el limitador de corrent en el seu règim de treball normal estarà connectat en sèrie amb un disjuntor que talla el corrent un cop detectada la falta de corrent. Només circularà corrent per la mostra durant aproximadament 20 - 60 ms en funció del disjuntor, això fa que l'increment de temperatura de la mostra sigui inferior. Així doncs, els assajos experimentals

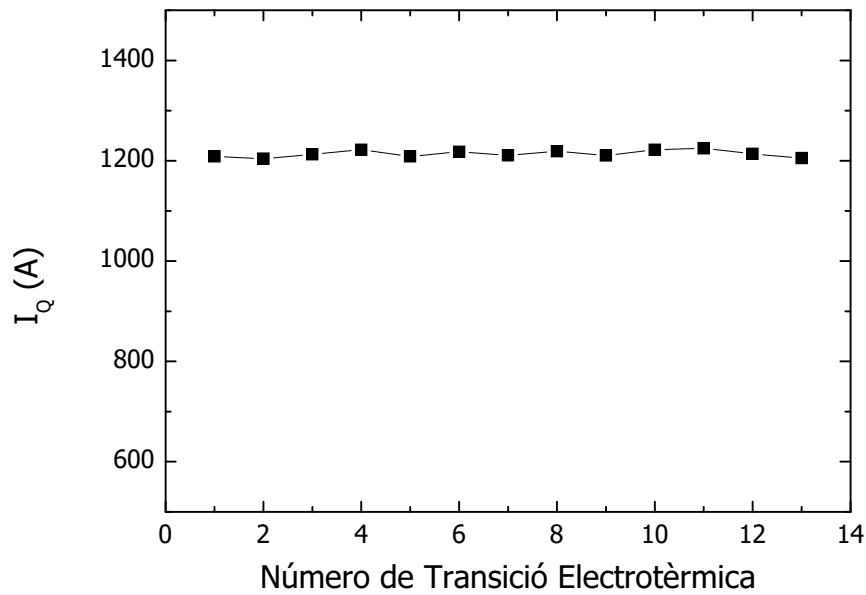


Figura 5.5: Evolució de  $I_Q$  en funció del nombre de transicions electro tèrmiques que pateix el material.

que hem realitzat a les mostres són més restrictius que les condicions de treball requerides pel limitador de corrent híbrid.

En definitiva, degut a l'escalfament per efecte Joule a la zona del contacte d'injecció de corrent, es redueix localment  $J_C$ . Cal destacar que les mesures de  $J_C$  amb corrent DC amb la secció reduïda per utilitzar menys corrent han donat valors de  $J_C$  de l'ordre de  $24000 A/cm^2$  mentre que quan s'ha realitzat mesures amb DC amb tota la secció és de l'ordre de  $900 A/cm^2$ , i en les mesures amb corrent AC on l'escalfament és menor degut a ser corrent alterna és de l'ordre de  $10000 A/cm^2$ . Això fa que la transició tingui lloc només al costat d'aquests i com que la velocitat de propagació de la transició ( $\simeq 5 cm/s$ ) no és prou gran com per estendre la transició al llarg de tota la mostra, tota l'energia elèctrica es dissipa en un petit volum. Aquesta dissipació d'energia produeix un escalfament local que limita el camp elèctric màxim generat pel material ( $E_{Max}$ ) a valors de l'ordre de  $\simeq 30 V/m$ . Això provoca una reducció de la potencialitat del material per aquesta aplicació ja que només contribueix a la limitació de corrent un  $\simeq 10\%$  del volum del material.

## 5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes

---

### 5.1.3 Mesures de curtcircuit

La mesura amb la configuració de limitador de corrent híbrid provoca inherentment la transició a la zona amb  $J_C$  més petit en pujar el corrent de forma gradual. En aquesta Secció es veurà el comportament del material respecte curtcircuits de 10 ms. Les mesures han estat realitzades dins d'un criostat pressuritzat per poder canviar la temperatura de les mesures restant en contacte amb el nitrogen líquid.

A la Figura 5.6 es pot veure una mesura de curtcircuit de 10 ms d'una barra obtinguda pel mètode de Bridgman. Com es pot veure, en aquesta mesura només s'ha fet circular per la mostra un semicicle de 10 ms de corrent. La corba de la transició del material mostra que tot i haver-hi una dissipació molt diferent en cada presa de voltatge hi ha dissipació a tota la mostra superconductora: als dos contactes d'injecció de corrent i al centre de la mostra. Això és degut a que en augmentar el corrent una cop s'ha superat el  $J_C$  d'una part del material, cosa que en el sistema de limitador híbrid provoca la limitació del corrent, es pot fer transitar altres zones del material tot i que el seu  $J_C$  sigui superior al primer sempre i quan el corrent aplicat el superi, tal i com es mostra a la Figura 2.1.

En les mesures utilitzant la configuració de limitador de corrent s'ha definit  $I_Q$  com el corrent en el qual es produeix el fenomen de l'embalament electrotèrmic. En el cas de les mesures de curtcircuit no es pot definir directament aquest corrent degut a que una vegada es produeix la transició no es limita el corrent. Per això, en les mesures de curtcircuit s'ha utilitzat un criteri de camp elèctric per definir un corrent que anomenarem corrent crític ( $I_C$ ). El valor de camp elèctric que s'ha utilitzat per definir  $I_C$  ve donat per la sensibilitat en voltatge que disposem realitzant les mesures amb un oscil·loscop digital a una escala d'entre 100 mV i 5 V depenent del cas. El valor escollit per definir  $I_C$  que s'utilitza durant la resta del treball és de 50 mV/cm que permetrà comparar les diferents mesures realitzades en el material. Fixant

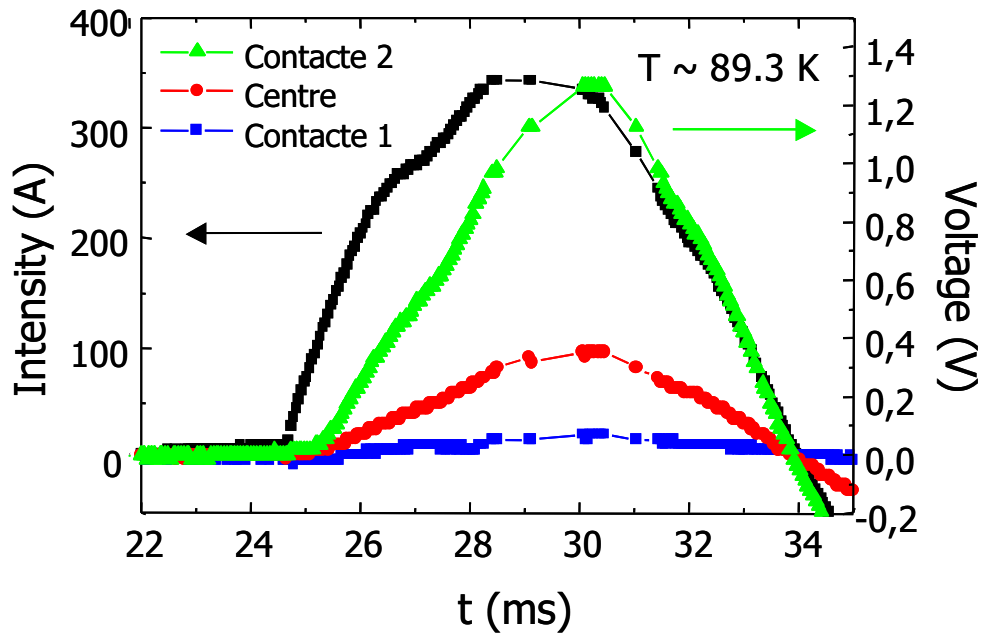


Figura 5.6: Mesura de curtcircuit d'una mostra a  $\approx 89.3 \text{ K}$ . Es pot veure la caiguda de voltatge en les diferents parts de la mostra: contacte 1, centre, contacte 2 i la intensitat que circula per la mostra.

la potència del curtcircuit i variant la temperatura del bany es pot estudiar l'evolució d'aquest  $I_C$ . A la Figura 5.7 es pot veure com  $I_C$  decreix amb la temperatura. Aquesta mesura permet fixar la temperatura de treball del bany per tal d'ajustar  $I_C$  a un valor de l'ordre de 100 A, que és el valor de corrent nominal utilitzat en totes les mesures de curtcircuit i en els prototips de limitador de corrent construïts durant aquest projecte.

Per tal de veure el valor màxim de voltatge, o bé  $E_{Max}$ , que poden suportar les barres abans de patir deterioracions es pot fixar la temperatura del bany i augmentar la potència de curtcircuit. Utilitzant l'aproximació adiabàtica 2.3 es pot calcular quina és la temperatura final de cada pols. A la Figura 5.8 es pot veure quina és la temperatura final de la mostra en funció del voltatge que ha hagut de dissipar. Tal i com es pot veure, els voltatges suportats per la mostra són superiors als que ha suportat la mostra treballant a 77 K amb la configuració limitador de corrent. D'una banda cal tenir en compte que la mostra en aquest tipus de mesura només rep el pols de corrent durant 10 ms,

## 5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes

---

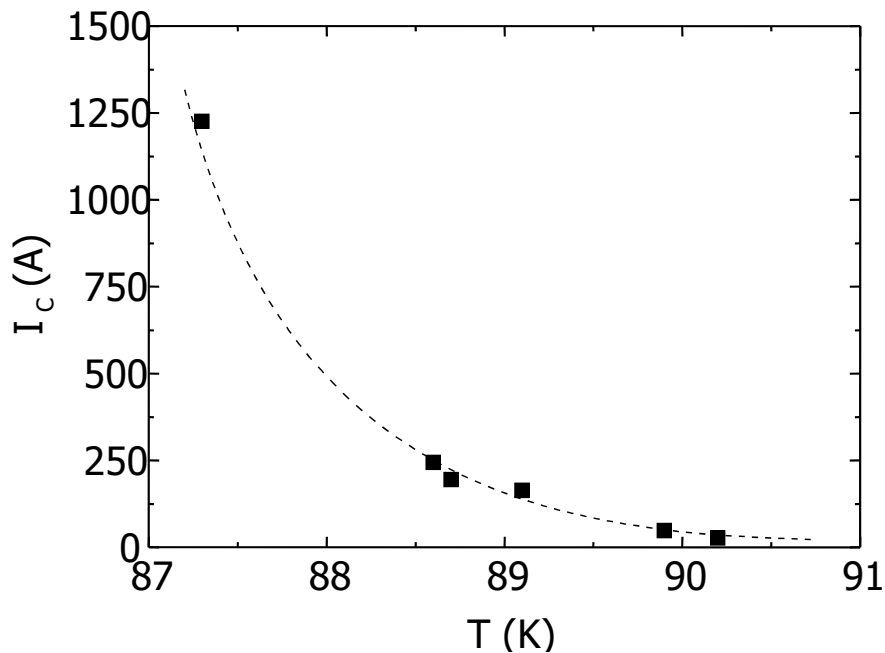


Figura 5.7:  $I_C$  en funció de la temperatura per una barra texturada amb el mètode de Bridgman.

temps molt inferior que quan s'utilitza la configuració limitador de corrent, i per tant, l'energia que absorbirà serà inferior pels mateixos voltatges. D'altra banda, el fet que transiti un volum superior de mostra superconductora, tot i que la transició és inhomogènia, fa que l'energia es distribueixi en tot el volum provocant un escalfament menor per la mateixa energia. Per això, el voltatge suportat per les mostres és superior que en el cas anterior i no és fins a valors de l'ordre de 8 V que la mostra pateix degradació. Cal però ser crític amb els valors de temperatura calculats mitjançant l'aproximació adiabàtica en aquest cas. Aquests valors tan grans de temperatura assolida en comparació amb les mesures amb la configuració de limitador de corrent són dubtoses, ja que si bé el temps durant el qual hi circula corrent per la mostra és inferior, és possible que en augmentar l'energia subministrada durant el curtcircuit hi hagi una petita extensió en la zona transitada del material, cosa que afectaria de manera dràstica el càlcul de la temperatura final. De totes maneres, els valors de voltatge suportats que es tradueixen en un  $E_{element} \simeq 200 \text{ V/m}$  en aquest cas sí que són definitivament majors que en el cas de la mesura amb la

configuració de limitador híbrid on era de l'ordre de  $E_{element} \simeq 30 \text{ V}/m$ .

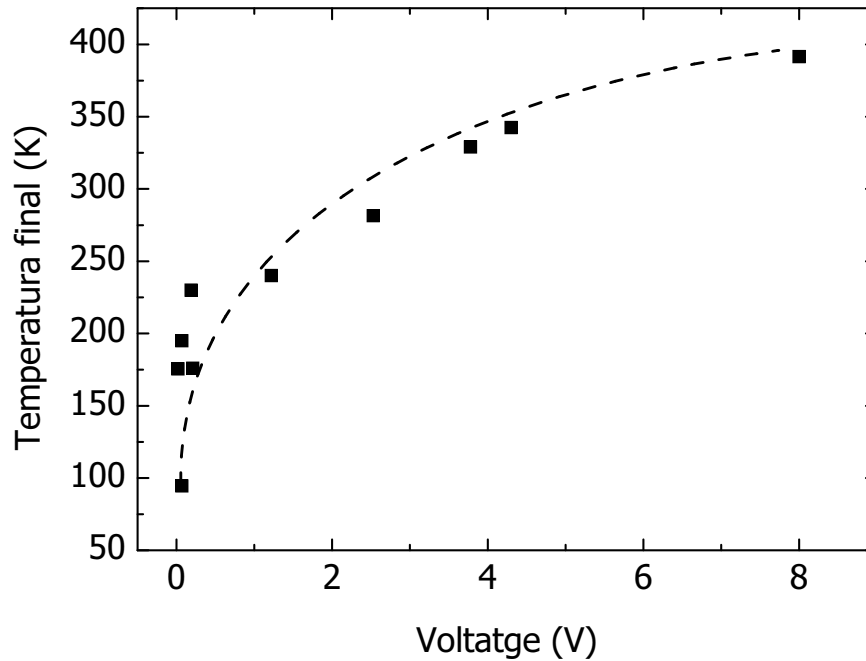


Figura 5.8: Temperatura final assolida per la mostra superconductora calculada mitjançant l'aproximació adiabàtica en funció del voltatge aplicat a la mostra.

En definitiva, augmentant la temperatura del bany de nitrogen líquid es redueix el valor de  $J_C$ , ja que es el punt de treball es situa més a prop de  $T_c$ . Disminuint el valor de  $J_C$  s'aconsegueix dos efectes que tendeixen a fer transitar un volum major de superconductor. D'una banda es disminueix la dissipació de potència en els contactes d'injecció de corrent, provocant un escalfament menor de la zona propera al contacte elèctric tal com succeeix en les mesures amb elevat  $J_C$ , a 77 K. Per exemple si es suposa  $R_c \simeq 0.5 \mu\Omega$  i dos mostres amb  $I_Q$  de 3000 A i 100 A, la potència dissipada als contactes per efecte Joule a cadascuna serà,

$$P = I_Q^2 \cdot R_c$$

$$I_Q = 3000 \text{ A} \Rightarrow P = 4.5 \text{ W}$$

$$I_Q = 100 \text{ A} \Rightarrow P = 0.005 \text{ W}$$

Així, la potència dissipada als contactes elèctrics per efecte Joule serà

## 5.1 Mesures de potència: transició localitzada als contactes

molt menor i no hi haurà una disminució de  $J_C$  local als contactes elèctrics d'injecció de corrent. Si bé, eliminant l'escalfament localment al contacte i utilitzant mesures de curtcircuit es pot aconseguir una transició de tot el volum superconductor, com que la corba  $V(I)$  en aquests materials és molt abrupte (veure la Figura 2.2), dues zones amb  $J_C$  diferents dissiparan de manera molt diferent tal i com s'ha vist a la Secció 2.1.

Disminuint globalment el valor de  $J_C$  s'aconsegueix una reducció en valor absolut de les diferències en  $J_C$  al llarg de les mostres. És a dir, si suposem una determinada distribució de  $J_C$  com la de la part superior de la Figura 5.9, en disminuir el valor global de  $J_C$  tindrem una distribució com la de la part inferior de la Figura. Si bé en valor relatiu la diferència de  $J_C$  és la mateixa ( $J_{C\max1}/J_{C\min1} = J_{C\max2}/J_{C\min2}$ ), en valor absolut aquesta diferència serà menor ( $J_{C\max1} - J_{C\min1} > J_{C\max2} - J_{C\min2}$ ).

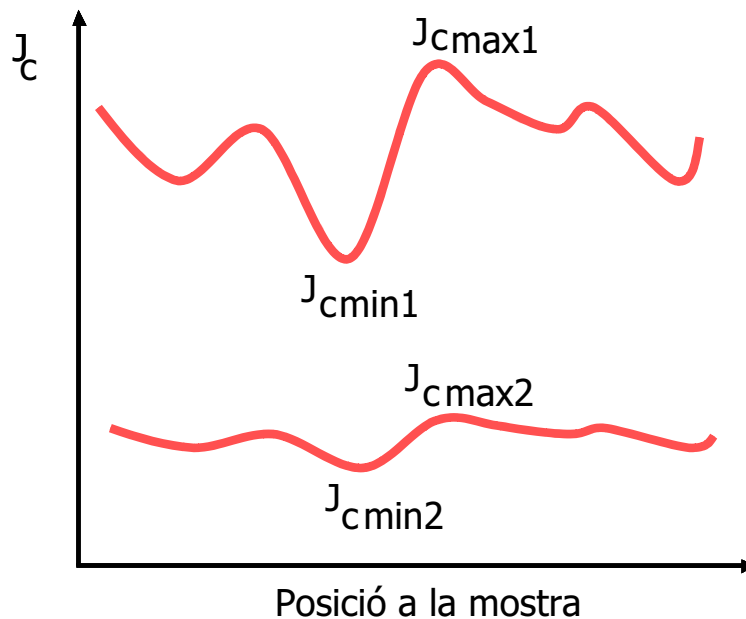


Figura 5.9: Simulació de la distribució de  $J_C$  al llarg d'una mostra per dues temperatures diferents. La corba inferior mostra l'augment en homogeneïtat de  $J_C$  en valor absolut en baixar el valor global de  $J_C$ .

En definitiva, disminuint  $J_C$  de la mostra s'aconsegueix una disminució de l'escalfament local a la zona dels contactes d'injecció de corrent i un augment



de la homogeneïtat en  $J_C$  al llarg de la mostra. Aquests dos factors són la via per aconseguir una transició de tot el volum superconductor amb el màxim d'homogeneïtat.

Ara bé, tal com s'ha vist anteriorment,  $E_{Max}$  generat pel material superconductor és proporcional a la  $\rho_N$  i a  $J_C$ . Si es disminueix  $J_C$  baixarem la potencialitat del material per l'aplicació. Per tant, a banda de disminuir  $J_C$  cal que al mateix temps augmentem  $\rho_N$  per mantenir les prestacions del material les més altes possibles. Augmentar la temperatura del bany de nitrogen líquid del bany pot portar a una homogeneïtzació de  $J_C$  i un augment del volum transitat però no augmenta  $\rho_N$  del material [86]. Caldrà utilitzar noves estratègies per disminuir  $J_C$  del material i a l'hora augmentar  $\rho_N$ .

### 5.2 Conclusions del Capítol

En aquest Capítol s'ha vist el comportament de mostres texturades amb el mètode de Bridgman davant de mesures de limitació de corrent. Degut a l'escalfament als contactes per efecte Joule degut a la resistència de contacte i l'elevat  $J_C$  del material, la transició queda confinada a la zona propera al contacte d'injecció de corrent. Aquest confinament provoca que només un  $\simeq 10\%$  del volum de la mostra superconductora transiti a l'estat normal. Aquest fet limita la potencialitat d'aquestes mostres de cara a l'aplicació de limitació de corrent. Mitjançant mesures de curtcircuit en funció de la temperatura s'ha demostrat que reduint  $J_C$  del material és possible disminuir l'efecte de l'escalfament als contactes i fer transitar un volum superior de mostra superconductora. En els següents Capítols es veuran quines han estat les estratègies seguides per aconseguir una transició homogènia del material i augmentar la potencialitat del material.

# Capítol 6

## Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

En el Capítol anterior s'ha vist el comportament de mostres d'alt  $J_C$  per l'aplicació de limitació de corrent. S'ha demostrat que la transició per corrent queda localitzada al costat dels contactes d'injecció de corrent com a conseqüència de l'escalfament per efecte Joule en aquests. Aquesta transició localitzada provoca que només  $\simeq 10\%$  del material contribueixi a la limitació de corrent amb la conseqüent reducció de la potencialitat del material.

Mitjançant la disminució de  $J_C$ , augmentant la temperatura del bany de nitrogen líquid, s'ha aconseguit augmentar el volum de material transitat, si bé aquesta transició ha resultat inhomogènia. Aquesta estratègia té com a conseqüència una disminució de la potencialitat del material degut que es produeix una reducció de  $J_C$  però no hi ha un augment de  $\rho_N$ .

El dopatge amb ions metàl·lics com el Mg, Zn o el Ni de la fase superconductora Y123 provoca una disminució de  $T_c$  i un lleuger augment de  $\rho_N$ . Així, dopant el material amb aquests ions es pot controlar  $T_c$  i baixar  $J_C$  sense haver de variar la temperatura del bany, cosa que comportaria l'utilització de criostats pressuritzats en un futur dispositiu. És a dir, reduir  $J_C$  del material via controlar les propietats fonamentals d'aquest i no via la variació de la tem-

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

peratura del bany.

En aquest Capítol es veurà tots els processos que s'ha seguit per optimitzar la distribució de dopants en el volum superconductor: canvi del dopant, diferents mètodes de preparació dels precursors superconductors, i les propietats de limitació dels materials resultants.

### 6.1 Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en el corrent crític

Tal com s'ha vist al Capítol d'Introducció, més concretament a la Secció 1.2.4, el dopatge del material amb ions metàl·lics pot reduir de manera dràstica  $T_c$ . En la gràfica 6.1 es pot veure la variació de  $T_c$  del  $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$ .

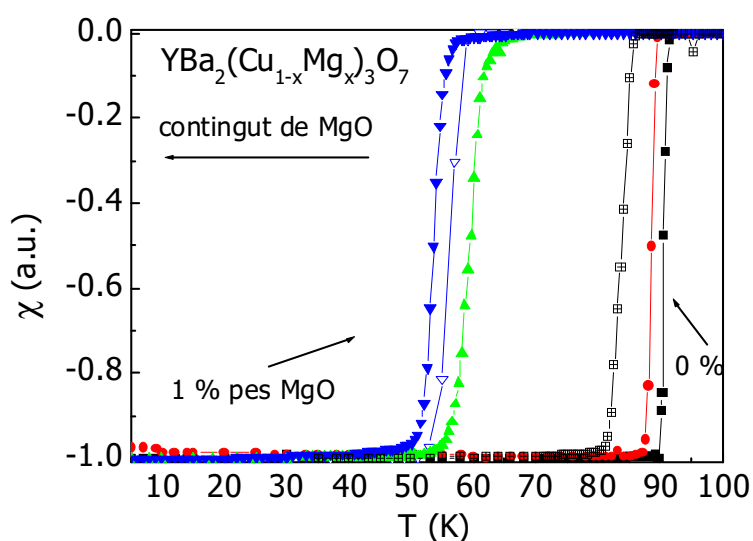


Figura 6.1: Evolució de la  $\chi$  amb la temperatura per variats continguts de Magnesi entre un 0 % i 1.0 % pes [18].

Altres ions no magnètics com el Zn es comporten de manera similar, en canvi ions magnètics com el Ni provoquen una reducció de  $T_c$  menys abrupte. El canvi en  $T_c$  amb el contingut atòmic de dopant amb els diferents dopants és,

## 6.1 Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en el corrent crític

$$\begin{aligned}\frac{dT_c}{dx} &\simeq -12 \text{ K/\% at pel Mg} \\ \frac{dT_c}{dx} &\simeq -11 \text{ K/\% at pel Zn} \\ \frac{dT_c}{dx} &\simeq -3 \text{ K/\% at pel Ni}\end{aligned}$$

(6.1)

Com a conseqüència de la baixada de  $T_c$  també hi ha una reducció en  $J_C$ . A la Figura 6.2 es pot veure com disminueix  $J_C$  per mostres amb diferents continguts de Mg. Lògicament, augmentant el contingut de dopant baixa el valor de  $J_C$ . Pel cas del Zn s'obtenen resultats similars, i en el cas del Ni aquesta disminució és menor per continguts similars de dopant.

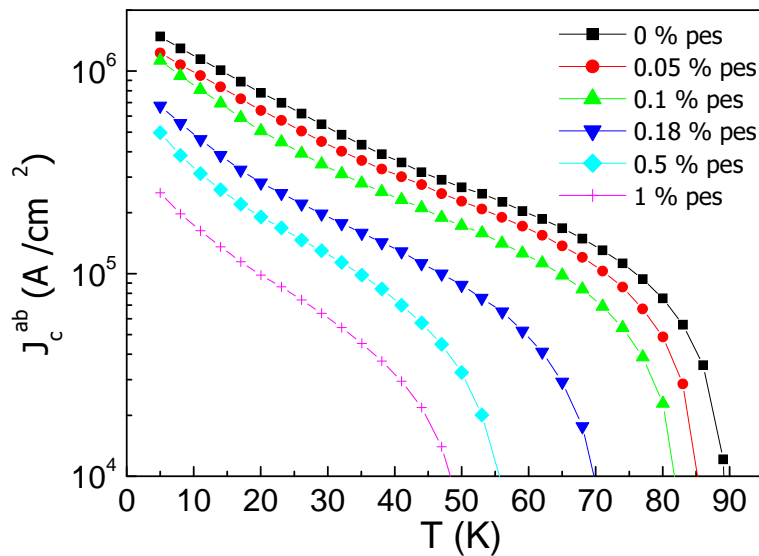


Figura 6.2: Evolució de  $J_C$  amb la temperatura per varis continguts de Magnesi entre un 0 % i 1.0 % pes.

En definitiva, dopant el material amb Mg, Zn o Ni podem sintonitzar tant  $T_c$  com  $J_C$  al valor que necessari per l'aplicació. D'aquesta manera el prototip es podrà dissenyar sense la necessitat d'utilitzar un criostat pressuritzat per augmentar la temperatura del bany.

### 6.2 Homogeneïtat en el dopatge

La homogeneïtat en  $J_C$  és fonamental per l'aplicació de limitació de corrent, per tant, cal estudiar quina és la homogeneïtat de la distribució dels dopants, i quina és la influència del dopants o el mètode de preparació en aquesta.

S'ha utilitzat 3 dopants diferents per estudiar la dependència de l'ió dopant en la homogeneïtat de les propietats de limitació. En la Taula 6.2 es pot veure quin és el radi atòmic dels diferents dopants i del coure.

Ió	Radi Iònic (Å)
Cu	1.28
Mg	1.60
Zn	1.34
Ni	1.35

Taula 6.1: Radi iònic pel coure i els diferents ions dopants utilitzats.

Les primeres mostres dopades s'han crescut utilitzant la pols que s'ha reaccionat estat sòlid. Un cop crescudes les barres superconductores s'ha pres 3 petits bocins ( $V \simeq 1 \text{ mm}^3$ ) de cada mostra. Un cop oxigenats a 450 °C durant 200 h, per tal d'oxigenar òptimament el material, es mesuren amb un magnetòmetre SQUID aplicant un petit camp de  $H = 50e$  aplicat  $H \parallel ab$  per tal de maximitzar la resolució respecte petites deficiències d'oxigen. És molt important que les mostres estiguin òptimament oxigenades per tal que la transició del material sigui el més homogènia possible. A la Figura 6.3 es pot veure la inhomogeneïtat de la corba  $\chi(T)$  per vàries mostres provinents de la mateixa barra dopada amb Mg en el cas que la mostra estigui deficientment oxigenada.

En la gràfica 6.4 es pot veure la corba de  $\chi(T)$  per 3 petites mostres provinents d'una barra dopada 1.15% at de Mg ,tres amb 1.1% at de Zn i tres amb 3.29% at de Ni.

## 6.2 Homogeneïtat en el dopatge

---

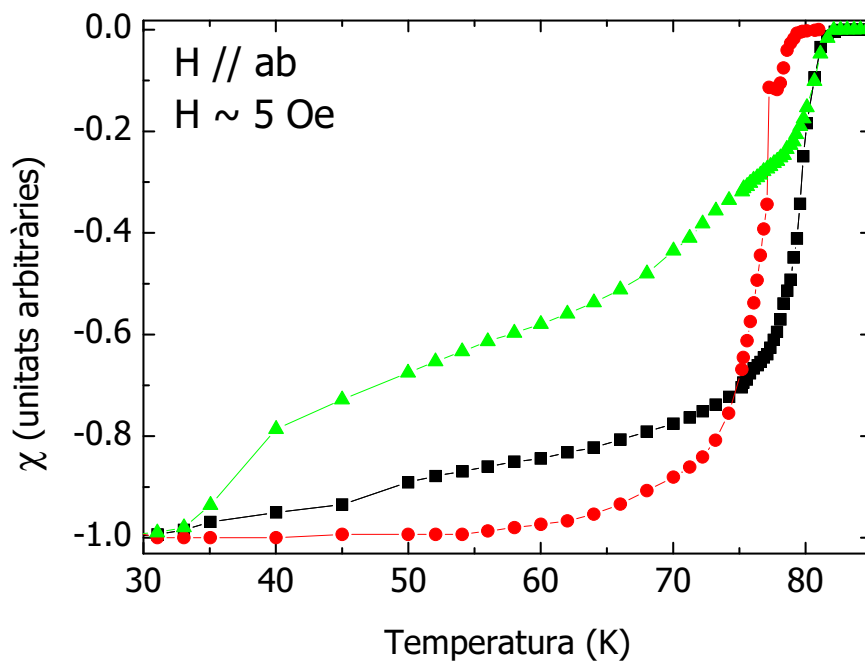


Figura 6.3: Corba  $\chi(T)$  per tres mostres provinents de la mateixa barra dopada 1.15 % at de Mg i deficientment oxigenada.

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

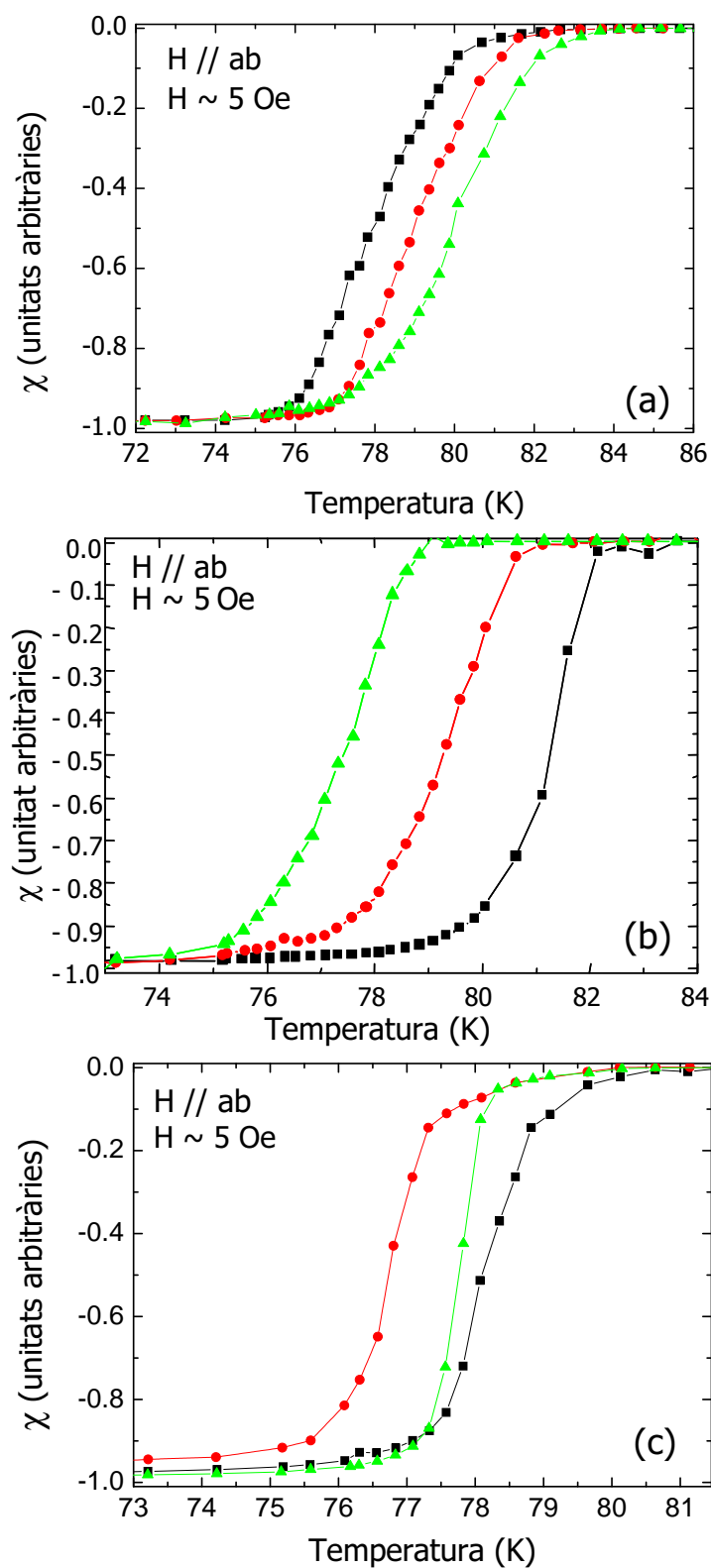


Figura 6.4: Corba  $\chi(T)$  per tres mostres provinents de la mateixa barra dopada 1.15% at Mg **(a)**, tres amb 1.1% at Zn **(b)** i tres amb 2.9% at Ni **(c)**.

## 6.2 Homogeneïtat en el dopatge

---

Com es pot veure resumit en la Taula 6.2 la homogeneïtat en el dopatge pels 3 diferents dopants és força similar. Fins i tot pel cas del Ni que presenta una dispersió en  $T_c$  similar, i on degut a que la pendent  $\frac{dT_c}{dx}$  és més petit que pel cas del Mg i el Zn, una inhomogeneïtat en la distribució de dopant hauria de provocar una diferència de  $T_c$  inferior.

	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$
no dopada	90.4 – 90.7	1.2 – 1.3
Mg	84.7 – 83.6	3.6 – 4.4
Zn	79.4 – 82.6	2.33 – 3.0
Ni	79.7 – 80.4	0.9 – 2.3

Taula 6.2: Resultats de  $T_c$  i  $\Delta T_c$  per les mostres no dopades i les produïdes amb pols reacció en estat sòlid pels 3 diferents àtoms dopants .

Així doncs, la inhomogeneïtat en el dopatge no ve induïda per l'ió dopant. Per tal d'establir si aquesta inhomogeneïtat prové del mètode de preparació del material s'ha preparat pols de Y123 reaccionant els ions dopants amb la fase Y123 en estat líquid, no via reacció d'estat sòlid com les mostres anteriors. Mitjançant la reacció en estat líquid la distribució d'ions a la pols de fase Y123 és més homogènia. S'ha preparat pols dopada amb Mg per texturar i comparar amb les mostres preparades amb pols per reacció d'estat sòlid. Un cop texturada i oxigenada s'ha pres 3 bocins provinents de la mateixa barra i mesurat  $\chi(T)$  en les mateixes condicions que les mostres anteriors. A la Figura 6.5 es poden veure les 3 transicions corresponents als 3 bocins preparats d'una barra texturada dopada amb 1.15 % at de Mg..

La homogeneïtat en utilitzar pols reaccionada en estat líquid no augmenta en comparació amb la pols reaccionada en estat sòlid. A la Taula 6.2 es pot veure  $T_c$  i  $\Delta T_c$  pels dos tipus de mostres. Per tant, la inhomogeneïtat present en el material texturat tampoc prové del procés de síntesi de la fase Y123 dopada.

Mesures realitzades en col·laboració amb l'empresa Diopma S.L. del contingut real de dopant dels petits bocins de les mostres dopades mitjançant la



## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

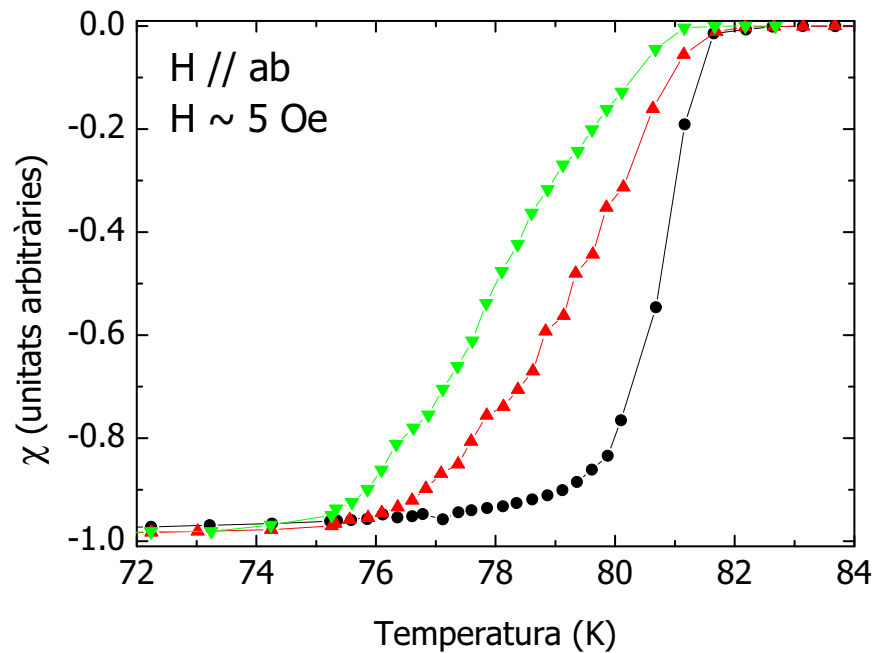


Figura 6.5: Corba  $\chi(T)$  per tres mostres provinents de la mateixa barra dopada 0.19% *wt* Mg amb pols preparada per reacció en estat líquid.

	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$
reacció en estat líquid	81.6 – 82.6	2.1 – 4.1
reacció en estat sòlid	84.7 – 83.6	3.6 – 4.4

Taula 6.3: Resultats de  $T_c$  i  $\Delta T_c$  per les mostres dopades amb Mg preparades amb pols reaccionada en estat líquid i en estat sòlid.

tècnica d'anàlisi composicional Induced Coupled Plasma, van suggerir que hi havia una relació entre la concentració local de partícules de Y211 i  $T_c$ . Així va portar a la hipòtesi que possiblement les partícules de Y211 que es formen durant la descomposició peritèctica de la fase Y123 durant la texturació absorbeixin part dels dopants donant lloc a una possible inhomogeneïtat. Així, el fet que les partícules de Y211 puguin absorbir una part dels dopants podria provocar una diferència en el grau de dopatge entre diferents zones del material texturat com es veu representat a la Figura 6.6. En aquesta Figura es pot veure els tres tipus de partícules de Y211 que es poden trobar al material texturat: un primer tipus de partícules de Y211 afegides a la barreja inicial i per

## 6.2 Homogeneïtat en el dopatge

tant sense dopant, un segon tipus de partícules formades durant la descomposició peritèctica que són dopades, i un tercer tipus de partícules que han estat afegides durant la barreja de la pols però sobre les quals ha crescut Y211 dopada. L'existència d'una zona més rica en partícules de Y211 dopades (Zona A) respecte una zona més rica en partícules de Y211 sense dopar (Zona B). La fase Y123 de la Zona A tindrà menys dopant disponible durant el creixement que la de la Zona B, i per tant, la  $T_c$  de la Zona A serà superior a la  $T_c$  de la Zona B provocant una inhomogeneïtat en  $T_c$  al llarg del material.

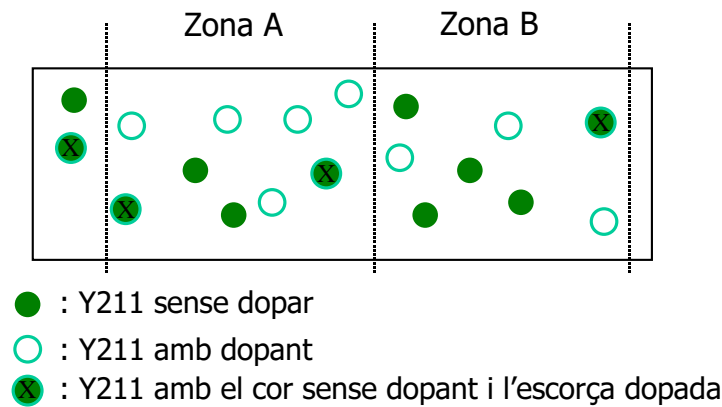


Figura 6.6: Representació esquemàtica de la possible inhomogeneïtat generada durant el procés de creixement per l'absorció de dopant per les partícules de Y211 produïdes durant la descomposició peritèctica. En la zona A hi ha més partícules de Y211 amb dopatge a diferència amb la Zona B, per tant,  $T_c$  de la zona A serà major que  $T_c$  de la zona B.

Per comprovar si aquesta és la causa de l'existència de inhomogeneïtat en  $T_c$  s'ha utilitzat la pols precursora produïda per reacció sol-gel on tant la fase Y123 com la Y211 han estat dopades [63]. En aquest cas s'ha utilitzat el Ni com a dopant degut que el pendent  $\frac{dT_c}{dx}$  és menor que ens els altres dopants i hauria de donar lloc a una inhomogeneïtat menor. La pols s'ha utilitzat per créixer barres texturades, i com en els casos anteriors, s'ha mesurat  $\chi(T)$  amb un magnetòmetre SQUID. Tal com es pot veure a la Figura 6.7, la homogeneïtat en  $T_c$  i  $\Delta T_c$  d'aquestes mostres és força superior a les produïdes amb els altres mètodes confirmant la hipòtesi de la incorporació del dopant en les partícules

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

de Y211 produïdes durant la descomposició peritèctica de la fase Y123.

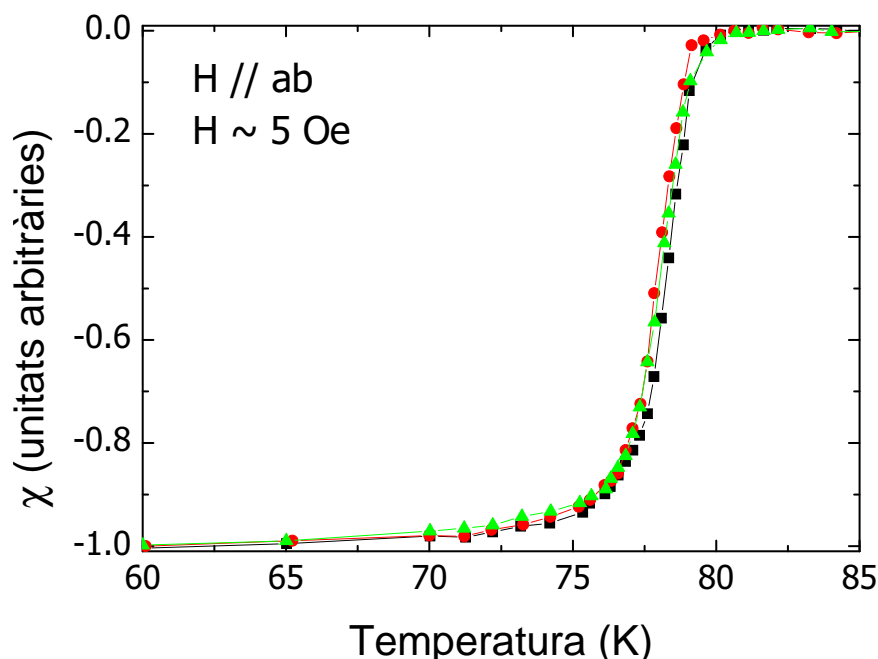


Figura 6.7: Corba  $\chi(T)$  per tres mostres provinents de la mateixa barra dopada 2.9% at Ni amb pols produïda per reacció sol-gel on la fase Y123 i Y211 han estat dopades.

### 6.3 Resistivitat de les mostres dopades

S'ha mesurat  $\rho_N$  amb un corrent de 10 mA de les barres dopades. Les mostres tenen una longitud de 3-4 cm. I les mesures han estat realitzades des de temperatura ambient fins 77 K mitjançant el desplaçament de la mostra en un gradient de temperatura amb l'equip experimental anteriorment descrit.

A la Figura 6.8 es pot veure les corbes de  $\rho_N$  per una mostra dopada amb 1.15 % at de Mg preparada amb la pols reacció en estat sòlid, una mostra dopada amb 1.1 % at de Zn preparada amb la pols en reacció en estat sòlid, i una mostra dopada amb 2.9 % at de Ni preparada amb la pols sintetitzada per reacció sol - gel. Tal com es pot veure, la  $\rho_N$  per les tres mostres és similar, d'entre  $9 - 12 m\Omega cm$ , i també similar pel cas de les mostres no dopades i òptimament oxigenades que tenen una  $\rho_N$  de  $\simeq 10 m\Omega cm$ . Així, tot i que alguns autors han vist un augment de  $\rho_{ab}$  i  $\rho_c$  per monocristalls dopats [90],

### 6.3 Resistivitat de les mostres dopades

---

en el cas de ceràmiques texturades de YBCO la dependència de  $\rho_N$  en factors microestructurals com la concentració de partícules Y211 o la densitat de microesquerdes és major que la del dopatge amb ions metàl·lics. Així, el possible augment degut als ions metàl·lics és un factor de segon ordre. Per això, en el nostre cas,  $\rho_N$  té aproximadament el mateix valor que per les mostres no dopades i òptimament oxigenades.

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

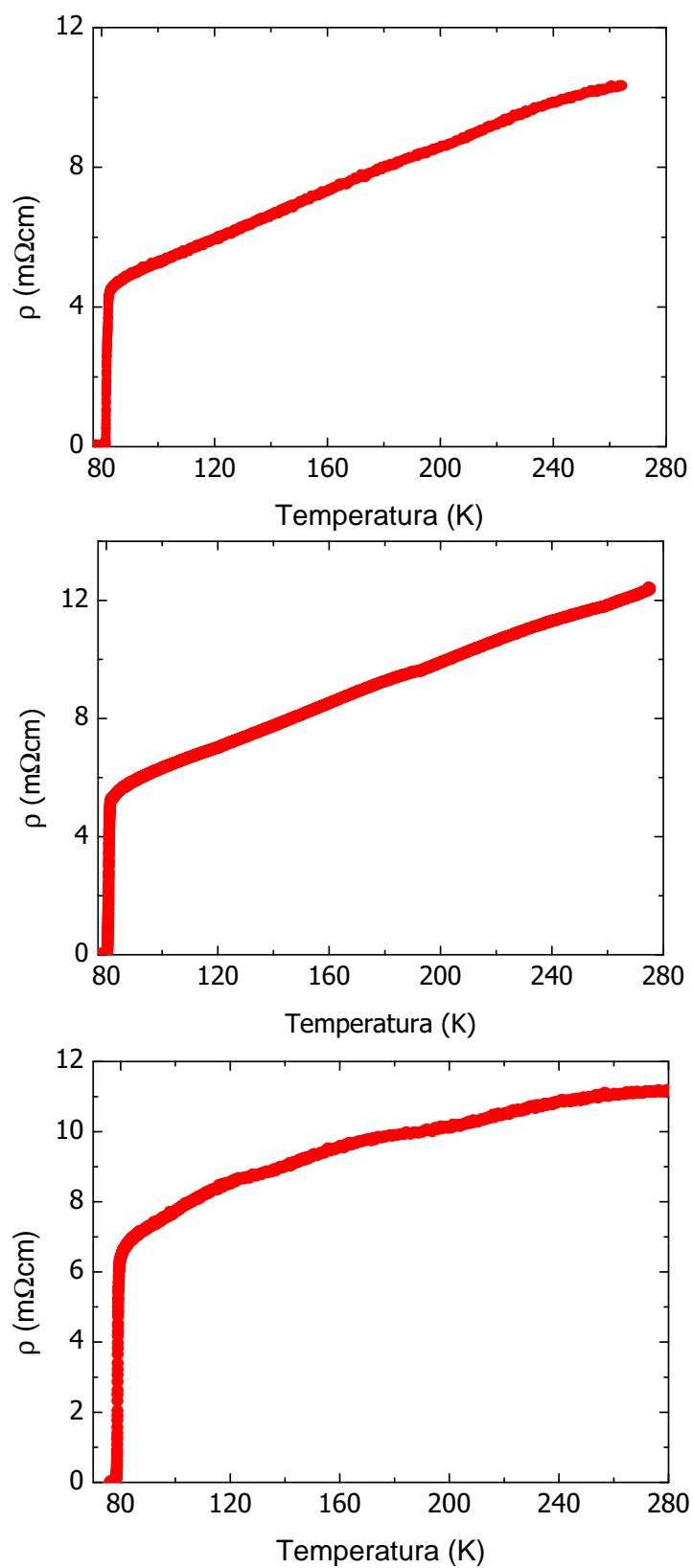


Figura 6.8: Corba de  $\rho_N$  per tres mostres dopades: 1.15 % at de Mg (a), 1.1 % at de Zn (b) i 2.9 % at de Ni (c).

## 6.4 Mesures de potència

---

### 6.4 Mesures de potència

En aquesta Secció es descriuran les mesures de potència realitzades sobre les mostres dopades. L'objectiu d'aquestes mesures és obtenir una transició homogènia de tot el volum del material superconductor per augmentar  $E_{Max}$  generat pel material. El sistema experimental utilitzat per aquestes mesures és una font polsada que genera curtcircuits de 10 ms. D'altra banda, les mesures s'han realitzat en funció de la temperatura utilitzant un criostat pressuritzat.

Les mesures realitzades es poden dividir en dos grups: un primer grup on es realitza una exploració de les propietats de limitació en funció de la temperatura per una potència baixa. Aquestes primeres permeten determinar la temperatura òptima de treball des del punt de vista de homogeneïtat de  $E_{Max}$  i  $I_C$ . Un cop determinada la temperatura òptima de treball s'augmenta la potència de les mesures a aquesta temperatura fixa fins que la mostra es deteriora per tal de conèixer qui és el punt màxim de treball ( $E_{Max}$ ) de les mostres.

És important destacar que les mesures s'han realitzat en funció de la temperatura utilitzant un criostat pressuritzat per tal d'establir quina és la  $T_c$  òptima des del punt de vista de les propietats de limitació, i així poder ajustar el nivell òptim de dopatge en cada cas. És a dir, el paràmetre que defineix quin és  $I_C$  és la diferència de temperatura entre el bany i  $T_c$  del material. Per exemple, és equivalent estudiar un material amb una  $T_c$  de 89 K i una temperatura del bany de 88 K que utilitzar un material amb una  $T_c$  de 78 K a una temperatura del bany de 77 K, que correspon al bany a pressió atmosfèrica.

#### 6.4.1 Mesures en funció de la temperatura

Les mesures que es presenten en aquesta Secció han estat realitzades a una mostra monodomini crescuda utilitzant la pols preparada amb reacció via sol-gel dopada amb 2.9 % at de Ni . Les mesures han estat realitzades a les

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

preses de voltatge del centre de la mostra utilitzant un oscil·loscop digital amb entrades diferencials. La configuració utilitzada per les mesures es pot veure en la Figura 6.9. A la Figura 6.10 es pot veure una mesura de limitació realitzada a una temperatura de 79.8 K. Cal destacar que mitjançant el control de  $J_C$  del material s'ha una transició del 100% del volum del material superconductor.

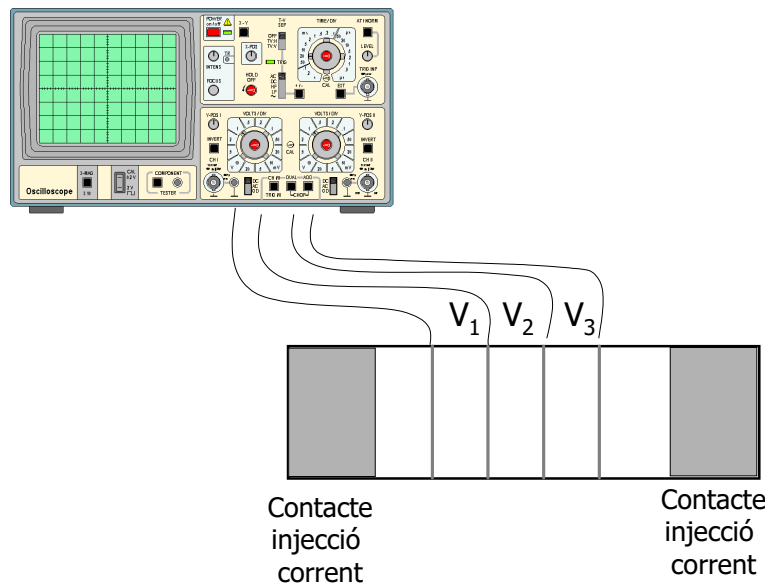


Figura 6.9: Configuració de mesura utilitzada en les mesures de potència.

La transició del material, si bé ha transitat un 100% del volum de material superconductor, no és homogènia. El camp elèctric ( $E$ ) generat durant la limitació no és homogeni, com tampoc és  $I_C$  del material. A la Figura 6.11 es poden veure les diferents corbes de intensitat i  $E$  per una de les preses de potencial del centre de la mostra corresponents als curtcircuits realitzats a diverses temperatures per la mostra dopada amb 2.9 % at Ni. Es pot comprovar com en augmentar la temperatura del bany  $J_C$  del material baixa ja que la transició té lloc per un corrent inferior.

Les diferències en  $E$  al llarg de la mostra provenen de la diferència en  $J_C$  i/o en  $\rho_N$ . Les diferències en  $J_C$  disminueixen conforme la temperatura del bany s'acosta a  $T_c$ , tal com es pot veure a la Figura 6.12 on es pot veure quin és  $I_C$  (definida com el corrent que genera un  $E$  de 50 mV/cm) en funció de la

## 6.4 Mesures de potència

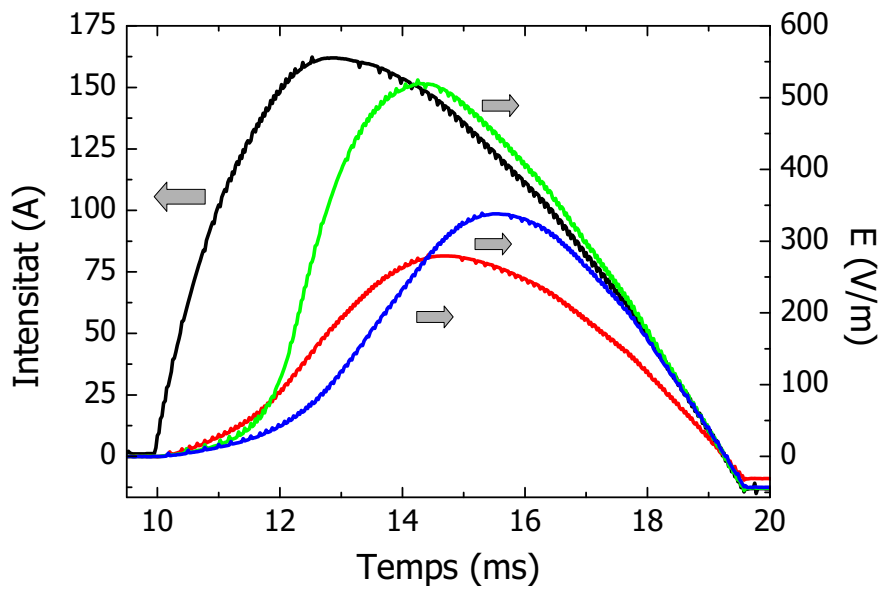


Figura 6.10: Mesura limitació per una mostra dopada 2.9 % at de Ni. A la Figura es pot veure la caiguda de tensió per les tres presses de voltatge del centre de la mostra superconductora i la intensitat que hi circula en funció del temps.

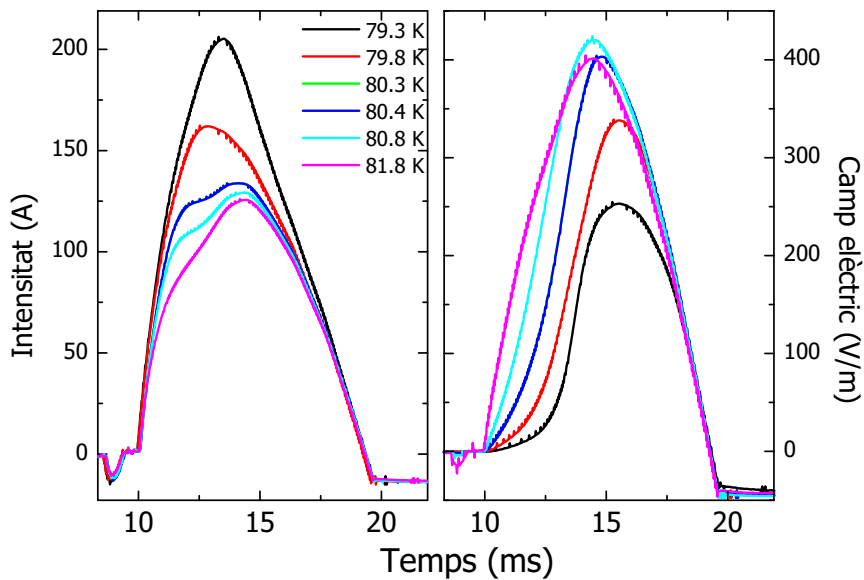


Figura 6.11: Corbes de intensitat i  $E$  per una presa de potencial del centre del material per varis curtcircuits realitzats en funció de la temperatura mantenint constant la potència injectada en el sistema fixa, per una mostra dopada 2.9 % at Ni.

temperatura per tres presses de voltatge del centre del material.



## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

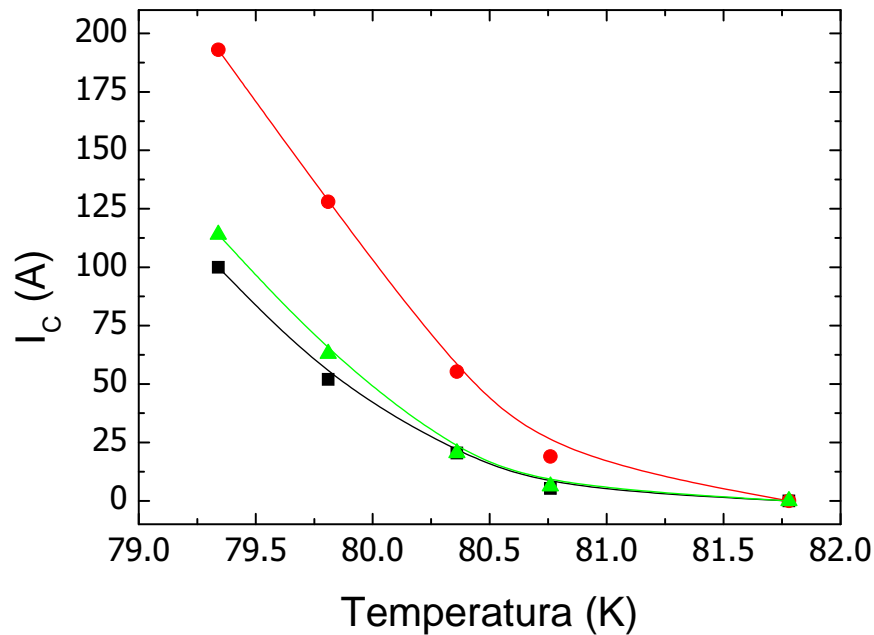


Figura 6.12: Evolució de  $I_C$  ( $I_C$  (50 mV/cm)) per tres preses de voltatge al centre d'una mostra dopada 2.9 % at Ni.

La dissipació al material es pot caracteritzar mitjançant  $E$  màxim desenvolupat durant cada procés de limitació. A la Figura 6.13 es pot veure com evoluciona  $E$  màxim desenvolupat en cada pols en funció de la temperatura per les tres preses de potencial del centre de la mostra mantenint fixa la potència subministrada al material. La presa de potencial que més genera  $E$  és també la que té  $J_C$  menor, ja que és la que comença la transició abans que les altres. Per això, mentre les altres dues preses encara no han transitat fins al seu valor màxim, absorbeix la major part de l'energia subministrada i el valor  $E$  és major que quan les altres han transitat. Un cop la dissipació en les altres zones del material puja, com s'està mantenint l'energia subministrada constant, la dissipació en aquesta disminueix.

Es pot calcular quina és  $\rho_N$  que genera aquest  $E$  màxim en les diferents zones del superconductor ja que  $\rho = \frac{E \cdot S}{I}$ , on  $S$  és la secció de la mostra. A la Figura 6.14 es pot veure  $\rho_N$  calculada per les mateixes preses de potencial. A les temperatures a les que s'ha realitzat les mesures i amb el corrent que es fa circular per la mostra, pràcticament les tres preses de potencial han

## 6.4 Mesures de potència

---

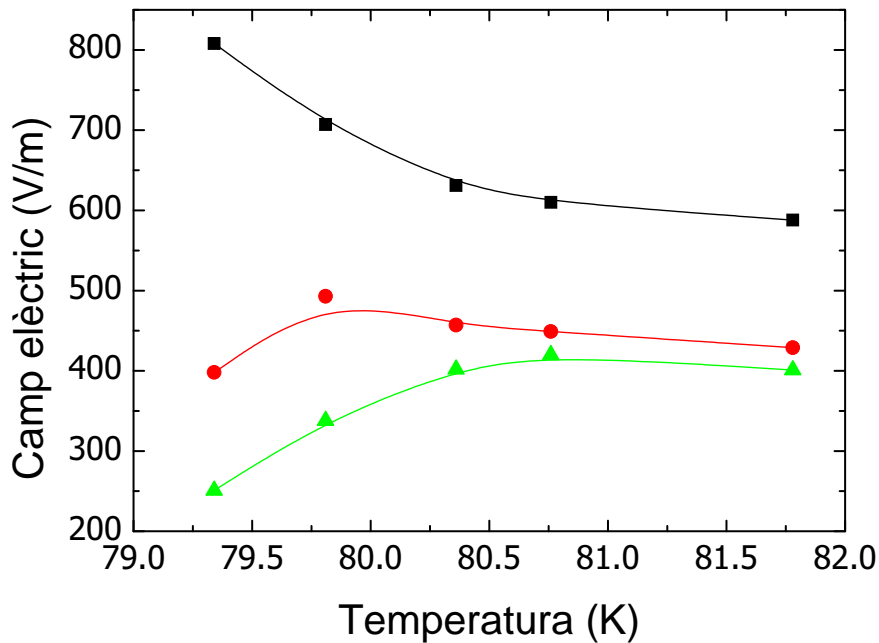


Figura 6.13: Evolució de  $E$  màxim generat en funció de la temperatura per diferents curtcircuits a potència constant per tres pressions de voltatge al centre d'una mostra dopada 2.9 % at de Ni.

arribat a l'estat normal i només una d'elles augmenta la dissipació en pujar la temperatura. Cal destacar que com la potència subministrada durant aquests curtcircuits és constant, la temperatura final de les diferents parts del material serà similar per les diferents mesures.

Així, tot i les diferències en  $I_c$  i en  $E$  màxim generat durant els diferents assajos de limitació, s'aconsegueix fer transitar el 100 % del volum de material superconductor mitjançant l'ajust de  $T_c$  del material via el dopatge. De cara a la construcció d'un prototip de limitador de corrent que no utilitzi un criostat pressuritzat només caldria dopar el material fins aconseguir satisfer,

$$T_{c \text{ estudiada}} - T_{\text{bany}} = T_{c \text{ dopatge òptim}} - 77.4 \quad (6.2)$$

A la Taula 6.4 es pot trobar quina és  $T_c$  mesurada a partir de mesures de  $\rho_N$  (T) per cada material i quina ha estat la temperatura del bany escollida per les mesures a més alta potència. A més a més, es pot trobar el valor de  $T_c$

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

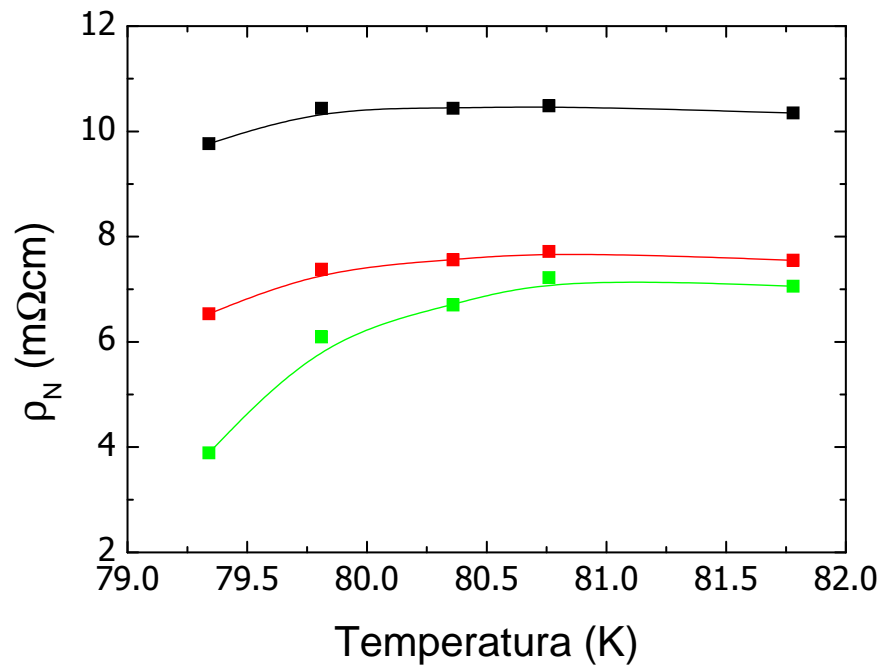


Figura 6.14: Evolució de  $\rho_N$  calculada a partir del  $E$  màxim generat per varis curtcircuits a potència constant en funció de la temperatura per tres pressions de voltatge al centre d'una mostra dopada 2.9 % at de Ni.

necessari per utilitzar un bany criogènic de nitrogen a 1 bar de pressió, i a partir d'aquesta  $T_c$  "òptima" es calcula el valor de dopatge apropiat per cada cas.

	% dopatge	$T_c$	$T_{bany}$	$T_c$ òptima	% dopatge òptim
Mg	1.15 % at	82.4	81.3	78.1	1.1
Zn	1.1 % at	81.0	80.3	77.7	1.2
Ni	2.9 % at	80	79.5	77.5	3.5

Taula 6.4: Valors òptims de dopatge per dissenyar un prototip de limitador de corrent amb nitrogen líquid a 1 bar

### 6.4.2 Mesures a temperatura fixa

Un cop a partir de les mesures en funció de la temperatura s'ha establert quina és la temperatura òptima de treball, cal determinar quin és el camp

## 6.4 Mesures de potència

elèctric màxim que es pot generar abans de la deterioració ( $E_{Max}$ ). Per això, fixant un  $I_C$  d'aproximadament 100 A, que és el corrent que s'ha utilitzat pels prototips de limitador de corrent, i buscant una regió on la transició sigui el màxim homogènia possible, es pot fixar una temperatura del bany. En el cas de la mostra anterior, la temperatura de treball es va fixar a  $\simeq 79.5$  K. Mantenint la temperatura del bany fixa s'augmenta el corrent injectat a la mostra, i per tant, l'energia que es subministra a aquesta fins que aquesta es deteriora. La configuració per la mesures utilitzada és la mateixa que en el cas de les mesures anteriors en funció de la temperatura. A la Figura 6.15 es pot veure una de les mesures de curtcircuit realitzades a una mostra dopada abans que aquesta es deteriorés en la següent mesura.

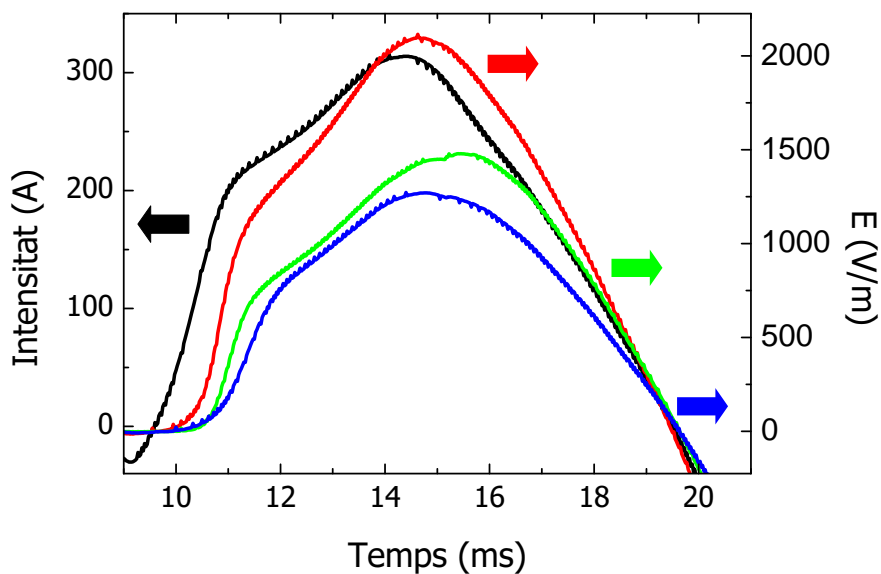


Figura 6.15: Mesura limitació on es genera  $E_{Max}$  per una mostra dopada 2.9 % at Ni. La mesura ha estat realitzada a una temperatura de  $\simeq 79.5$  K.

Durant aquestes mesures es va incrementant l'energia que es subministra al material a partir d'augmentar el voltatge que es subministra al primari del transformador que s'utilitza per realitzar les mesures i que es pot veure a la Figura 3.22. A la Figura 6.16 es poden veure les corbes de intensitat i voltatge per una presa de potencial del centre de la mostra dopada 2.9 % at Ni. Aquestes corbes corresponen als assajos realitzats augmentant la potència

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

subministrada al material mantenint la temperatura del bany fixa a  $\simeq 79.5$  K. Es pot apreciar com en augmentar la potència subministrada al sistema el corrent que circula per la mostra, i per tant la dissipació del material creixen.

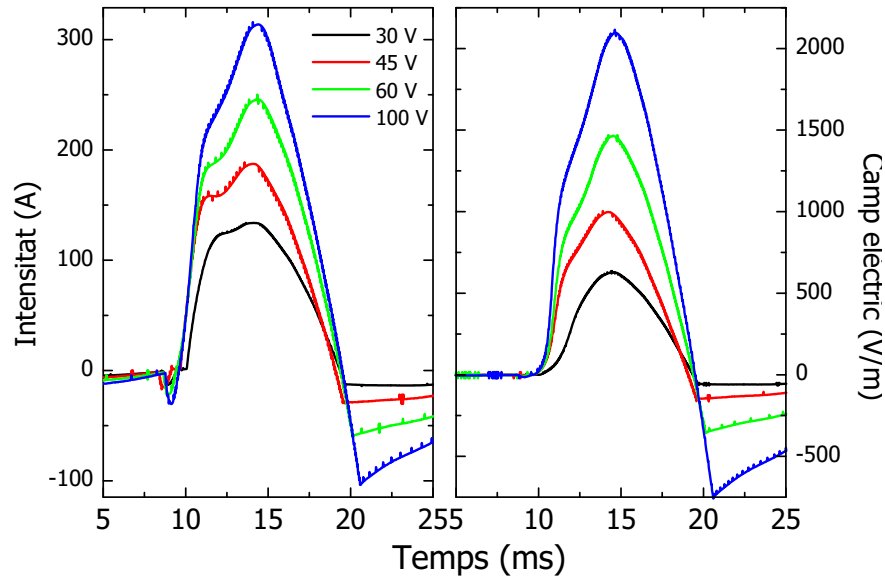


Figura 6.16: Corbes de intensitat i  $E$  per una presa de potencial del centre del material per varis curtcircuits realitzats augmentant la potència injectada en el sistema i mantenint fixa la temperatura, per una mostra dopada 2.9 % at Ni.

La deterioració de la mostra prové de l'escalfament que pateix aquesta en absorbir l'energia associada al curtcircuit. A la Figura 6.17 es pot veure la mesura de curtcircuit on es va deteriorar la mostra de les figures anteriors. Tal i com es pot apreciar, en una de les preses de tensió es produeix un augment brusc de  $E$ . En deteriorar-se augmenta  $\rho_N$  localment i dissipa més energia, finalment, la mostra arriba a deteriorar-se totalment i es produeix pràcticament un circuit obert de manera que tota l'energia es dissipa en aquesta regió.

A la Figura 6.18 es pot veure com evoluciona  $\rho_N$  per cada presa de potencial en funció del temps durant el curtcircuit i en la subfigura superior la intensitat que s'ha injectat en el material. Tal com es pot apreciar, un cop es produeix la transició la resistència del material comença a augmentar degut a l'increment de temperatura.

## 6.4 Mesures de potència

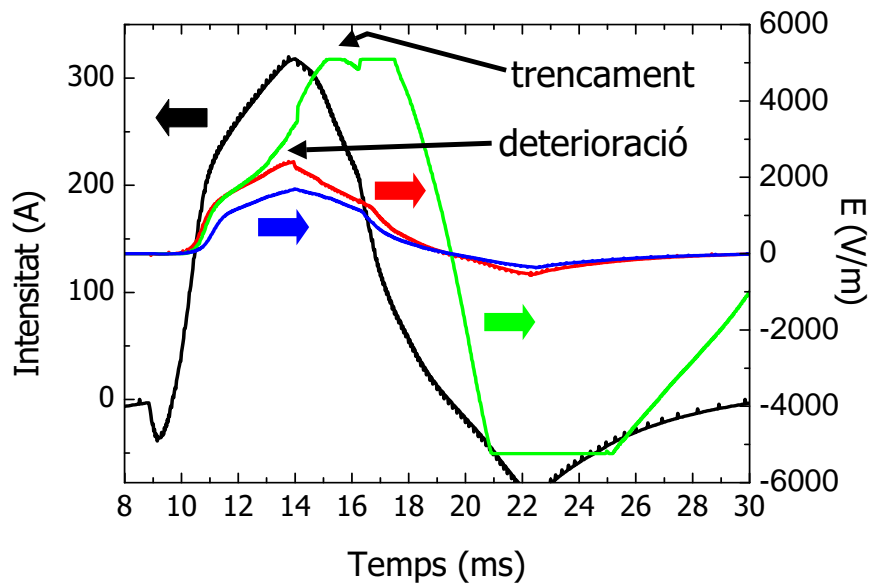


Figura 6.17: Mesura de limitació per una mostra dopada 2.9 % *at Ni* on s'arriba a deteriorar el material.

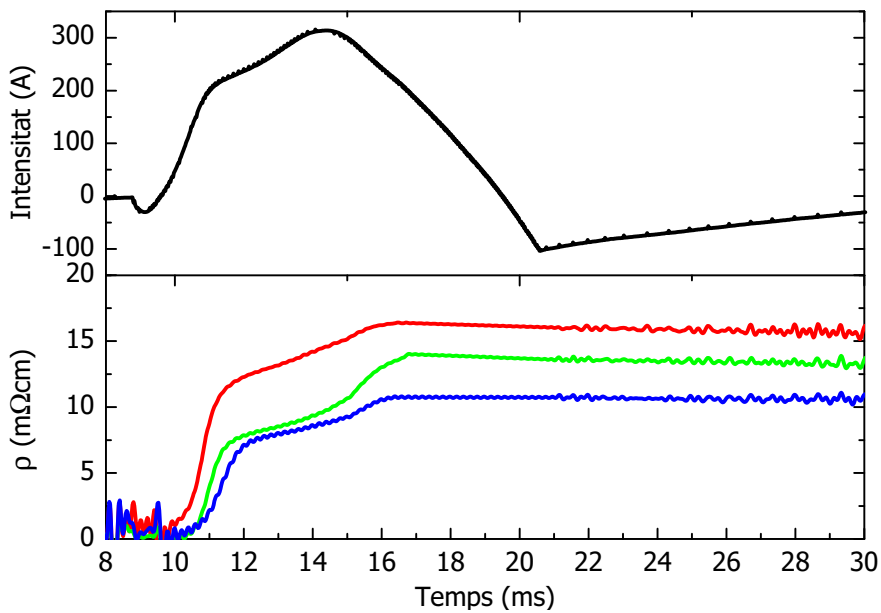


Figura 6.18: Evolució de  $\rho_N$  durant una mesura de curtcircuit en funció del temps per una mostra dopada 2.9 % *at Ni*.

A la Taula 6.5 es pot veure quin són els valors característics per les diferents mostres dopades de  $E$  promitjat per tota la mostra ( $E_{element}$ ), el camp elèctric màxim local  $E_{Max}$ , el quocient entre  $E_{Max}$  i  $E$  mínim, la màxima densitat

## Capítol 6. Efecte del dopatge amb ions metàl·lics en la transició

d'energia absorbida pel material ( $e$ ) i la temperatura final assolida durant el pols calculada a partir de l'energia ( $T_{final}$ ) tenint en compte la dependència en temperatura de  $c_p$ .

	$E_{element}$ (V/m)	$E_{Max}$ (V/m)	$E_{Max}/E_{Min}$	$e$ (J/m <sup>3</sup> )	$T_{final}$ (K)
sense dopar	200	500	11	$1.10 \cdot 10^7$	400
Mg	1200	1400	3.4	$1.17 \cdot 10^8$	101
Zn	1000	1200	4.0	$1.21 \cdot 10^8$	101
Ni (sol-gel)	1800	2100	1.66	$1.52 \cdot 10^8$	105

Taula 6.5: Taula resum de les característiques de limitació per les mostres dopades amb diferents ions metàl·lics

### 6.5 Conclusions del Capítol

S'ha preparat barres superconductores monodomini dopades amb diferents ions metàl·lics. Mitjançant el dopatge del material s'ha aconseguit sintonitzar  $T_c$  del superconductor, i en conseqüència, controlar  $J_C$ . En estudiar la homogeneïtat en la distribució espacial dels dopants, i per tant en  $T_c$  i  $J_C$ , s'ha vist que degut a la incorporació dels dopants a les partícules de Y211 formades durant la descomposició peritèctica apareixen diferència de  $T_c$  a llarg del material. Aquestes inhomogeneïtats en  $T_c$  han estat eliminades mitjançant la utilització de pols superconductora sintetitzada mitjançant sol-gel que permet dopar tant la fase Y123 com la fase Y211. D'aquesta manera s'ha obtingut barres texturades de YBCO amb una homogeneïtat en  $T_c$  similar a les mostres no dopades i òptimament oxigenades.

Mitjançant el control de  $J_C$  s'ha aconseguit que en els assajos de curtcircuit hi hagi una transició en tots els casos el 100 % del volum superconductor. Les diferències en  $\rho_N$  i  $T_c$  s'han vist reflexades en diferències tant en  $I_Q$  com en  $E$  generat durant la transició. Si bé, les mostres dopades i crescudes amb pols reaccionada per sol-gel han mostrat una major homogeneïtat en  $E$ . La major

## 6.5 Conclusions del Capítol

---

homogeneïtat en  $E$  provoca que l'energia associada al curtcircuit ( $e = j \cdot E$ ) es dissipï en tot el volum superconductor. Com que els gradients tèrmics al llarg de la mostra provoquen dilatacions diferencials i poden provocar una deterioració, la major homogeneïtat en  $E$  fa que aquestes mostres assoleixin valors de  $E_{Max}$  superiors, i com a conseqüència, l'energia màxima absorbida abans de la deterioració del material sigui  $\simeq 25\%$  superior a altres mostres.

En definitiva, mitjançant el dopatge del material amb ions metàl·lics s'ha aconseguit fer transitar del 100 % del volum de superconductor. La distribució de l'energia al llarg de tot el volum ha fet augmentar la capacitat de limitació del material de 200  $V/m$  en el cas de les mostres no dopades i òptimament oxigenades a valors de l'ordre de 1200 – 1800  $V/m$  en el cas de les mostres dopades amb ions metàl·lics. D'altra banda degut que el valor de  $\rho_N$  no ha augmentat respecte les mostres no dopades, no s'ha assolit tota la potencialitat del material. Cal doncs, que a l'hora que es fa baixar  $J_C$  s'augmenti  $\rho_N$  per augmentar encara més la potencialitat del material tal com es veurà en el Capítol 7.





# Capítol 7

## Efecte del contingut d'oxigen en la transició

En el Capítol anterior s'ha vist com a partir de la reducció de  $J_C$  via el control de  $T_c$  amb el dopatge amb ions metàl·lics s'ha aconseguit transitar el 100 % del volum de material superconductor. L'energia associada al curtcircuit es distribueix en tot el volum superconductor i això permet assolir valors de  $E_{Max}$  superiors a les mostres no dopades i òptimament oxigenades. Tot i això, la potencialitat del material no ha estat assolida degut al fet que  $\rho_N$  no ha augmentat amb el dopatge del material. En la secció 1.2.2 s'ha vist com les propietats del material canvien dràsticament amb el contingut d'oxigen de la fase Y123 ( $\delta$ ). Controlar  $\delta$  permet establir la  $T_c$  desitjada, i tal com es pot veure a la Figura 1.10,  $\rho_N$  augmenta fins al punt de ser un compost no superconductor i aïllant per continguts d'oxigen baixos.

Per tal d'aconseguir la màxima potencialitat del material s'ha explorat la possibilitat d'utilitzar el control de  $\delta$  de cara a assolir el valor de  $J_C$  o  $T_c$  desitjat. L'avantatge d'aquesta estratègia respecte el dopatge del material és, en primer lloc, el fet que  $\rho_N$  augmenta de manera brusca disminuint el contingut d'oxigen, d'altra banda el fet de no utilitzar dopants, que han de ser controlats per optimitzar la homogeneïtat en  $T_c$ , fa més fàcil d'obtenir una

millor homogeneïtat. En aquest Capítol es mostrarà el control de  $\delta$  i com això afecta a la homogeneïtat en  $T_c$  i en les propietats de limitació del material.

### 7.1 El control del contingut d'oxigen en el material

En aquesta secció es veurà com controlar el contingut d'oxigen del material així com els resultats obtinguts en  $T_c$ , homogeneïtat i  $\rho_N$ . És important remarcar que tots els resultats que es presenten en aquest Capítol han estat realitzats sobre mostres texturades no-dopades utilitzant pols comercial.

#### 7.1.1 Tractaments tèrmics per controlar el contingut d'oxigen

Tal com ja s'ha vist a la secció 1.2.3 el contingut d'oxigen ( $\delta$ ) en la fase Y123 es pot modificar o bé variant la temperatura del procés d'oxigenació, o bé variant la pressió parcial d'oxigen durant aquest procés. Tecnològicament és més senzill variar la temperatura del procés d'oxigenació que no pas la pressió parcial d'oxigen dintre d'un forn, per tant, s'ha mantingut la pressió d'oxigen a 1 bar dintre del forn i s'ha variat la seva temperatura per estabilitzar continguts d'oxigen diferents. El temps d'oxigenació ( $T_{ox}$ ) no s'ha variat respecte a les mostres oxigenades a 450 °C per assegurar que la mostra ha assolit  $\delta$  corresponent a la fase d'equilibri per cada  $T_{ox}$  en tot el volum superconductor. Cal remarcar que un cop finalitzat el tractament d'oxigenació, la mostra ha estat extreta del forn abans de baixar la temperatura del forn. D'aquesta manera s'evita que la mostra absorbeixi oxigen durant la baixada lenta de temperatura on es situarà en zones del diagrama de fases temperatura -  $\delta$  amb diferents continguts d'equilibri.

A la Figura 7.1 es pot veure la corba  $\chi(T)$  per tres petites mostres texturades ( $V \simeq 1 \text{ mm}^3$ ) oxigenades a diferents temperatures. Aquesta Figura mostra com variant  $T_{ox}$  es pot controlar la  $T_c$  del material superconductor sense eixamplar de manera considerable la transició com es troba resumit a la Taula 7.1.1.

## 7.1 El control del contingut d'oxigen en el material

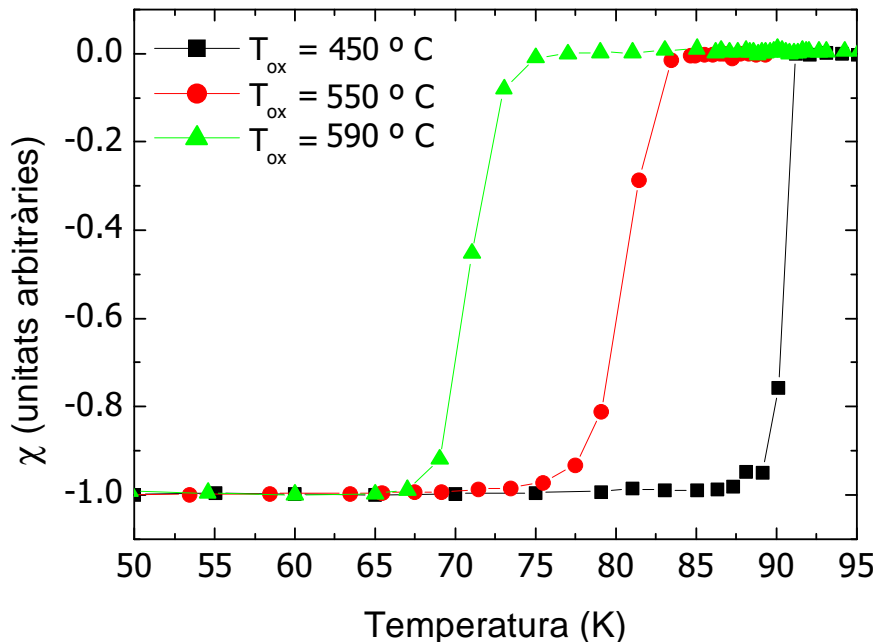


Figura 7.1: Evolució de la  $\chi$  amb la temperatura per tres mostres oxigenades a diferents  $T_{ox} = 450 \text{ °C}$ ,  $550 \text{ °C}$  i  $590 \text{ °C}$  durant 225 h i a una pressió d'oxigen de 1 bar.

Per estudiar la homogeneïtat de la transició superconductora s'ha pres dues mostres provinents de la mateixa barra superconductora un cop aquesta s'havia oxigenat. A la Figura 7.2 es pot veure com la mesura de  $\chi(T)$  per dues mostres provinents de la mateixa barra texturada oxigenada a  $590 \text{ °C}$ . Aquesta transició és pràcticament igual en quant a  $T_c$  i només la cua de la transició és diferent cosa que fa que presentin amplades lleugerament diferents. En definitiva, s'ha mostrat com variant el contingut d'oxigen del material oxigenant a diferents temperatures, és possible de controlar  $T_c$  del material.

### 7.1.2 L'efecte sobre $\rho_N$

Als Capítols anteriors s'ha vist el gran efecte que té  $\rho_N$  en les propietats de limitació del material. Per tant, l'estratègia del control del contingut d'oxigen del material s'ha seguit de cara a augmentar  $\rho_N$  amb la conseqüent

## Capítol 7. Efecte del contingut d'oxigen en la transició

$T_{ox}(\text{°C})$	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)
450 °C	91.3	1.6
550 °C	86.5	4.8
590 °C	77.1	3.9

Taula 7.1: Valors de  $T_c$  i  $\Delta T_c$  per mostres texturades oxigenades a 450 °C , 550 °C i 590 °C i 1 bar de pressió parcial d'oxigen durant 225 h.

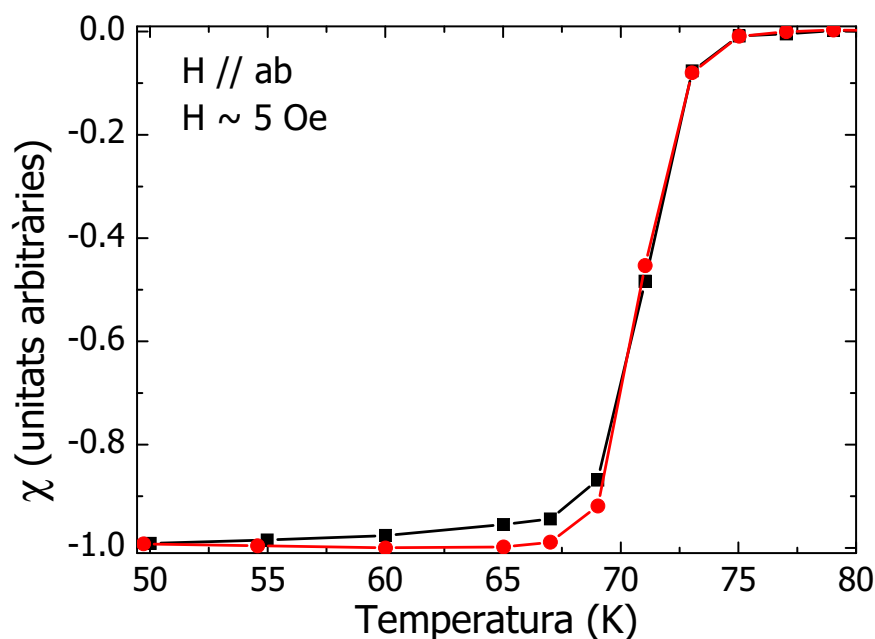


Figura 7.2: Evolució de la  $\chi$  amb la temperatura per dos petites mostres provinents de la mateixa barra texturada oxigenada a 590 °C durant 225 h, a una pressió d'oxigen de 1 bar.

millora de les propietats de limitació del material. A la Secció 1.2.2 s'ha vist l'efecte que té l'oxigen sobre les propietats del material, tant en la seva estructura cristal·logràfica com a les propietats de transport i superconductores. Disminuint  $\delta$  es redueix el número de portadors del material amb el conseqüent augment de  $\rho_N$  (Figura 1.8).

A la Figura 7.3 es pot veure  $\rho_N$  per una barra ( $\simeq 3 \text{ cm}$ ) oxigenada a 550 °C. Es pot apreciar un fort augment en  $\rho_N$  i la pèrdua del caràcter metàl·lic que presenten les mostres oxigenades a 450 °C. Aquest canvi de comportament

## 7.1 El control del contingut d'oxigen en el material

---

ve donat per la contribució de  $\rho_c$  tal com es pot comprovar a la Figura 7.4. Si bé  $\rho_{ab}$  manté el seu comportament metàl·lic i no augmenta respecte la mostra oxigenada a 450 °C (veure la Figura 4.19),  $\rho_c$  augmenta respecte la mostra oxigenada a 450 °C des de 22  $m\Omega cm$  fins a 60  $m\Omega cm$  a 275 K. A més a més, el comportament de  $\rho_c$  passa de ser metàl·lic per sobre de  $T_c$ , per les mostres oxigenades a 450 °C, a tenir caràcter semiconductor per mostres oxigenades a 550 °C. Cal destacar que donat que  $\rho_R = \rho_{ab}\cos^2\theta + \rho_c \sin^2\theta$  i com que la contribució de  $\rho_c$  és major,  $\rho_N$  al llarg de l'eix de creixement té un comportament similar a  $\rho_c$ .

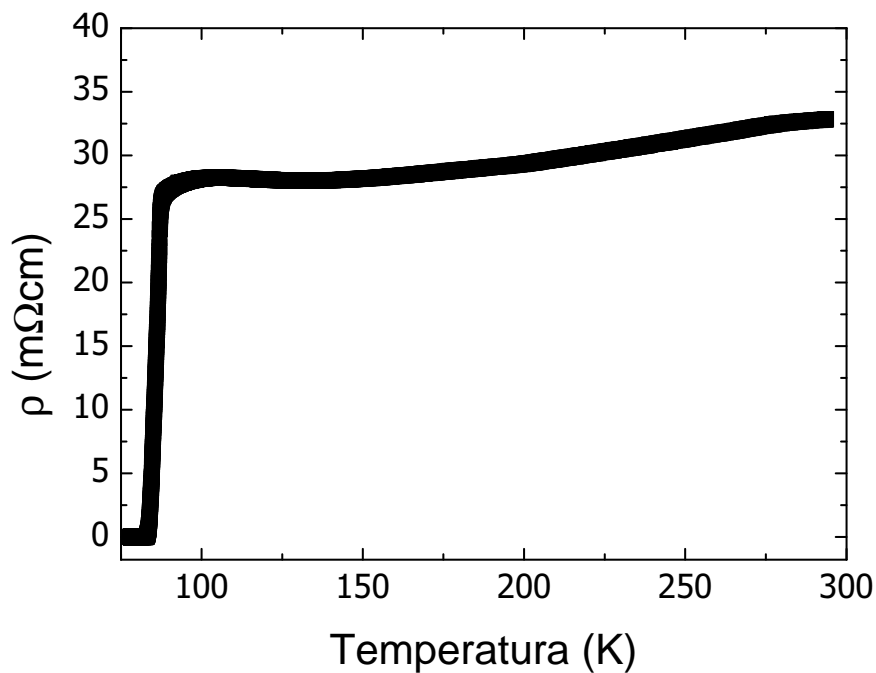


Figura 7.3:  $\rho_N$  en la direcció de creixement en funció de la temperatura per una barra monodomini texturada oxigenada a 550 °C durant 225 h.

En resum, mitjançant el control de  $\delta$  de les barres texturades s'ha aconseguit sintonitzar  $T_c$  d'una manera homogènia i amb una transició estreta. A més a més, degut al fort canvi en  $\rho_N$  que pateix la fase Y123 en variar  $\delta$ , les barres superconductores tenen  $\rho_N$  de l'ordre de 4 vegades superior a les de les barres oxigenades a 450 °C.

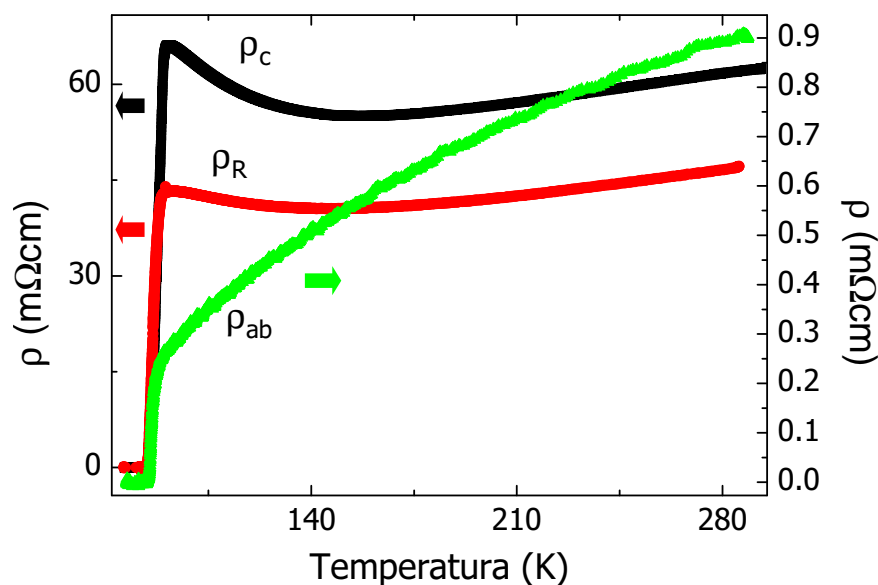


Figura 7.4:  $\rho_N$  en funció de la temperatura per tres petites mostres ( $\simeq 0.2 \text{ cm}$ ) provinents d'una barra texturada oxigenada a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 225 h. Les mostres han estat tallades segons les direccions ab, c i al llarg de l'eix de creixement (R) texturada.

## 7.2 Propietats de limitació

Un cop hem vist les propietats bàsiques de les barres texturades quan es control·la el contingut d'oxigen es pot passar a veure quines són les propietats de limitació d'aquestes. S'ha seguit un protocol similar al de les mostres dopades. Es realitzen assajos de curtcircuit de 10 ms subministrant una potència baixa al material, i es realitzen varis curtcircuits variant la temperatura per establir quin és el punt òptim de treball. Com a punt òptim s'entén aquella temperatura que fa que la homogeneïtat en  $E$  i  $I_Q$  sigui màxima i que tingui un  $I_Q$  de l'ordre de 100 A. Un cop s'ha establert quin és el punt òptim de treball, es fixa la temperatura del bany en aquest punt i s'augmenta la potència de les mesures fins assolir el camp elèctric màxim ( $E_{Max}$ ).

## 7.2 Propietats de limitació

### 7.2.1 Mesures de potència en funció de la temperatura

Per les mesures de potència s'ha utilitzat una oxigenació a 550 °C durant 225 h. Mitjançant aquesta oxigenació la mostra té una  $T_c$  de l'ordre de 86 K i una  $\rho_N$  d'aproximadament 32  $m\Omega cm$  a 300 K. La mostra s'introdueix en el criostat pressuritzat i es mesura mantenint fixa la potència que es subministra a la mostra i es varia la temperatura del bany. A la Figura 7.5 hi ha el resultat d'una mesura típica de limitació amb un curtcircuit de 10 ms per una mostra oxigenada a 550 °C durant 225 h. A la Figura es pot veure el  $E$  generat a dues preses de potencial del centre de la mostra superconductora i el corrent que hi circula per aquesta. Igual que en el cas de les mostres dopades amb ions metàl·lics, mitjançant el control de  $J_C$  a partir del control de  $T_c$  s'aconsegueix que durant la limitació hi hagi una transició de 100 % del volum del material superconductor. A partir d'una sèrie de curtcircuits per varies temperatures es pot mesurar  $I_C$  amb el criteri de 50 mV/cm, i el camp elèctric màxim generat durant cada curtcircuit.

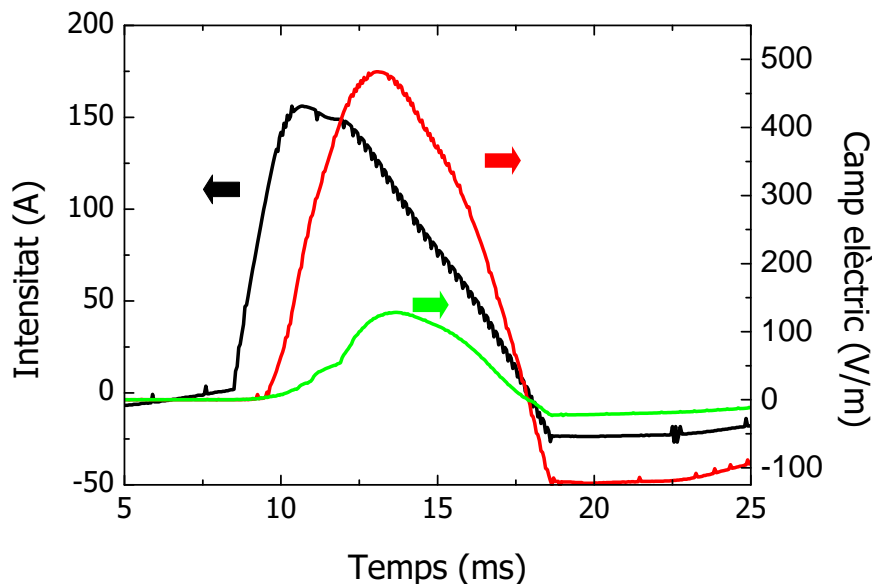


Figura 7.5: Mesura de limitació a  $\simeq 82.5K$  per una barra texturada oxigenada a 550 °C . A la Figura s'hi pot distingir el  $E$  generat a les dues preses de potencial del centre de la mostra i el corrent que hi circula per aquesta.



## Capítol 7. Efecte del contingut d'oxigen en la transició

A la Figura 7.6 es poden veure les corbes de  $E$  i intensitat pels diferents curtcircuits realitzats a potència fixa i variant la temperatura del bany per una barra texturada oxigenada a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tal i com es pot apreciar, conforme s'augmenta la temperatura del bany,  $J_C$  del material disminueix i la dissipació es fa major en el material.

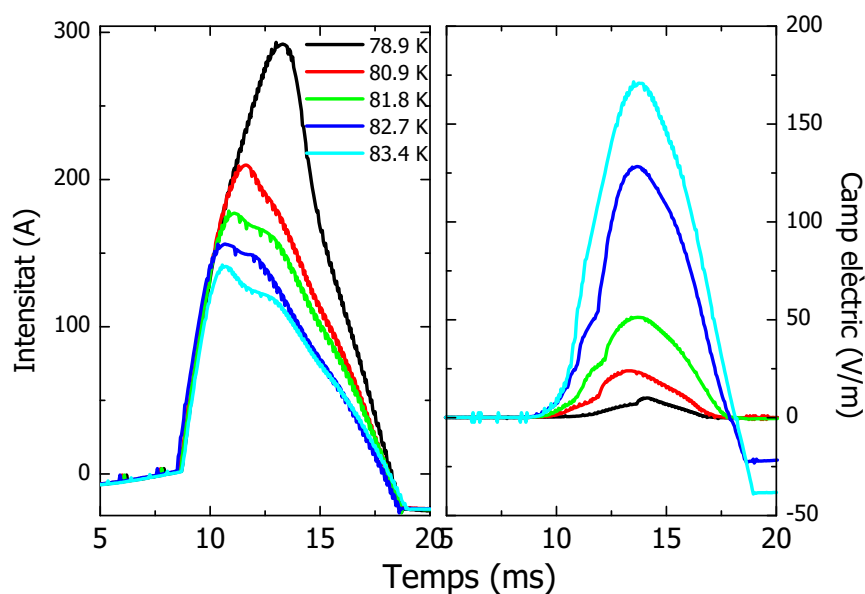


Figura 7.6: Corbes de intensitat i  $E$  per una presa de potencial del centre del material, per varis curtcircuits realitzats en funció de la temperatura mantenint constant la potència injectada en el sistema fixa, per una barra texturada oxigenada a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A la Figura 7.7 es pot veure l'evolució de  $I_C$  amb la temperatura per una mostra oxigenada a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  durant 200 h. Es poden veure les corbes de  $I_C$  per les dues preses de potencial del centre del material. La major homogeneïtat a nivell  $T_c$  queda reflexada en  $I_C$ . Les dues preses de potencial del centre transiten pràcticament al mateix corrent. Per obtenir una  $I_C$  de l'ordre de 100 A la temperatura del bany ha de ser de l'ordre de  $\simeq 83\text{K}$ .

Un altre paràmetre important de cara a establir la temperatura de treball és la homogeneïtat en  $E$ . A la Figura 7.8 es pot veure quin és  $E$  generat durant la sèrie de curtcircuits per varies temperatures del bany per la mateixa mostra texturada. Per una temperatura del bany de  $\simeq 83\text{K}$  la homogeneïtat ha començat a augmentar.

## 7.2 Propietats de limitació

---

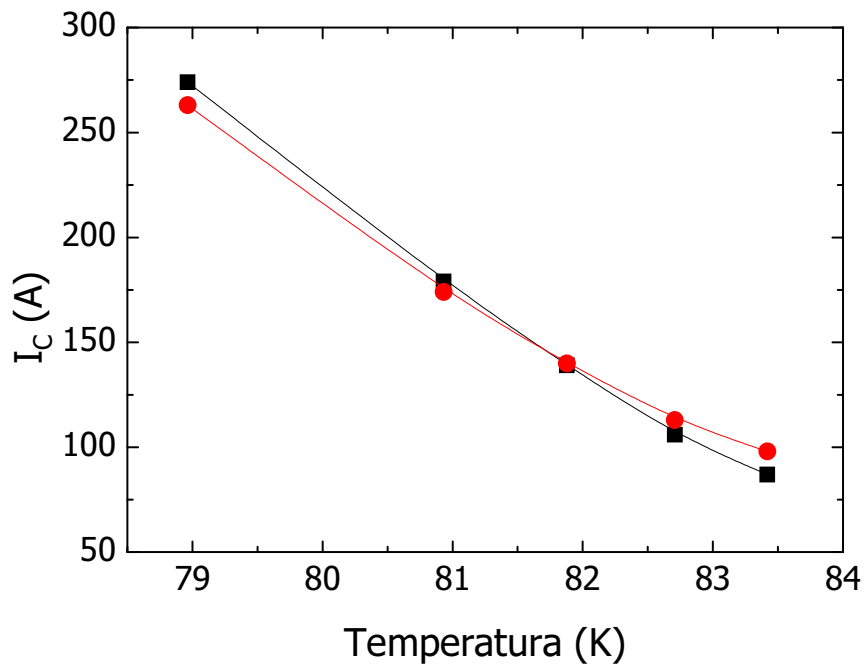


Figura 7.7:  $I_C$  en funció de la temperatura per una barra texturada oxigenada a 550 °C per les dues preses de potencial del centre.

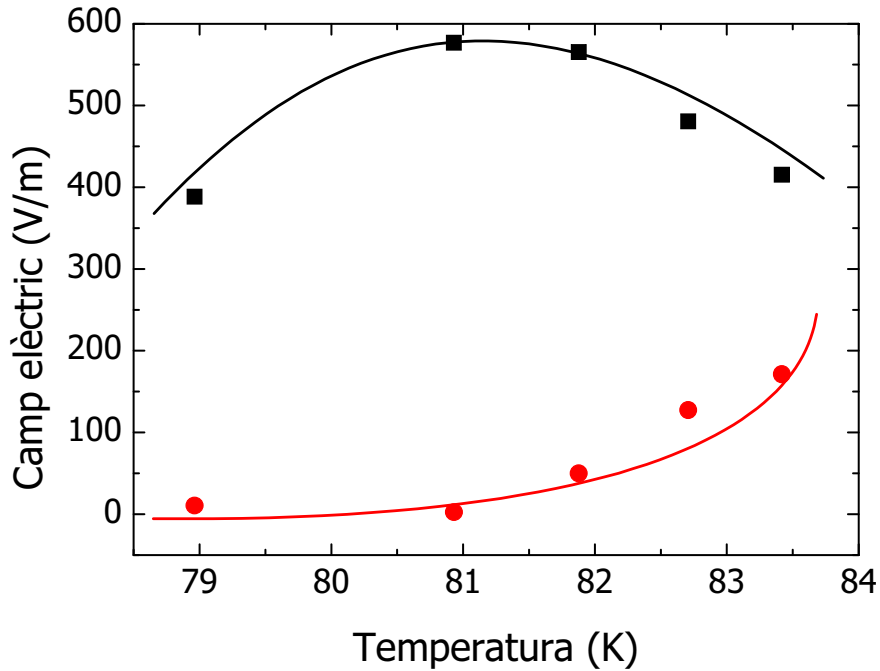


Figura 7.8:  $E$  màxim generat en funció de la temperatura per una barra texturada oxigenada a 550 °C per les dues preses de potencial del centre.

## Capítol 7. Efecte del contingut d'oxigen en la transició

Com en el cas de les mostres dopades amb ions metàl·lics, el fet que  $E$  màxim generat durant el curtcircuit comenci a augmentar amb la temperatura per la presa de potencial que en dissipa més, i conforme l'altra zona del material generi més  $E$  baixi la dissipació, és degut al fet que subministrem una energia fixa al material en no variar la tensió d'entrada al primari del transformador amb que mesurem. Per tant, si es calcula quina és  $\rho_N$  generada durant aquests assajos de limitació, es pot comprovar que la dissipació no baixa en augmentar la temperatura com es pot veure a la Figura 7.9. En aquesta Figura es pot veure la dependència amb la temperatura per la  $\rho_N$  calculada a partir del  $E$  màxim generat durant els assajos de limitació a potencia fixa però temperatura variable.

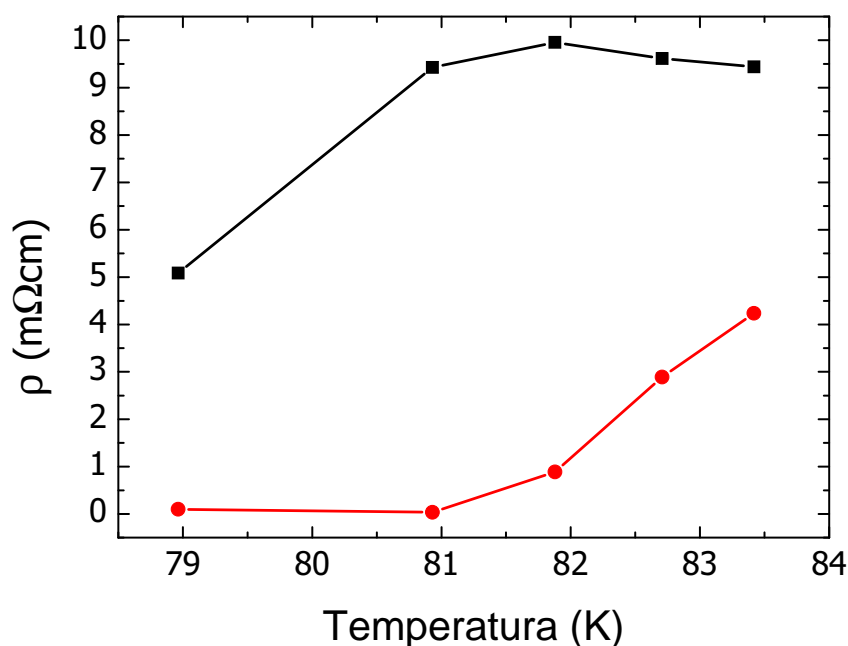


Figura 7.9:  $\rho_N$  generada per les dues preses de potencial del centre de la barra texturada oxigenada a 550 °C durant les mesures de limitació en funció de la temperatura.

## 7.2 Propietats de limitació

### 7.2.2 Mesures de potència a temperatura fixa

Un cop fixada la temperatura de treball a partir de les mesures a potència fixa i variant la temperatura del bany, la temperatura del bany ha quedat fixada a  $\simeq 83\text{K}$ . Fixada aquesta temperatura s'augmenta la potència subministrada al material fins al seu trencament o deterioració.

A la Figura 7.10 es pot veure la corba de limitació abans de patir una deterioració per la mateixa mostra texturada oxigenada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durant 200 h. Es pot apreciar una millora en  $E$  generat durant la transició respecte als materials presentats anteriorment. Aquest valor arriba a un màxim de l'ordre de  $\simeq 4850\text{V/m}$  degut a l'augment en la  $\rho_N$  que presenta aquest material respecte les mostres òptimament oxigenades o dopades amb ions metàl·lics. Les corbes de voltatge i intensitat pels diferents curtcircuits realitzats en aquesta mostra augmentant la potència injectada en el material es poden veure a la Figura 7.11.

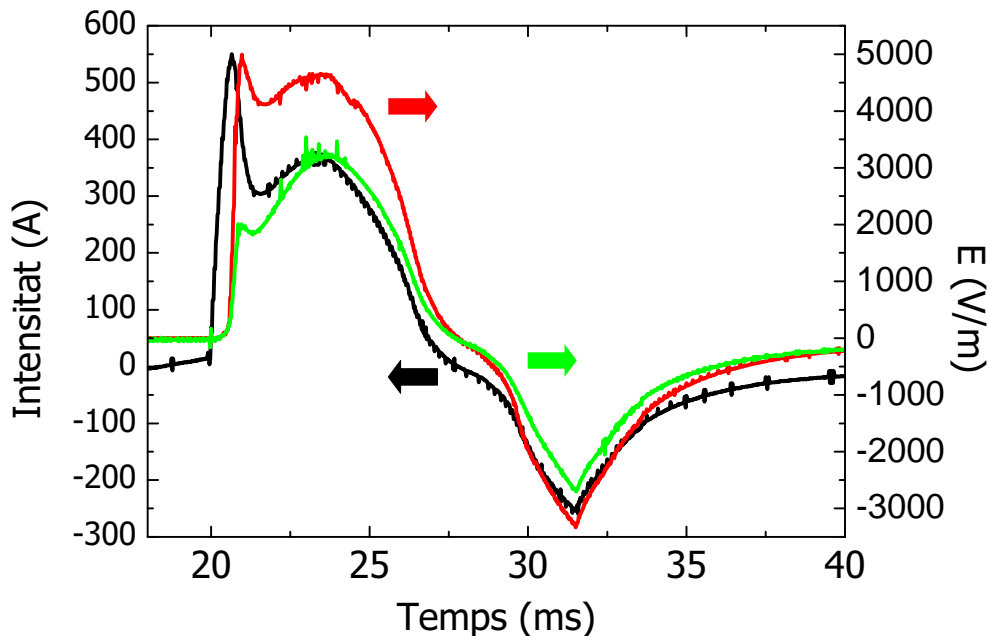


Figura 7.10: Mesura de curtcircuit realitzada a 83 K per una barra texturada oxigenada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  on es mostra el corrent i  $E$  per les dues preses de potencial del centre.

A la Figura 7.12 es pot veure quina és la  $\rho_N$  generada durant la limitació

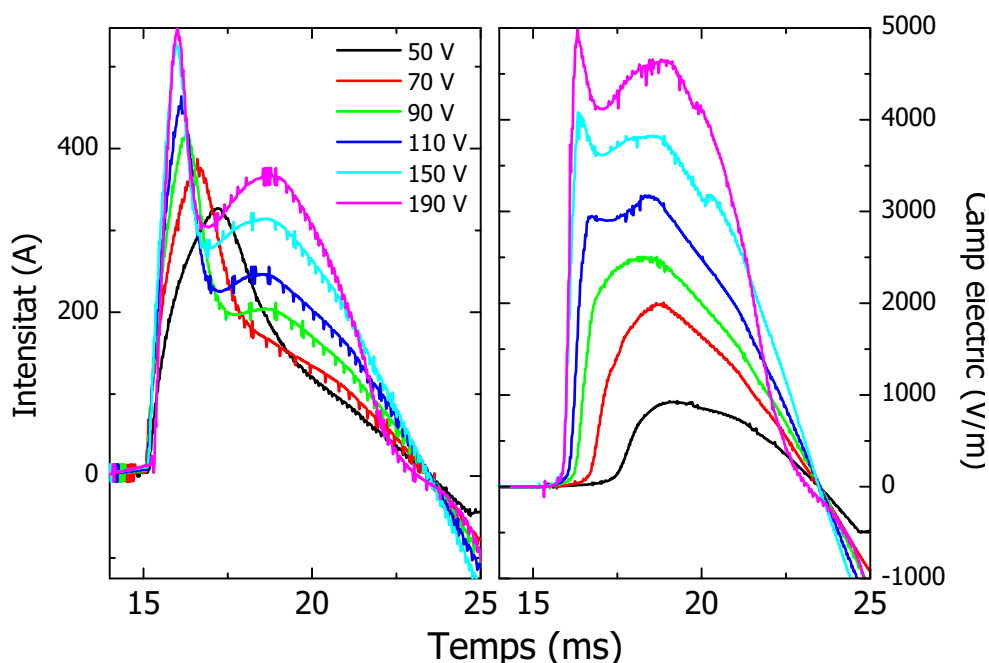


Figura 7.11: Corbes de intensitat i  $E$  per una presa de potencial del centre del material per varis curtcircuits realitzats augmentant la potència injectada en el sistema, mantenint fixa la temperatura, per una barra texturada oxigenada a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

que es mostra a la Figura 7.10. La  $\rho_N$  generada es situa entre 30 i 40  $m\Omega\text{cm}$  que és entre 3 i 4 vegades superior a les mostres dopades amb ions metàl·lics. Finalment, la temperatura final màxima assolida pel material calculada utilitzant l'aproximació adiabàtica (2.3), tenint en compte la dependència en temperatura de  $c_p$ , és de l'ordre de 275 K molt superior a les temperatures màximes assolides per les mostres dopades amb ions metàl·lics o de les mostres òptimament oxigenades.

### 7.3 Conclusions del capítol

Mitjançant el control del contingut d'oxigen en el material, variant la temperatura d'oxigenació d'aquest, s'ha sintonitzat  $T_c$  del material per tal de controlar el valor de  $J_C$ . Aquesta estratègia millora la potencialitat en quant a  $E_{Max}$  d'aquestes mostres per l'aplicació de limitació corrent. Aquesta

### 7.3 Conclusions del capítol

---

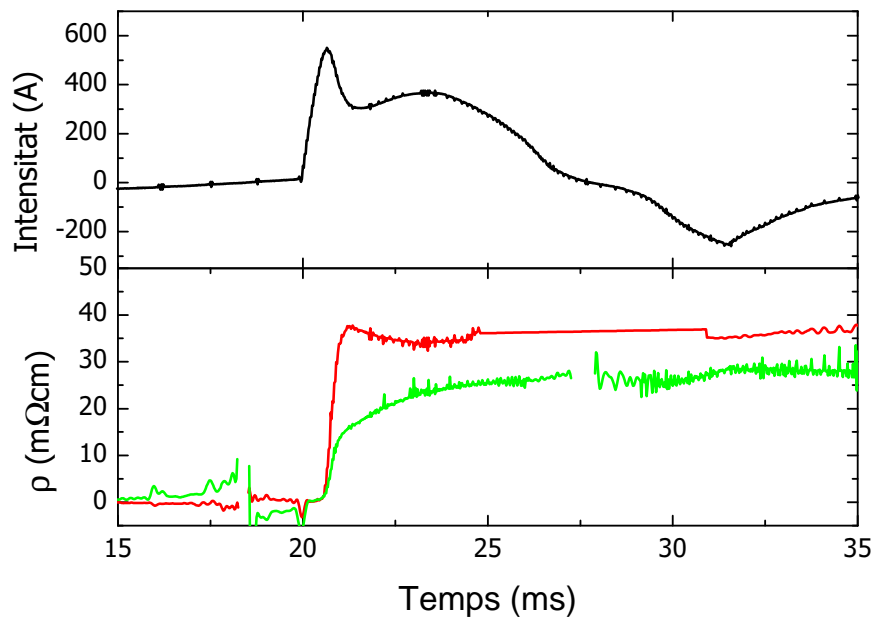


Figura 7.12: Mesura de curtcircuit realitzada a 83 K per una barra texturada oxigenada a 550 °C on es mostra el corrent i  $\rho_N$  per les dues preses de potencial del centre a la subfigura inferior, i el corrent que circula per la mostra en la subfigura superior.

millora prové d'una banda de la transició del 100 % de volum del material superconductor, tal i com s'ha vist per les mostres dopades amb ions metàl·lics. Ara bé, mitjançant la nova estratègia seguida en aquest Capítol s'ha arribat a una potencialitat major de les propietats de limitació del material, arribant a valors de  $E$  extremadament grans, de l'ordre de 4850 V/m. Aquesta millora respecte les mostres dopades amb ions metàl·lics, que havien arribat a desenvolupar  $E$  de l'ordre de 2150 V/m, ve donada per l'augment en  $\rho_N$  que provoca la reducció del contingut d'oxigen del material en disminuir el número de portadors del corrent. Finalment, cal destacar que aquests valors de  $E_{Max}$  són els més alts obtinguts amb materials superconductors juntament amb els obtinguts pel Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, un dels participants del projecte BYFAULT.



# Capítol 8

## Anàlisi comparatiu de les diferents estratègies

En aquest Capítol s'exposarà un anàlisi comparatiu dels resultats obtinguts per les propietats de limitació de les diferents mostres mesurades. Bàsicament aquest estudi s'ha centrat en l'estudi de l'efecte del control de la  $T_c$ , i per tant de  $J_C$ , en les propietats de limitació del material. Un cop mostrat com pel fet de posseir una elevada  $J_C$ , les mostres òptimament oxigenades a 450 °C no aconseguen tota la potencialitat esperada per aquest material; s'ha seguit dues estratègies diferents per controlar  $J_C$ : el dopatge amb ions metàl·lics i el control del contingut d'oxigen del material.

### 8.1 Valors característics per les diferents mostres estudiades

A la Taula 8.1 es pot veure els paràmetres característics que caracteritzen la limitació d'aquests materials per totes les diferents mostres mesurades sota les mateixes condicions de curtcircuit en aquest estudi. Bàsicament es representa: camp elèctric promitjat a tot l'element ( $E_{el}$ ), el valor de camp elèctric màxim local mesurat ( $E_{Max}$ ), la densitat d'energia absorbida pel material ( $e$ ) i la



## Capítol 8. Anàlisi comparatiu de les diferents estratègies

temperatura que se'n deriva a partir de l'aproximació adiabàtica ( $T_f$ ). Tal com s'ha mencionat anteriorment, cal parar especial atenció al valor calculat de  $T_f$  per les mostres òptimament oxigenades, ja que aquest valor podria estar degut a una extensió de la zona transitada durant la limitació de corrent. A més a més, per donar una idea de la homogeneïtat de la transició, es recull el quocient entre el camp elèctric màxim local i el camp elèctric mínim local durant la transició.

	$E_{el}$ (V/m)	$E_{Max}$ (V/m)	$E_{Max}/E_{Min}$	$e$ (J/m <sup>3</sup> )	$T_f$ (K)
òptimament oxigenades	30	500	11	$1.10 \cdot 10^7$	400
dopades ions metàl·lics	1800	2100	1.66	$1.52 \cdot 10^8$	105
oxigenades a 550 °C	2800	4850	1.54	$3.78 \cdot 10^9$	275

Taula 8.1: Taula resum de les característiques de limitació per totes les mostres vistes en aquest estudi.

Tal i com es pot veure a la Taula, amb la consecució de la transició del 100 % del volum de material superconductor mitjançant el dopatge amb ions metàl·lics o controlant el contingut d'oxigen en el material, s'ha augmentat tant  $E_{Max}$  com  $E_{element}$  dràsticament. Les mostres han transitat de manera més homogènia, i això ha permès arribar a valors de  $E$  i  $e$  majors que en el cas de les mostres òptimament oxigenades. En les següents seccions es farà un anàlisi de les possibles causes de les millors prestacions de les mostres.

### 8.2 Efecte de l'augment de $\rho_N$

Les mostres òptimament oxigenades no han transitat el 100 % del volum del material superconductor, això ha fet baixar la potencialitat d'aquest material, tant  $E$  com  $e$  durant la limitació de corrent. Les estratègies de control de  $T_c$  ens han permès obtenir una transició del 100 % del volum de material superconductor, això ha portat en ambdós casos a un augment espectacular de les seves prestacions.

## 8.2 Efecte de l'augment de $\rho_N$

---

Tal com s'ha vist, la potencialitat del material per aquesta aplicació ve donada pel producte  $E = J_c \rho$  mentre que el risc de patir deterioracions pel material durant de la transició bé marcat per  $e = J_c^2 \rho$ . Per tant, en disminuir  $J_c$  s'aconsegueix una disminució superior de  $e$  que de  $E$ . Les mostres que s'han dopat amb ions metàl·lics tenien una  $J_c$  menor que les mostres òptimament oxigenades però la mateixa  $\rho_N$ . L'augment de les prestacions de les primeres respecte les segones es pot atribuir al fet d'una transició del 100 % del volum del material. Ara bé, les mostres amb el contingut d'oxigen controlat han demostrat una potencialitat major respecte les mostres dopades amb ions metàl·lics. Això prové del fet que augmentant  $\rho_N$  del material per una  $J_c$  similar, com la que presenten aquestes mostres, s'aconsegueix disminuir l'energia que absorbeix el material respecte al material amb baixa  $\rho_N$ . Això es pot comprovar a la Figura 8.1 on hi ha representat  $E$  i  $e$  en funció del corrent aplicat per dues mostres amb diferent  $\rho_N$ . Per exemple, si per l'aplicació es necessita un  $E$  de l'ordre de 2000 V/m, la mostra amb una  $\rho_N$  de l'ordre de 10  $m\Omega cm$ , com les mostres òptimament oxigenades, haurà de suportar un corrent de l'ordre de 200 A, això comporta una  $e$  d'aproximadament  $4 \cdot 10^5 J/m^3$ . Per contra, per generar el mateix  $E$  amb una mostra de  $\rho_N$  de l'ordre de 30  $m\Omega cm$ , com les mostres oxigenades a 550 °C, només hauran de circular-hi aproximadament 65 A. Això redueix de l'ordre de 4 vegades l'energia absorbida per aquesta mostra respecte la de  $\rho_N$  menor.

En definitiva, augmentant  $\rho_N$  de les mostres s'augmenta  $E$  generat per cadascuna a energia fixa. Això justifica el fet que amb les mostres amb un contingut d'oxigen controlat s'aconsegueixin valors de  $E$  major, però no explica el fet que  $e$  absorbida per aquestes mostres siguin major que per les mostres dopades amb ions metàl·lics. L'explicació a aquest fet ha de venir donada per la major homogeneïtat en la transició d'aquestes respecte les dopades amb ions metàl·lics i les òptimament oxigenades.

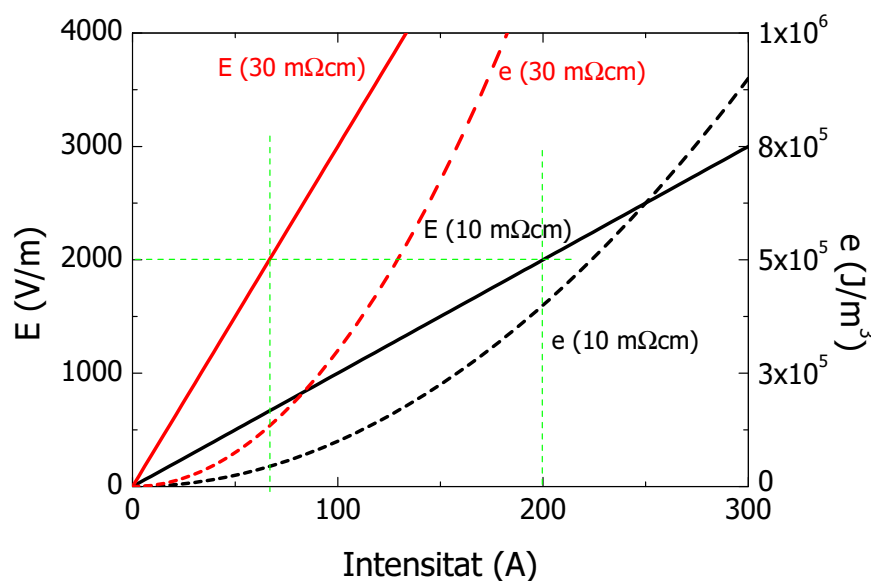


Figura 8.1: Càlcul de  $E_{Max}$  i  $e$  en funció de la intensitat per una mostra amb  $\rho_N$  de  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$  i una altra de  $30 \text{ m}\Omega\text{cm}$ .

### 8.3 Efecte de la homogeneïtat en la transició

El punt on comença la transició de l'estat superconductor al normal ens defineix el punt a partir del qual comença a absorbir energia el material. Aquest punt ve determinat per  $I_C$ , valor de corrent pel qual comença la transició. Com a paràmetre de control s'escull la densitat d'energia màxima absorbida pel material, ja que si des d'un punt de vista del disseny del prototip és més pràctic estudiar  $E$ , des del punt de vista d'estudi del material la densitat d'energia absorbida pel material ens dóna idea de l'escalfament que pateix el material, i aquest és el que finalment destrueix el material.

A la Figura 8.2 es pot veure representat  $e$  màxim absorbit en la mateixa per cadascuna de les mostres d'aquest estudi en funció del quocient entre el màxim i el mínim corrent d'embalament electro tèrmic mesurat simultàniament en cadascuna de les mostres. Si bé la Figura mostra una tendència general a obtenir valors més grans de  $e$  quan augmenta la homogeneïtat del material (veure la línia puntejada), també denota diferències substancials entre series de mostres que requereix una anàlisi més profunda (veure la línia discontinua).

### 8.3 Efecte de la homogeneïtat en la transició

La mostra oxigenada a 550 °C ha estat capaç d'absorbir molta més energia que les mostres dopades amb ions metàl·lics que presenten similars quocients. Les mostres dopades amb ions metàl·lics, tot i presentar quocients diferents han absorbit energies similars.

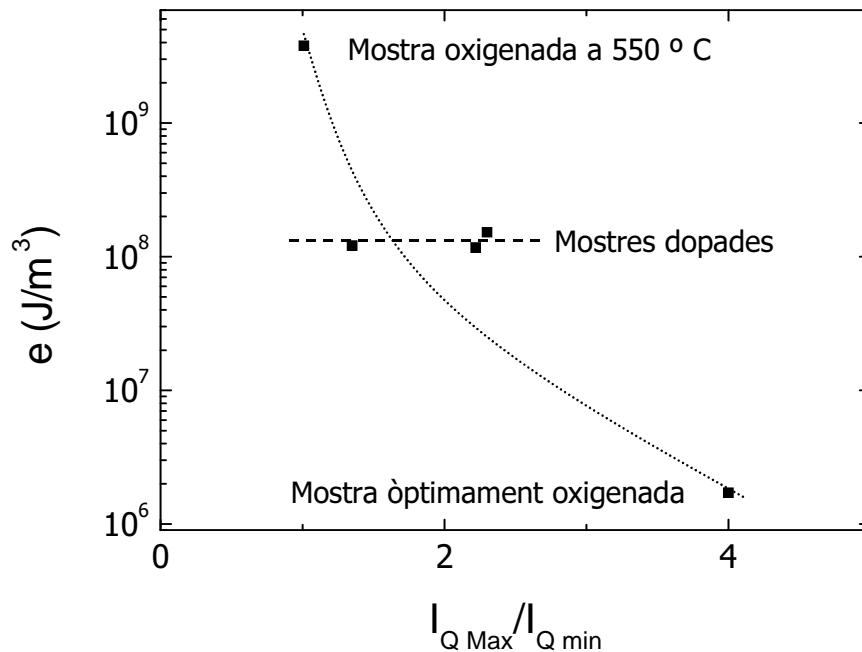


Figura 8.2:  $e$  màxim suportat per les mostres en funció de  $I_{cMax}/I_{cMin}$  per les mostres òptimament oxigenades, les dopades i oxigenada a 550 °C.

Una tendència important similar s'observa en analitzar la homogeneïtat en la pròpia dissipació. A la Figura 8.3 es pot veure representada  $e$  en funció del quocient dels camps elèctrics màxims i mínims mesurats en la mateixa mesura per cada tipus de mostra de l'estudi. També es pot veure com aquest és un factor important en la millora respecte les mostres òptimament oxigenades. Aquesta diferència tampoc pot explicar el diferent comportament entre les mostres dopades amb ions metàl·lics i les mostres amb el contingut d'oxigen controlat. A més a més, un altre cop, les mostres dopades amb ions metàl·lics tot i presentar quocients diferents entre elles han absorbit similars  $e$ .

Finalment, a partir dels quocients de la densitat d'energia màxima i mínima absorbida durant el mateix curtcircuit per diferents mesures es pot establir quina és la influència dels dos paràmetres anteriors, el començament de la

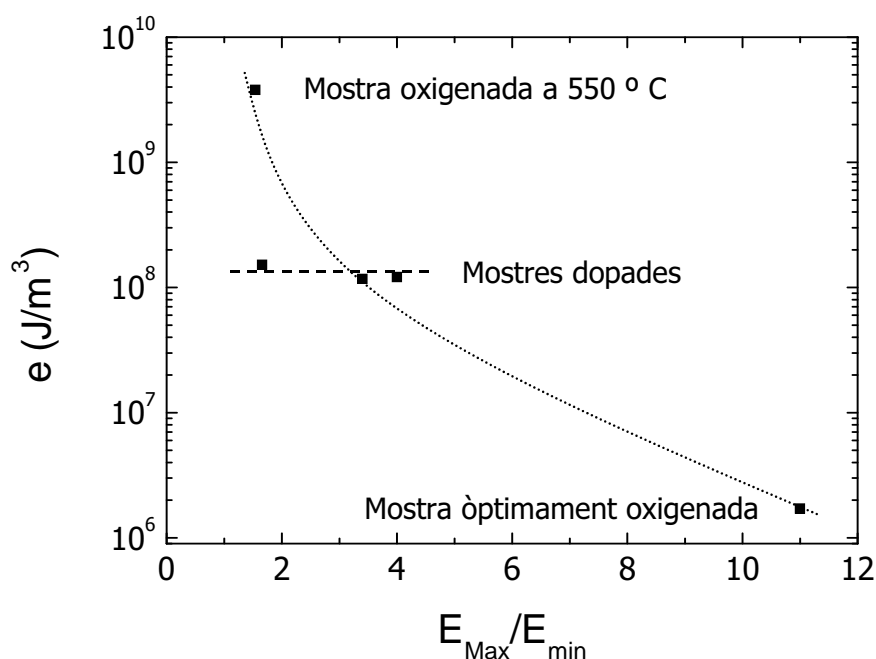


Figura 8.3:  $e$  màxim suportat per les mostres en funció de  $E_{Max}/E_{Min}$  per les mostres òptimament oxigenades, les dopades i oxigenada a 550 °C.

transició ( $I_C$ ) i la homogeneïtat en la dissipació ( $E$ ). La densitat d'energia és la suma de la potència absorbida de manera instantània pel material, de manera que una zona que comenci a dissipar abans absorbeix més  $e$ , i una zona que dissipï més absorbeix més  $e$ . Això es pot veure a la Figura 8.4, que mostra com aquest factor explica la diferència entre les òptimament oxigenades i les altres mostres però no explica la diferència entre les mostres dopades amb ions metàl·lics i les mostres amb el contingut d'oxigen controlat.

En definitiva, a partir de les diferents mostres estudiades en aquest treball s'ha pogut veure quin és l'efecte de la homogeneïtat en la dissipació: corrent en el que s'inicia la transició, camp elèctric generat i energia absorbida. La tendència general a absorbir menors energies quan la mostra és fortament inhomogènia justifica la baixa prestació de les mostres òptimament oxigenades: la transició té lloc localment i tota l'energia s'absorbeix en una petita zona del material amb la resta de material encara en l'estat superconductor. Això pot provocar una dilatació local que destrueix la mostra i no deixa assolir tota la seva potencialitat. Tant mateix es nota que

### 8.3 Efecte de la homogeneïtat en la transició

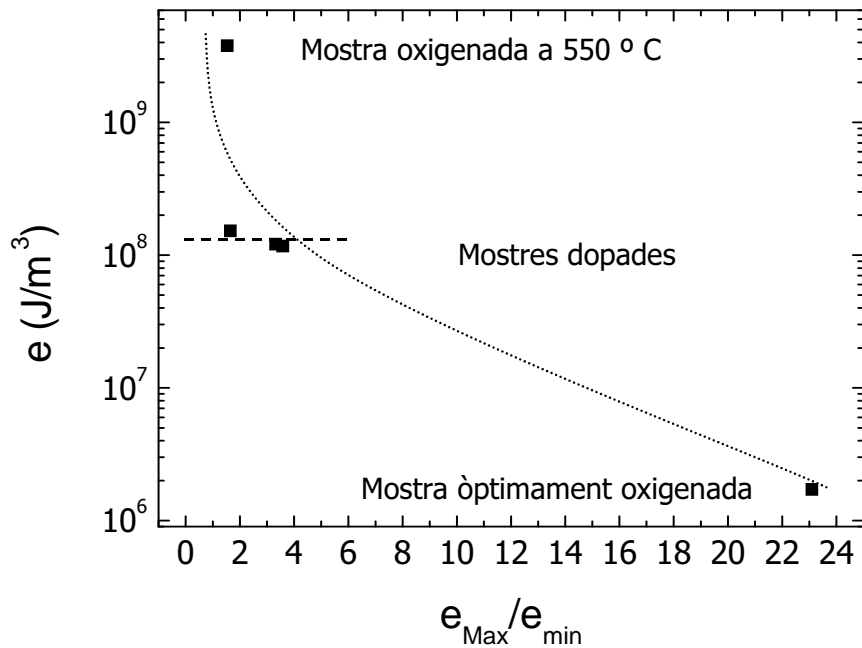


Figura 8.4:  $e$  màxim suportat per les mostres en funció de  $e_{\text{Max}}/e_{\text{Min}}$  per les mostres òptimament oxigenades, les dopades i oxigenada a 550 °C.

aquesta tendència no es clara quan es redueix la inhomogeneïtat; cas de les mostres amb  $T_c$  controlada. Les mostres dopades amb ions metàl·lics presenten valors diferents dels quocients de  $I_c$  i  $E$  tot i que s'assoleixen valors de  $e$  similars abans de la deterioració. A més a més, tot i no presentar valors substancialment diferents respecte les mostres amb contingut d'oxigen controlat, l'energia màxima absorbida pels dos tipus de materials és molt diferent. L'explicació a aquesta diferència probablement requereix un anàlisi microscòpic dels mecanismes de dissipació en els dos casos. Si bé a nivell macroscòpic presenten una homogeneïtat similar, a nivell microscòpic és esperable un comportament diferenciat. En el cas dels ions dopants, aquests destrueixen localment la superconductivitat i actuen com a centres dispersors. Pel contrari, a les mostres desoxigenades es disminueix el nombre de portadors sense crear inhomogeneïtats locals en el paràmetre d'ordre superconductor, i per tant, és esperable una major homogeneïtat de la dissipació a nivell microscòpic. Aquesta diferència en les propietats físiques intrínseques explica el fet que les dues estratègies presentin aquesta diferent

## Capítol 8. Anàlisi comparatiu de les diferents estratègies

potencialitat de cara a la limitació de corrent.

# Capítol 9

## Conclusions

En aquest treball s'ha presentat els resultats experimentals sobre el creixement, la caracterització i l'optimització de ceràmiques monodomini superconductores de YBCO per l'aplicació de limitació de corrent. Aquest s'ha portat ha terme en el marc del programa del projecte de la Comunitat Europea Brite Euram Industrial BYFAULT n° BRPR-CT98-0713 a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Els resultats d'aquest treball es pot dividir bàsicament en dues parts: l'optimització del creixement i els tractaments tèrmics per les barres ceràmiques superconductores monodomini de YBCO, i la caracterització amb tècniques de potència elèctrica de les propietats de limitació d'aquestes.

El creixement de ceràmiques texturades de YBCO mitjançant el mètode de Bridgman ha estat optimitzat per diverses composicions de fase Y211 i variis dopatges amb ions metàl·lics. Per tal d'optimitzar el creixement s'ha fet un estudi de la microestructura del material, així com estudiant els valors de temperatura crítica ( $T_c$ ), densitat de corrent crític ( $J_c$ ) i resistivitat en l'estat normal ( $\rho_N$ ) per petites mostres provinents de les barres superconductores. Un cop optimitzades les mostres des del punt de vista del creixement i la microestructura, s'ha optimitzat el procés d'oxigenació del material tant per obtenir la  $T_c$  màxima de la fase Y123 (92 K), com per sintonitzar la  $T_c$  al valor



desitjat del material ajustant el contingut d'oxigen.

El següent pas ha estat la preparació de les barres superconductores monodomini per la caracterització amb tècniques de potència. Per això s'ha investigat un procés de preparació de contactes elèctrics de baixa resistència de contacte ( $R_c$ ). Els contactes elèctrics s'han preparat amb pintura de plata i sotmetent la mostra a un recuit tèrmic per fer sinteritzar la capa de plata i millorar el contacte amb el material superconductor. Les mostres han estat soldades a un portamostres que d'una banda dona estabilitat mecànica al sistema i maximitza la longitud de transferència de corrent entre els elements d'injecció de corrent i el material superconductor. Amb aquest procés s'ha aconseguit de manera reproducible contactes d'injecció de corrent de  $R_c \simeq 0.1 - 0.3 \mu\Omega$ .

Les propietats de limitació del material són fonamentalment a quin corrent té la transició electrotèrmica o corrent crític del material ( $I_C$ ), el camp elèctric màxim suportat abans de la deterioració ( $E_{Max}$ ), i l'energia màxima absorbida ( $e_{Max}$ ) o la temperatura assolida pel material després de la transició ( $T_f$ ). El primer pas va ser estudiar la transició en mostres amb un  $J_C$ , ja que  $E_{Max}$  és proporcional al corrent que circula pel material. Per tal d'aconseguir  $J_C$  màxim s'ha produït ceràmiques superconductores monodomini amb un 30 % en pes de contingut de fase Y211, i s'ha oxigenat òptimament amb una  $T_c$  màxima aquestes mostres. La transició en mostres d'alt  $J_C$  es produeix de manera inhomogenia en el volum del material, fins i tot, només arriba a transitar un 10 % del volum superconductor localitzat al costat dels contactes d'injecció de corrent. Això es degut a l'escalfament de la mostra per la potència dissipada per efecte Joule als contactes d'injecció de corrent. Tot i que aquests presenten una  $R_c$  baixa, les grans intensitats que calen per fer transitar el material ( $\simeq 3000 A$ ) que circulen pel material provoquen un escalfament localitzat que disminueix  $J_C$  del material al costat dels contactes d'injecció de corrent. Com que la transició té lloc en un petit volum del material superconductor, i no homogeniament en tot aquest, tota l'energia associada al curtcircuit es dissipa

---

localment i provoca la deterioració prematura de les mostres a un  $E$  de l'ordre de  $\simeq 30 \text{ V/m}$ , molt inferior a les perspectives per aquest material.

Una possibilitat per tal d'augmentar el volum de superconductor transitat, i per tant, aconseguir que l'absorció d'energia no es produeixi localment sinó en tot el volum, és la reducció de  $J_C$ . Reduint  $J_C$  es pot disminuir la potència dissipada per efecte Joule als contactes d'injecció de corrent, i d'altra banda una disminució de les diferències en valor absolut de  $J_C$  en el material. A més a més de baixar  $J_C$ , i per tal de mantenir les capacitats de limitació del material, cal augmentar la  $\rho_N$ . D'aquesta manera, la pèrdua de potencialitat pel fet de baixar  $J_C$  es compensa augmentant  $\rho_N$ . Aquesta estratègia a més a més d'augmentar el volum de material transitat, presenta l'avantatge que mantenint les perspectives de generació de camp elèctric ( $E \simeq \rho J_C$ ), es disminueix l'energia que ha d'absorvir el material ja que aquest augmenta amb el quadrat del corrent ( $e \simeq \rho J_C^2$ ).

La disminució de  $J_C$  es pot aconseguir augmentant la temperatura del bany criogènic però això de cara a un dispositiu comercial presenta desavantatges ja que necessita un criostat pressuritzat. A més a més, si només s'augmenta la temperatura del bany no s'augmenta la  $\rho_N$  del material. Per això s'ha decidit controlar les propietats superconductores i de transport en l'estat normal variant la  $T_c$  del material i mantenint la temperatura del bany fixa.

El dopatge de la fase Y123 amb ions metàl·lics com el Mg, el Zn o el Ni ha estat utilitzat per reduir la  $T_c$  del material. S'ha optimitzat la distribució espacial de dopants, i per tant la homogeneïtat en  $T_c$  i  $J_C$ . Per tal de homogeneïtzar-la s'ha hagut de preparar, en col·laboració amb l'empresa Diopma SL, precursors amb els dopants incorporats a la fase Y123 i a la fase Y211 mitjançant reacció sol-gel. La incorporació de dopants en les partícules de Y211 generades durant la reacció peritèctica provoca una inhomogeneïtat en el material que ha estat eliminada i s'ha aconseguit, des del punt de vista de homogeneïtat en  $T_c$ , els mateixos valors que en el cas del material no dopat.

Des del punt de vista de propietats de limitació, mitjançant el dopatge amb

ions metàl·lics s'ha aconseguit una transició del 100 % del volum de material superconductor. Això ha significat un augment de  $E_{Max}$  des de 30 V/m del material amb alt  $J_C$  a valors de l'ordre de 1800 V/m. Tot i això, degut a que la  $\rho_N$  del material no ha augmentat com s'esperava amb el dopatge amb ions metàl·lics, sinó que s'obtenen els mateixos valor que per mostres sense dopar (10  $m\Omega cm$ ), no s'arriba als valors esperats per aquest material.

Mitjançant el control del contingut d'oxigen ( $\delta$ ) en la fase Y123 es pot d'una banda sintonitzar la  $T_c$  del material, i d'una altra banda hi ha un augment de  $\rho_N$  per valors inferiors al contingut òptim. Tal com s'ha dit abans, s'ha optimitzat el procés d'oxigenació per tal d'aconseguir continguts d'oxigen inferiors a l'òptim de manera homogènia. El grau de homogeneïtat en  $T_c$  per aquestes mostres és similar al de les mostres òptimament oxigenades. A diferència amb les mostres dopades amb ions metàl·lics, amb aquesta nova estratègia s'ha aconseguit augmentar la  $\rho_N$  fins a valors de l'ordre de 30  $m\Omega cm$ . També s'ha aconseguit una transició del 100 % del volum de material superconductor i en aquest cas s'ha assolit valor de  $E_{Max}$  de l'ordre de 4850 V/m. Aquest valor és un dels millor reportats en limitació de corrent amb materials superconductors juntament amb els valors obtinguts al Centre de Recherche sur les Très Basses Températures.

L'augment de prestacions de les mostres desoxigenades respecte les dopades amb ions metàl·lics o les òptimament oxigenades no es pot explicar només en termes de l'augment en  $\rho_N$ . La millora de les prestacions de les mostres desoxigenades està relacionat també amb la major homogeneïtat a nivell microscòpic d'aquestes mostres. Els ions dopants destrueixen localment la superconductivitat i actuen com a centres dispersors. Pel contrari, a les mostres desoxigenades es disminueix el nombre de portadors sense crear inhomogeneïtats locals en el paràmetre d'ordre superconductor, i per tant, és s'aconsegueix una major homogeneïtat de la dissipació a nivell microscòpic.

En definitiva, en aquest treball s'ha mostrat el procés seguit per la obtenció i l'optimització de ceràmiques texturades de YBCO per l'aplicació de limitació

---

de corrent. Aquesta optimització ha passat per controlar les propietats de transport, del punt de vista microscòpic, ja sigui mitjançant el dopatge amb ions metàl·lics com del control del contingut d'oxigen del material.



# Referències

- [1] P. Tixador; *Les supraconducteurs*; 1era edició (Hermes, 1995).
- [2] B. L. Innovations; <http://www.bell-labs.com/gallery>.
- [3] V. Ginzburg i L. Landau; *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **32**, 1442 (1950).
- [4] H. Wiesinger i H. Weber; *Physica C* **203**, 121 (1992).
- [5] J. Capponi, C. Chaillout, A. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, M. Nguyen, B. Raveau, J. Sodeyroux i J. Tholence; *Europhys. Lett.* **3**, 12301 (1987).
- [6] J. Jorgensen, B. Veal, A. Paulikas, L. Nowicki, G. Crabtree, H. Klaus i K. Kwok; *Phys. Rev. B* **41** (1990).
- [7] D. Feinberg i C. Villard; *Phys. Rev. Lett.* **65**, 919 (1990).
- [8] D. López, G. Nieva i F. de la Cruz; *Phys. Rev. B* **50**, 7219 (1994).
- [9] R. Cava, H. Hewat, E. Hewat, B. Battlogg, M. Marezio, K. Rabe, J. Krajewski, W. Peck i L. Rupp; *Physica C* **156**, 419 (1990).
- [10] K. Semba i A. Matsuda; *Phys. Rev. Lett.* **86**, 496 (2001).
- [11] N. I. of Standards i Technology; <http://www.ceramics.nist.gov>.
- [12] M. D. V. Navarro; *A thermogravimetric study of oxygen diffusion in Y123*; tesis doctoral; University of Cambridge (1998).
- [13] S. Bredikhin, G. Emel'chenko, V. Shechtman, A. A. Zhokhov, S. Carter, R. J. Chater, J. A. Kilner i B. Steele; *Physica C* **179**, 286 (1991).

- [14] E. Hudson, K. Lang, V. Madhavan, S. Pan, H. Eisaki, S. Uchida i J. David; *nature* **411**, 420 (2001).
- [15] G. Haran i A. Nagi; *Phys. Rev. B* **58**, 12 441 (1998).
- [16] P. Monthoux i D. Pines; *Phys. Rev. B* **49**, 4261 (1994).
- [17] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida i J. C. Davis; *Nature* **403**, 746 (2000).
- [18] J. Figueras, A. Carrillo, T. Puig i X. Obradors; *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1067 (2000).
- [19] L. Green i B. Bagley; *Physical Properties of high temperature superconductors*; Zona edició (Singapore World Scientific, 1990).
- [20] T. Chien, Z. Wang i P. Ong; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991).
- [21] B. Seeber; *Handbook of Applied Superconductivity*; 1era edició (Institute of Physics, 1998).
- [22] A. Jezowski, K. Rogacki, T. Puig i X. Obradors; *Physica B* **25**, 1015 (2000).
- [23] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott i R. A. Fastnacht; *Phys. Rev. B* **37**, 7850 (1988).
- [24] M. Murakami, M. Morita, K. Doi i K. Miyamoto; *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1189 (1989).
- [25] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao i K. Sun; *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2353 (1989).
- [26] D. Dimos, P. Chaudhari i J. Mannhart; *Phys. Rev. B* **60**, 1409 (1999).
- [27] M. Murakami; *Melt textured superconductors*; 1<sup>era</sup> edició (Hermes, 1995).
- [28] K. Salama; S. Jin, ed, *Processing and properties of High-Tc superconductors*; 1era edició (World Scientific, 1993) 155.

## REFERÈNCIES

---

- [29] Y. Nakamura; *Physica C* **294**, 302 (1998).
- [30] J. Maeda, T. Izumi i Y. Shiohara; *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 232 (1999).
- [31] M. N. Wilson; *Superconducting magnets*; 1era edició (Oxford Science Publications, 1983).
- [32] P. Tixador, X. Obradors, R. Tournier, T. Puig, D. Bourgault, J. M. D. X. Granados, E. Mendoza, X. Chaud, E. Varesi, E. Beaugnon i D. Isfort; *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 493 (2000).
- [33] X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, J. Plain, J. Figueras, X. Granados, A. E. Carrillo, E. Varesi, F. Sandiumenge i P. Tixador; *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 879 (2000).
- [34] M. Morita, O. Miura i D. Ito; *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 896 (2000).
- [35] M. Leung i A. Rodriguez; *Superconductor Industry Spring*, 20–23 (1996).
- [36] W. Paul, M. Lakner, J. Rhyner, P. Unternährer, T. Baumann, M. Chen, L. Widenhorn i A. Guérig; *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 914 (1997).
- [37] B. Gromoll, G. Ries, W. Schmidt, H. Kramer, P. Kummeth, H. Neumuller i S. Fischer; *IEEE Transactions on Appl. Supercond.* **7**, 828 (1997).
- [38] M. Ichikawa i M. Okazaki; *IEEE Transactions on Appl. Supercond.* **5**, 1067 (1995).
- [39] J. Evetts; *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 443 (2000).
- [40] X. Obradors, T. Puig, X. Granados, E. Mendoza, J. Teva, A. Calleja, I. G. Serradilla, M. Segarra i E. Oyarbide; *Advances in Cryogenic Engineering* (International Cryogenic Materials Conference, Madison, Wisconsin, 2001).
- [41] O. Belmont; *Limitation de courant a base d'oxides supraconducteurs et realisation d'un appareil 100A - 1 kV*; tesis doctoral; Institut National Polytechnique de Grenoble (1999).



- [42] T. Verhaege; B. Seeber, ed, *Handbook of applied superconductivity*; 1era edició (Institute of Physics, 1998) 1691.
- [43] R. E. de España; 'HVSFCL Electrical Magnitudes for Transmission Systems'; SCENET workshop on Fault Current Limiters (1999); barcelona.
- [44] P. Tixador; IEEE Transactions on Appl. Supercond. **4**, 190 (2000).
- [45] W. Paul, M. Chen, D. Braun, M. Kleimaier, M. Lakner, J. Rhyner i W. Lanz; Conférence Internationales des Grans Réseaux Electriques **9**(session 13-207) (2000).
- [46] SCENET; 'Roadmap of Fault Current Limiter Applications'; <http://orchidea.maspec.bo.cnr.it> (2001).
- [47] C. Preve; *Protection des réseaux* (Hermes, Paris, 1998).
- [48] D. Isfort; *Croissance de grands monodomaines d'YBCO et limitation du courant*; tesis doctoral; Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (2002).
- [49] K. E. Gray i D. E. Fowler; J. Appl. Phys. **49**, 2546 (1978).
- [50] X. Granados, T. Puig, E. Mendoza i X. Obradors; IEEE Transactions on Appl. Supercond. **9**, 1308 (1999).
- [51] X. Granados, T. Puig i X. Obradors; *Limitador de Corriente con secundario hibrido de metal normal y superconductor de alta temperatura como interruptor controlado por corriente*; Es patent specification; CSIC (1998).
- [52] X. Granados, T. Puig, X. Obradors, E. Mendoza, J. Teva, A. Calleja, I. Serradilla i M. Segarra; Physica C **372-376**, 1680 (2002).
- [53] B. Martínez, F. Sandiumenge, S. Piñol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, i X. Obradors; Appl. Phys. Lett **66**, 772 (1995).
- [54] B. Martínez, V. Gomis, S. Piñol, I. Catalán, J. Fontcuberta i X. Obradors; Appl. Phys. Lett **63**, 3081 (1993).

## REFERÈNCIES

---

- [55] B. Martínez, X. Obradors, A. Gou, V. Gomis, S. Piñol, J. Fontcuberta i H. V. Tol; *Phys. Rev. B* **53**, 2797 (1996).
- [56] T. Chattopadhyay, P. Brown, J. Kobler i L. Sobolev; *Europhys. Lett.* **8**, 685 (1989).
- [57] U. Floegel-Delor, R. Rothfeld, D. Wippich, T. Riedel i F. Werfel; X. Obradors, J. Fontcuberta i F. Sandiumenge, eds, *Applied Superconductivity 99* (IOP Publishing, 2000) .
- [58] D. R. Watson i J. E. Evetts; *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 327 (1996).
- [59] A. Kursumovic, R. P. Baranowski, B. A. Glowacki i J. E. Evetts; *J. Appl. Phys.* **86** (3), 1569 (1999).
- [60] L. G. Tabarés; ‘comunicació personal’; (1999).
- [61] T. Análisis; ‘Quickfield Finite Elements Analysis’; <http://www.quickfield.com>.
- [62] J. M. Barbut; *Texturation de Y123 par fusion de zone sous champ magnetique. Determination par mesure de courant critique de son diagramme de phase dans le plan  $(H, \Theta)$  a 77 K. Mise en evidence par mesures resistives de l’existence en champ nul d’una transition du 1<sup>er</sup> ordre dans l’etat supraconducteur*; tesis doctoral; Matformag (CNRS) et Université Joseph Fourier (1994).
- [63] I. Serradilla, A. Calleja, X. Capdevila, M. Segarra, E. Mendoza, J. Teva, X. Granados i F. Espiell; *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 566 (2002).
- [64] N. Vilalta, F. Sandiumenge, S. Piñol i X. Obradors; *J. Mater. Res.* **12**, 38 (1997).
- [65] S. Piñol, F. Sandiumenge, B. Martínez, V. Gomis, J. Fontcuberta, E. S. X. Obradors i C. Roucau; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1148 (1994).
- [66] B. Martínez, V. Gomis, S. Piñol i X. Obradors; *Physica C* **335**, 198 (1998).

- [67] P. Balakrishna, K. Chakraborty, P. Narayanan i P. Ramakrishnan; *Interceram.* **41**, 152 (1992).
- [68] R. Yu, V. Gomis, N. Vilalta, F. Sandiumenge, B. Martinez, S. Piñol i X. Obradors; *Physica C* **290**, 161 (1997).
- [69] S. Piñol, R. Yu, B. Martinez, F. Sandiumenge, N. Villalta, V. Gomis i X. Obradors; *J. Alloys Compounds* **195**, 11 (1993).
- [70] X. Obradors, R. Yu, F. Sandiumenge, B. Martinez, N. Vilalta, V. Gomis, T. Puig i S. Piñol; *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 884 (1997).
- [71] S. Piñol, F. Sandiumenge, B. Martinex, N. Vilalta, X. Granados, V. Gomis, F. Galante, J. Fontcuberta i X. Obradors; *IEEE Transactions on Appl. Supercond.* **5**, 1549 (1995).
- [72] D. Muller; *Physica C* **242**, 283 (1999).
- [73] P. Diko; A. Narlikar, ed, *Studies of high temperature superconductors (Advances in Research and Applications; 1era edició (Nova Science Publishers Inc., 1999) 1.*
- [74] F. Sandiumenge, S. Piñol, X. Obradors, E. Snoeck i C. Roucau; *Phys. Rev. B* **50**, 7032 (1994).
- [75] F. Sandiumenge, B. Martínez i X. Obradors; *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 93 (1997).
- [76] K. Zaramoyova, P. Diko, E. Mendoza, T. Puig, F. Sandiumenge i X. Obradors; *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1385 (2002).
- [77] F. Sandiumenge; A. Narlikar, ed, *Studies of high temperature superconductors (Advances in Research and Applications; 1era edició (Nova Science Publishers Inc., 1999) 45.*
- [78] P. Diko; *Physica C* **297**, 216 (1998).
- [79] W. Lo; *J. Mater. Res.* **11**, 3995 (1995).

## REFERÈNCIES

---

- [80] E. Mendoza, T. Puig, A. E. Carrillo, J. Plain i X. Obradors; *Physica C* **334**, 7 (2000).
- [81] J. Plain; *Effets de la microstructure sur l'ancrage des vortex dans le composite texture Y123*; tesis doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona (2001).
- [82] S. Marinel, J. Wang, I. Monot, M. P. Delamare, J. Provost i G. Desgardin; *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 115 (1999).
- [83] J. Wang, J. Monto, X. Chaud, A. Erraud, S. Marinel, J. Provost i G. Desgardin; *Physica C* **304**, 191 (1998).
- [84] H. Suematsu, H. Okamura, S. Nagayaş i H. Yamauchi; *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 274 (1999).
- [85] S. Marinel, J. Wang, I. Monot, M. P. Delamare, J. Provost i G. Desgardin; *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 147 (1997).
- [86] E. Flock, D. Buzon, D. Isfort, L. Porcar, X. Chaud, P. Tixador, D. Bourgault i R. Tournier; *Cryogenics* **41**, 531 (2001).
- [87] N. T. T. Koyama i M. Tachiki; *Physica C* **176**, 567 (1991).
- [88] D. Braithwaite, D. Bourgault, J. Barbut, N. Schöpl, R. Tournier i J. C. Vallier; *Journal of Low Temperature Physics* **92**, 295 (1993).
- [89] S. Sanfilippo, D. Bourgault, C. Villard, R. Tournier, P. G. Picard, E. Beaugnon, A. Sulpice, T. Fournier i P. Gemi; *Europhys. Lett.* **6**, 657 (1997).
- [90] K. Semba, A. Matsuda i T. Ishii; *Phys. Rev. B* **49**, 10043 (1994).



# Apèndix A

## Llistat de Publicacions

- Fabrication of melt-textured Nd123 superconductors with Nd422 addition.

A. Hu, X. Obradors, V. Gomis, T. Puig, A. Carrillo, E. Cardellach, Z.X. Zha i J.W. Xiong

Applied Superconductivity **6** 129 (1998)

- Hybrid superconducting fault current limiter based on bulk melt textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> cerami

X. Granados, X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, V. Gomis, S. Piñol, L. García-Tabarés i J. Calero

IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **9** 1308 (1999)

- Quench in bulk HTS materials-application to the fault current limiter.

P. Tixador, X. Obradors, R. Tournier, T. Puig, D. Bourgault, X. Granados, J. M. Duval, E. Mendoza, X. Chaud, E. Varesi, E. Beaugnon i D. Isfort.

Superconductor Science and Technology, **13** 493 (2000)

- Tunning the critical currents in bulk MTG YBCO for current limiting devices.

X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, J. Plain, J. Figueras, X. Granados, A. E. Carrillo, E. Varesi, F. Sandiumenge i P. Tixador.

Superconductor Science and Technology, **13** 879 (2000)

- Critical current enhancement in YBCO-Ag melt-textured composites: influence of microcrack

E. Mendoza, T. Puig, E. Varesi, A. E. Carrillo, J. Plain i X. Obradors.

Physica C, **334** 7 (2000)

- Transport critical current measurements in a pressurized liquid nitrogen vessel.

B. Zeimet, B.A. Glowacki, K.A. Kursumovic, E. Mendoza, T. Puig, X. Obradors, S.X. Dou i J.E. Evetts.

Applied Superconductivity 99, IOP Publishing, X.Obradors, J.Fontcuberta, F.Sandiumenge eds (2000)

- Top seeding growth and superconducting properties of bulk YBCO - AG composites.

E. Mendoza, M. Carrera, E. Varesi, A.E. Carrillo, T. Puig, J. Amorós, X.Granados, i X. Obradors.

Applied Superconductivity 99, IOP Publishing, X.Obradors, J.Fontcuberta, F.Sandiumenge eds (2000)

- Processing of Y123 bars.

A. Calleja, M. Segarra, I. Garcia, J. M. Chimenos, F. Espiell, E. Mendoza, T. Puig, S. Piñol i X. Obradors.

Applied Superconductivity, 99, IOP Publishing, X. Obradors, J. Fontcuberta, F. Sandiumenge eds. (2000)

- Quench behaviour of the switching elements of a hybrid HTS current limiter.

X. Granados, J. Teva, T. Puig, E. Mendoza i X. Obradors.

IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **11**, 2406 (2001)

- Synthesizing the Y-123/Y-211 composite by the PVA method.

I. G. Serradilla, A. Calleja, X. G. Capadevila, M. Segarra, E. Mendoza, J. Teva, X. Granados, X. Obradors i F. Espiell

Superconductor Science and Technology, **15** 566 (2002)

- Growth related microstructure of Bridgman grown YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> single-grain ba

K. Zaramoyova, P. Diko, E. Mendoza, T. Puig, F. Sandiumenge i X. Obradors

Supercondtor Science and Technology **15**, 1385 (2002)

- Melt textured superconductors: tailoring properties for material limitations.

X. Obradors, T. Puig, X. Granados, E.Mendoza, J. Teva, A.Calleja, I. G. Serradilla, M. Segarra i E.Oyarbide.

Advances in Cryogenic Engineering, (International Cryogenic Materials Con-

ference, Madison, Wisconsin, 2001

- Growth and characterization of YBCO bars doped with Mg, Zn or Ni as switching elements for

E. Mendoza, J. Teva, X. Granados, T. Puig i X. Obradors

Physica C, **372-376** 1622 (2002)

- Design, building up and testing of a 400 kVA hybrid FCL.

X. Granados, T. Puig, X. Obradors, E. Mendoza, J. Teva, A. Calleja, I. Serradilla

i M. Segarra.

Physica C, **372-376** 1680 (2002)