

3430

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE  
 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_x$   
SUPERCONDUCTORES

T E S I S

Que para obtener el título de

F Í S I C O

Presenta

JESÚS ARMANDO LARA VELÁZQUEZ

México, D. F.

Octubre de 1988



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Í N D I C E

## INDICE

Indice de ilustraciones

## PREFACIO

Antecedentes del trabajo

### 1.-INTRODUCCIÓN

### 2.-NUEVOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES

- 2.1.- Superconductividad de alta temperatura
- 2.2.- Estructura de compuestos tipo perovskita
- 2.3.- Sistema  $Y_2O_3$ , BaO y CuO.
- 2.4.- Crecimiento de cristales
- 2.5.- Métodos de crecimiento
- 2.6.- Crecimiento a partir de solución
- 2.7.- Crecimiento a partir de vapor
- 2.8.- Flux para el crecimiento de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-δ}$ .

### 3.-DISEÑO DE EQUIPO

- 3.1.-Equipo
- 3.2.-Diseño de equipo
- 3.3.-Controlador de temperatura
- 3.4.-Hornos reflectivos
- 3.5.-Horno
- 3.6.-Montaje
- 3.7.-Equipo auxiliar
- 3.8.-Caracterización y calibración del equipo

#### 4. -PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 4.1. -Preparación de muestras
- 4.2. -Crecimiento de los cristales

#### 5. -RESULTADOS

- 5.1. -Recuperación de los cristales
- 5.2. -Zonas de crecimiento
- 5.3. -Características generales
- 5.4. -Cristales de  $\text{CuO}$
- 5.5. -Oxidación y colocación de electrodos

#### 6. -ANÁLISIS DE LOS CRISTALES

- 6.1. -Curva de resistencia contra temperatura
- 6.2. -Análisis de microsonda
- 6.3. -Microscopía Auger

#### 7. -DISCUSIÓN

- 7.1. - Para qué monocristales...?
- 7.2. - Qué tan buenos son...?

#### 8. -CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### 9. -APENDICES

- 9.1. -Propiedades fisicoquímicas de los compuestos

#### BIBLIOGRAFÍA

# ÍNDICE DE GRÁFICAS E ILUSTRACIONES

Diagrama de fases de los compuestos  $Y_2O_3$ , BaO y CuO.

Esquema del horno reflectivo.

Curvas de caracterización.

Graf. 1- Tiempo Vs Temperatura

Graf. 1- Potencia Vs Temperatura.

Curvas de Calibración.

Graf. 1- Respuesta del controlador

Graf. 1- Temperatura Vs Tiempo

Graf. 1- Comparación de temperaturas (horno-referencia)

Graf. 1- Descenso de temperatura

Graf. 1- Comparación de temperaturas ( Mv. Vs  $^{\circ}C$ )

Curva de resistencia Vs temperatura

Análisis de microsonda

A1-Análisis de monocristales crecidos en forma  
caótica

A2- Análisis de monocristales empotrados en la  
matriz

A3-Análisis de un cristal de CuO

Análisis Auger

HR1-.Superficie original.

HR2-.Superficie original.

HR3-.Superficie original.

HR4-.Superficie original.

HR5-.Superficie erosionada.

HR6-.Superficie erosionada.

HR7-.Superficie erosionada.

## ÍNDICE DE FOTOGRAFÍA

- Dr E f. 1)- Horno reflectivo  
Dr E f. 2)- Horno reflectivo y controlador  
Dr E f. 3)- Vista general del equipo  
Dr E f. 4)- Vista lateral del horno  
A. S f. 5)- Masa de CuO segregada durante el crecimiento  
A. S f. 6)- Vista lateral del crisol fracturado  
A. S f. 7)- Bóveda de la cavidad ( masa cristalina )  
Dr J f. 8)- Vista general de un crecimiento caótico  
f. 9)- Crecimiento caótico  
f. 10)- Crecimiento caótico  
f. 11)- Crecimiento caótico  
f. 12)- Crecimiento caótico  
Dr J f. 13)- Vista general de un crecimiento ordenado  
Dr J f. 14)- Crecimiento ordenado  
Dr J f. 15)- Crecimiento ordenado  
Dr J f. 16)- Crecimiento ordenado con evidencias de fundido parcial  
Dr J f. 17)- Vista general de monocristales empotrados en la matriz  
f. 18)- Cristales empotrados  
f. 19)- Cristales empotrados  
f. 20)- Cristales empotrados  
f. 21)- Cristales crecidos en la base del crisol  
f. 22)- Cristales crecidos en la base del crisol  
f. 23)- Fractura en la matriz  
f. 24)- Detalle de la fractura  
Dr J f. 25)- Crecimientos paralelos  
Dr J f. 26)- Detalle de crecimientos paralelos  
Dr J f. 27)- Detalle misma región " morfología bidimensional "  
Dr J f. 28)- Superficie de un monocristal  
Dr J f. 29)- Detalle del mismo cristal, evidencia de un crecimiento  
a partir de la fase de vapor

- f. 30)-Microscopio óptico (M. G.), conglomerado de cristales
- f. 31)-(M. G.), Crecimiento helicoidal
- f. 32)-(M. G.), Crecimiento helicoidal con evidencias de fundido
- f. 33)-(M. G.), Monocristales con evidencia de ataque térmico
- f. 34)-(M. G.), Crecimientos escalonados
- f. 35)-(M. G.), Ataque térmico y crecimientos escalonados
- Dr J f. 36)-Patrón de difracción tomado con el (H. E. T.)
- A. S f. 37)-Cristales de CuO
- Dr J f. 38)-Cristal de CuO
- Dr J f. 39)-Superficie de un cristal de CuO
- Dr J f. 40)-Conglomerado de cristales con impurezas segregadas.
- Dr J f. 41)-Detalle misma región.
- Dr J f. 42)-Intersección de cristales.
- Dr J f. 43)-Detalle " A " misma región.
- Dr J f. 44)-Detalle " A " misma región.
- Dr J f. 45)-Precipitados sobre los cristales.
- Dr J f. 46)-Misma zona.
- Dr J f. 47)-Acoplamiento de cristales.
- A. S f. 48)-Monocristal al que se le han colocado 4 electrodos de hilo de oro para medir resistencia Vs temperatura.

" Dr J " Foto tomada por el Dr Gabriel Torres Villaseñor

" Dr. E " Foto tomada por el Dr. Enrique Cabrera

" A. S " Foto tomada por Alfredo Sánchez

" Dr J " Foto tomada por el Dr José Reyes

### Antecedentes del trabajo:

Mi primera relación con la superconductividad fue a raíz del trabajo de fin de semestre que debí presentar en el curso de "Propiedades electrónicas en los materiales" que impartía el Dr. Roberto Tocudero Derat, el título del trabajo fue "Estudio para posibles crecimientos de monocristales de compuestos del tipo perovskita", el Dr. Tocudero me sugirió la posibilidad de colaborar con él y pasar de la teoría al experimento, todo esto ocurría a finales del mes de octubre del 87. Con anterioridad el Dr. Tocudero y el físico Enrique Guarnier habían logrado obtener monocristales del compuesto  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$  de  $\sim 100 \mu m$ , una de las principales limitantes que no les permitió aumentar el tamaño fue la falta de equipo especializado, así como, experiencia en las técnicas de crecimiento de monocristales.

Consulté con el Dr. Hector Riveros Rojas la posibilidad de llevar a cabo los experimentos y esto fue el inicio de un largo proceso que nos llevó, primeramente a diseñar y construir un equipo que nos permitiera el crecimiento de los monocristales y, finalmente a su obtención hasta en dimensiones de  $3 \times 2 \text{ mm}^2$ .

En la actualidad hemos ampliado la variedad de materiales con los que se trabaja, estamos realizando las primeras pruebas para obtener monocristales de  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$  y  $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ , se está estudiando conjuntamente con el A. en C. Enrique Camarillo el mecanismo básico de nucleación y crecimiento en los compuestos  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$ ,  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$  y  $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ , con fines de acelerar y optimizar el proceso de crecimiento que nos posibilite un avance en la calidad y tamaño de los cristales, todo esto bajo la dirección del Dr. Hector Riveros. En esta tesis describimos el proceso de diseño y construcción del equipo experimental, así como, el crecimiento y caracterización del compuesto  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$ .

Una investigación de tal magnitud ha necesitado del uso de equipos de análisis especializado y, este a su vez ha requerido del trabajo y voluntad de mucha gente, me es imposible evaluar el impacto que cada uno de ellos ha tenido en el resultado final, pero claramente sin la ayuda de alguno de ellos el trabajo no sería lo que es, a todos y cada uno de ellos les dedico la tesis, que después de todo y en gran medida es más de ellos que mía, en donde todos los aciertos son - por supuesto - de ellos y los probables errores míos.

#### MICROSCOPIA AUGER

Los análisis fueron llevados a cabo en los laboratorios del IFUNAM ubicados en Ensenada B. C. por el Dr. Leonel Cota.

#### MICROSCOPIA ÓPTICA

Agradezco profundamente al M. en C. Javier Fuentes Maya y al Dr. Eduardo Barrillo Hoyos el haberme enseñado a usar el microscopio óptico que me permitió tomar las fotos de los cristales.

#### MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

El manejo del microscopio electrónico de barrido se lo debo a las lecciones que me dieron el M. en C. Javier Fuentes Maya y el Dr. Eduardo Barrillo Hoyos y la asesoría del físico Roberto Hernández, al Tec. Sca Eulo Rendón y el Dr. José Reyes Gazca.

La enorme experiencia del Dr. Gabriel Torres Villaseñor se ve claramente reflejada en las fotos tomadas en el microscopio, a su paciencia y trabajo le quedo profundamente agradecido.

#### MICROSONDA.

Los análisis de microsonda los realizamos con la microsonda del microscopio "Joel 35 F" de la fac. de química operada por el B. Q. M. Federico Márquez y con la asesoría del Dr. Eduardo Barrillo Hoyos.

## MANTENIMIENTO DEL EQUIPO ELECTRÓNICO.

Cada crecimiento requiere de un trabajo continuo del equipo experimental de 7 días, esto conlleva a un desgaste natural, para la reparación, modificación y calibración del equipo electrónico contó con la valiosa ayuda del físico Raúl Topéjel Paz, del físico Alberto García, y del M. en C. Francisco Fernández Escobar.

## APOYO TÉCNICO.

Para la construcción del equipo experimental se requirió del diseño y maquinado de muchas piezas, para lo cual contó con la ayuda del maestro mecánico Juan Cairo.

## MEDIDAS DE RESISTENCIA CONTRA TEMPERATURA.

Especial agradecimiento me merece el físico Enrique Guarnier, al que le ha correspondido la ingrata tarea de lograr las conexiones de los electrodos de lectura sobre monocristales de dimensiones de 1 mm x 1 mm, a su inmensa paciencia e infinita voluntad le doy las gracias, prometiéndole que conseguiremos monocristales con dimensiones mayores en un tiempo no muy lejano.

## MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN.

Las fotografías obtenidas con microscopio electrónico de transmisión fueron tomadas por el Dr. José Reyes Sagca.

## FOTOGRAFÍAS.

La calidad en el revelado de las fotos se debe a los técnicos académicos Eduardo B. Caballero y Alfredo Sánchez.

Al sincero agradecimiento al Dr. Enrique Cabrera por las sesiones en las que se tomaron las fotografías del equipo experimental, las cuales se transformaron en una amena cátedra sobre el arte de la fotografía, así como, a su desinteresado ofrecimiento de darme apoyo técnico para poder obtener reproducciones de las fotografías.

## BIBLIOGRAFIA.

Para la bibliografía del trabajo de fin de curso conté con la valiosa asesoría del docente académico Jorge Barreto .

La posibilidad de obtener en el menor tiempo posible una copia de los artículos publicados se lo debo a Martha G. González a quien le admito su paciencia y el ambiente de cordialidad que sabe crear a su alrededor.

Varios artículos me fueron proporcionados generosamente por el Dr. Eligio Orozco a quien le quedo profundamente agradecido.

Gran parte de la bibliografía me fue proporcionada por el Dr. Roberto Socudo que me dió acceso a su archivo personal de artículos .

A la confianza y al apoyo académico que me brindaste te quedo profundamente agradecido Roberto.

Una investigación no sólo depende del apoyo técnico del que se pueda disponer, sino, aún más importante es el ambiente de trabajo en el que se pueda realizar, la libertad de la que gozó, la confianza y la capacidad de decisión de la que puede disponer, el respaldo académico con el que contó con, obra de una sola persona :

!!!! POR TODO.... GRACIAS HECTOR !!!!

Jesús Armando Lara Velázquez  
Octubre del 88

"...La mayoría de las gaviotas no se molestan en aprender sino las normas de vuelo mas elementales: como ir y volver entre la playa y comida. Para la mayoría de las gaviotas, no es volar lo que importa, sino comer. Para esta gaviota, sin embargo, no era comer lo que importaba, sino volar. Mas que nada en el mundo,.....Juan Salvador Gaviota... amaba volar..."

*Juan Salvador Gaviota.*

## 1 - INTRODUCCIÓN

A raíz del descubrimiento por K. Alex Müller y J. Georg Bednorz de la super conductividad a alta temperatura ha surgido un gran interés por entender el mecanismo básico de esta nueva superconductividad.

Considerables progresos han podido ser hechos estudiando muestras policristalinas obtenidas por el método de sinterizado, en algunos casos se han logrado obtener, por este método, cristales de hasta  $\sim 100 \mu\text{m}$ , sin embargo los datos obtenidos resultan ser en muchos casos contradictorios esto como consecuencia de que surgen muchas fases en las muestras (78).

El problema de entender el mecanismo básico de la superconductividad de alta temperatura requiere de la disponibilidad de monocristales mayores a  $500 \mu\text{m}$ .

En este trabajo describimos un método para obtener monocristales de  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , del orden de mm obtenidos en base a un método de "flux". El trabajo cubre los aspectos de diseño y construcción del equipo experimental, así como el de crecimiento y caracterización de los cristales.

Pretendemos que el material sea lo más accesible posible aun para personas no especializadas en el tema, no presuponemos que algo sea claro y/u obvio, se hace mención de una gran cantidad de datos técnicos así como de técnicas experimentales que han demostrado su efectividad sin que pretendamos por ello haber llegado a entender a fondo las causas últimas de su comportamiento, se exponen tanto los experimentos exitosos como los muy poco productivos, todo esto nos ha conducido a obtener un trabajo que fundamentalmente es descriptivo, -procuramos no

aventurar suposiciones, hasta donde nos fue posible -, y cuya lectura puede parecer en ciertos momentos tediosa pero que facilita - para personas ajenas - la reproducibilidad de los experimentos, preferimos claridad que elegancia. el tedio lo hemos eliminado en parte gracias a que el trabajo se apoya en gran medida sobre el material fotográfico, desafortunadamente la calidad de las reproducciones resultaron ser pobres en comparación con los originales.

Una de las desventajas que se presenta en todo nuevo campo de investigación es la gran cantidad de factores que hay que controlar y que dificultan la reproducibilidad de los resultados, la manera en que hemos enfrentado este problema ha sido la de no ocultar información, se hace una descripción extremadamente detallada de los métodos experimentales seguidos.

En el segundo capítulo de la tesis se da un panorama general de la relación que existe entre la superconductividad de alta temperatura y el tipo de materiales en los que se presenta. Así como a la manera de obtenerse estos materiales en forma nonocristalina.

En el tercer capítulo se hace una descripción del equipo experimental que se utiliza, haciendo énfasis en la importancia que existe entre el diseño y el objetivo final del proyecto; también se hace mención de las principales variables que hubo que considerar antes de elegir algún equipo a utilizar. Se hace una descripción extremadamente detallada del diseño, construcción y calibración del equipo.

En el cuarto capítulo se describe el proceso experimental de preparación de las muestras, así como las etapas de crecimiento.

En el quinto capítulo se describen morfológicamente los monocristales obtenidos, sus hábitat de crecimiento, los productos colaterales al crecimiento como son, monocristales de  $\text{CuO}$ , segregados, etc. para el efecto hacemos constantes referencias a los análisis reportados en el siguiente capítulo.

En el sexto capítulo se presentan los análisis a los que fueron sometidos los monocristales, como lecturas de resistencia contra temperatura, análisis de microsonda, y análisis Auger.

En el séptimo capítulo se presenta la discusión de los monocristales obtenidos en base a los análisis realizados al igual que se hace una comparación entre los monocristales y los reportes publicados más recientemente (septiembre del 88).

En el octavo capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegaron y se plantea las posibles perspectivas en la continuación del trabajo de investigación sobre nuevos compuestos.

En la última parte se anexa un apéndice sobre las propiedades físico químicas de los compuestos primarios de los que se parten.

La bibliografía que se publica en artículos internacionales, está limitada por el espacio disponible, esto conduce a mencionar solo el autor, la revista, el volumen y el año, nosotros rompemos

con esta costumbre he incluido toda la información que esta a nuestro alcance.

*! Nosotros no estamos limitados por el papel!*

Muchas veces la trascendencia de un trabajo radica, no en lo que puede concluir sino en los caminos que es capaz de avisorar, una de las formas de abrir nuevos caminos es la de hacer transparente las fuentes de información.

No toda la bibliografía puede ser considerada como básica, mucha es de apoyo y sirve solo como punto de referencia, varios de estos artículos son pre-impresos y no necesariamente coinciden con el trabajo finalmente publicado .

En un campo de investigación en rápido desarrollo los resultados de hoy resultan en muchos casos obsoletos en un muy breve lapso de tiempo, esto se ve claramente reflejado en la bibliografía, todas las referencias dadas, en su momento han jugado un papel en el transcurso del trabajo de investigación.

Cuando se haga referencia a algún artículo en particular de la bibliografía escribiremos solamente el número entre parentesis que le corresponda ejem. " (6) " es equivalente a referencia 6 de la bibliografía.

Similarmente para referirnos a la fotografia 7 se escribira solamente "(f.7)"

La numeración de las gráficas y figuras aparece en la esquina superior derecha.

"...Cierta día a fines de los 40  
el Dr. Walter Stewart, un economista  
docente del Instituto Para Estudios  
Superiores de Princeton, vió como en  
aquellos augustos locales, cierto número de  
jóvenes estudiantes, graduados de física,  
salían alborotando de un seminario.  
Recordo más tarde que eran " sin duda los  
jóvenes talentos del instituto ". Aquel día  
Stewart detuvo a uno de ellos, y le  
preguntó; " Que tal fue ? ",  
" ! Maravilloso ! ", le respondía.  
" Todo lo que sabemos de física la semana  
pasada, ...! no es verdad !.

2 - N U E V O S  
M A T E R I A L E S  
SUPERCONDUCTORES

## SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA TEMPERATURA.

El estado super conductor es caracterizado por dos comportamientos:

- a) La existencia de un estado de conductividad infinita y.
- b) La aparición de un estado diamagnético perfecto.

La temperatura a la cual el material se transforma en un superconductor se denomina temperatura crítica de transición ( $T_c$ ) siendo por lo común del orden de unos pocos grados K.

La superconductividad a alta temperatura en el sistema Ba-La-Cu fue descubierta por Bednorz y Müller (6) en los laboratorios de investigación de la IBM en Zurich y confirmada en el otoño de 86.(108)

El progreso de la temperatura de transición ( $T_c$ ) al estado sauperconductor, desde su descubrimiento en 1911 por H. K. Onnes hasta febrero de 1987, presentaba un incremento aproximadamente lineal, esto hacía suponer que para el año de 1990 se alcanzaría una  $T_c$  de 30 K., en este año la tendencia sufrió un tremendo cambio, a comienzos de 1987 la  $T_c$  alcanzo 48 K para el compuesto de La-Sr-Cu-O, y a comienzos de febrero de 1987 Chu y colaboradores reportaron una  $T_c$  por encima de los 90 K en óxidos de Y-Ba-Cu (60).

Prácticamente todos los materiales descubiertos hasta 1987 son compuestos cúbicos de níobio y los nuevos superconductores son una nueva clase de compuestos semejantes a capas de óxidos.

El excepcional interés que ha surgido sobre estos materiales es debido principalmente a 5 factores:

1- Estos óxidos son fáciles de fabricar, en contraste con los niobatos, así que estos pueden ser investigados en pequeños

laboratorios y universidades.

2-Ellos tienen  $T_c$  muy altas, así que sus campos magnéticos críticos (H<sub>c2</sub>) son estimados en el orden de megagauss.

3-Ellos representan un considerable cambio en los modelos teóricos que ya habían sido propuestos.

4-Ellos son de considerable importancia tecnológica, a causa y en suma de sus conocidas aplicaciones.

5-A raíz de la crisis energética de la década de los 70s' - resultado del incremento en el precio de los hidrocarburos - surgió la necesidad de buscar fuentes alternas de energía (148) que vinieran a sustituir las convencionales, estos nuevos materiales representan una alternativa viable en el ahorro de energía a mediano plazo.

Los óxidos de Y-Ba-Cu son químicamente clasificados como compuestos del tipo perovskitas.

#### ESTRUCTURA DE COMPUESTOS TIPO PEROVSKITA.

Muchos compuestos con la fórmula general  $ABO_3$ , (donde O representa al elemento Oxígeno) poseen la estructura de perovskita (31).

El arreglo atómico de esta estructura fue primeramente encontrado en el mineral perovskita,  $CaTiO_3$ , la celda unitaria de este compuesto puede ser representada, por iones de calcio en las esquinas de un cubo, un ion de titanio en el centro del cubo e iones de oxígeno en el centro de las caras, esta simple estructura cúbica ha retenido el nombre de perovskita.

Desde 1945, cuando las propiedades ferroeléctricas del titanato de Bario fueron reportadas en compuestos del tipo  $ABO_3$ ,

con estructuras de perovskita. Estos compuestos han sido estudiados exhaustivamente. De estos estudios resultaron en el descubrimiento de muchos nuevos materiales con propiedades ferroeléctricas, y ferromagnéticas. En 1955 ya habían sido probadas muchas de las posibles combinaciones que contenían un gran catión A y un pequeño ion B y se iniciaban los estudios para encontrar nuevos compuestos, los cuales eran preparados introduciendo más de un elemento -con diferentes estados de valencia- en la posición B de la estructura, muchas combinaciones de elementos fueron posibles. De estas nuevas investigaciones resultaron en nuevas estructuras con desconocidas aplicaciones como la de moduladores de laser, termistores, ventanas de infrarojo, compuestos con propiedades catalíticas, de transmisión óptica, conductividad eléctrica, efecto electro óptico etc. a esta larga lista de propiedades viene a sumarse ahora la superconductividad a alta temperatura en los óxidos de Y-Ba-Cu.

La estructura cristalina de estos nuevos superconductores esta formada por una superposición de tres celdas perovskíticas (42), donde la celda unitaria puede ser representada por: iones de Cu en las esquinas de los cubos, un ion de Bario en el centro del cubo de la primera y tercera perovskita, un ion de Y en el centro del cubo de la segunda perovskita, iones de O en medio de las aristas laterales de la primera y tercera perovskita o iones de O en medio de las aristas superiores e inferiores de la segunda perovskita.

Esto forma una estructura tetragonal donde las proporciones estequiométricas son, respectivamente para el Y, Ba, Cu: 1:2:3.

Esta estructura para poder ser superconductora requiere que sea oxigenada. los oxigenos extras provocan una deformación en la

estructura transformándola en una estructura ortorrómbica.

Los compuestos primarios de los que se parten para obtener el compuesto  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  son:  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  y  $CuO$ .

#### SISTEMA $Y_2O_3$ , $BaO$ y $CuO$ .

Ha quedado bien establecido que la fase responsable de la superconductividad en el sistema Y-Ba-Cu-O la cual tiene una  $T_c$  de  $92^\circ K$  es la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (ver diagrama de fases)<sup>1</sup>

T. W. Huang reporta en (61) el análisis termo-diferencial (DTA) para el sistema  $Y_2O_3$  ;  $BaCO_3$  ;  $CuO = 5 ; 2 ; 3$  en el cual se observa que :

No existe ninguna reacción significativa antes de los  $747^\circ C$ , los picos endotérmicos aparecen a las temperaturas correspondientes de  $700$ ,  $790$ ,  $820$ ,  $885$ ,  $956$ , y  $1010^\circ C$ , y existe un pequeño pico exotérmico a los  $987^\circ C$  (61,104) mientras que un gran pico exotérmico aparece a los  $1100^\circ C$  y ésto asociado con la reacción que ocurre entre el crisol de  $Al_2O_3$  y la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . McCallum reporta (92), durante el enfriamiento, un pico exotérmico a los  $890^\circ C$ , asociado a la temperatura eutectica del  $BaCuO_2 + CuO$ .

El análisis termo-gravimétrico (TGA) (61) demuestra que no existe una pérdida significativa de peso hasta antes de los  $700^\circ C$

El diagrama de fases ha sido reconstruido en base a distintas referencias bibliograficas, ( ) donde las condiciones experimentales varían de acuerdo a los artículos, por ende las temperaturas y las proporciones dadas pueden variar ligeramente de las reportadas en otros artículos, algunas de las líneas que separan las distintas fases con aun en la actualidad inciertas.

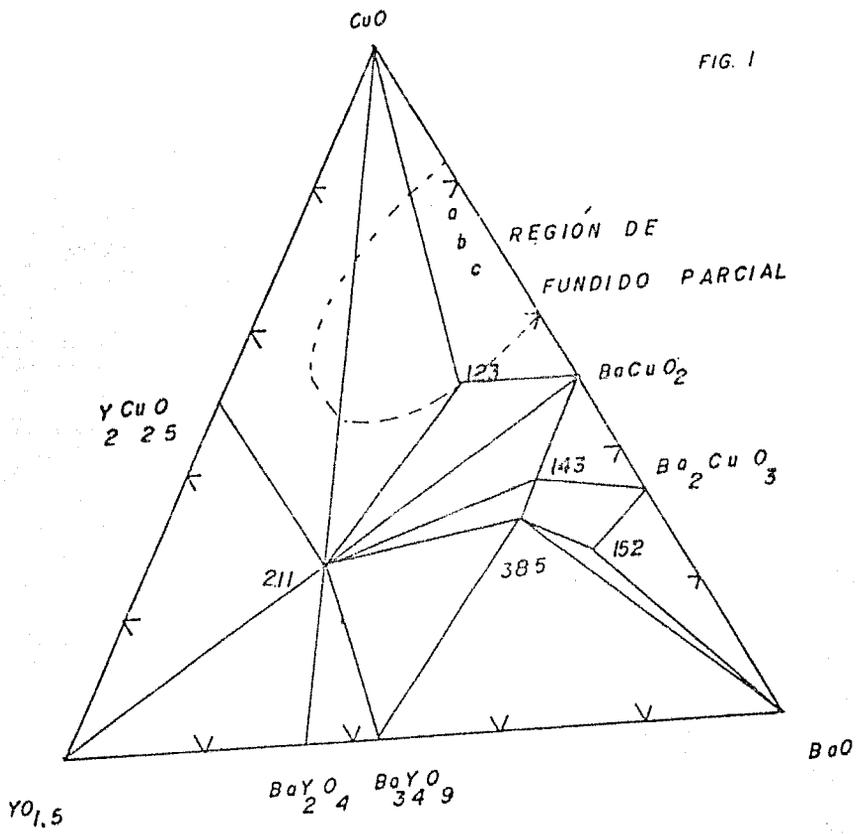


FIG. 1

- 123  $YBaCuO_{1.23} \cdot 6.5 \cdot X$
- 143  $Y_1Ba_4Cu_3O_{14.3} \cdot 8.5 \cdot X$
- 385  $Y_3Ba_8Cu_5O_{38.5} \cdot 17.5 \cdot X$
- 152  $YBa_5Cu_2O_{15.2} \cdot 17.5 \cdot X$
- 211  $Y_2Ba_1Cu_1O_5 \cdot Ba_2CuO_3 \cdot X$

DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA  $Y_2O_3$ -BaO-CuO a 950°C

mientras que una sustancial pérdida de peso ocurre después de los 800 °C y la máxima rapidez en la pérdida de peso sucede entre los 890 y los 900 °C, esta última debida a la descomposición del Carbonato de Bario .

Los análisis de rayos X (61) muestran que antes de los 820 °C no existen reacciones sustanciales, a los 820 °C comienzan a reaccionar los materiales formando el compuesto  $Y_1Ba_2Cu_9O_{7-6}$  (compuesto 1,2,3), alcanzando su máximo entre 940-996 °C y desaparece a temperaturas mayores de 1010 °C.

La fase semiconductor  $Y_1Ba_3Cu_2O_{7-6}$  . aparece a 820 °C alcanzando su máximo entre 940 ~ 996 °C y desaparece a temperaturas mayores de 1010 °C.

Todas las pruebas fueron corridas con una rapidez de calentamiento de 10 °C/ hrs. La rapidez de calentamiento es un factor determinante en el surgimiento, persistencia y desaparición de las diferentes fases.

Dada la cinética de las reacciones, es difícil de esperar que en los cortos tiempos involucrados se llegue a estados de equilibrio, aun durante el proceso de crecimiento -el cual es sumamente lento- y donde se trabaja necesariamente fuera del equilibrio, de modo que en muchos casos los resultados obtenidos no solo dependen de los materiales sino también de su historia previa .

#### CRECIMIENTO DE CRISTALES.

El crecimiento cristalino es un proceso de ordenamiento estructural que se forma por un arreglo tridimensional que se obtiene por la repetición de un arreglo fundamental, cuando la periodicidad de este arreglo elemental se extiende a través de

todo el material se habla de un monocristal o cristal sencillo.

El proceso de crecimiento de cristales pueda ser entendido como el cambio que sufre un sistema formado por partículas dispersas -estado desordenado- a otro estado donde las partículas están colocadas en una red tridimensional-periódica sólida. Este cambio es el resultado de una transición de fase de primer orden, ejem. de estos son la transición del estado líquido al sólido y transición del estado gaseoso al sólido. La calidad y tamaño de los cristales que se obtengan es el resultado del control que se tenga durante este cambio de fase.

#### MÉTODOS DE CRECIMIENTO.

Los métodos de crecimiento de monocristales son generalmente clasificados dentro de tres categorías: (32, 63, 37) crecimiento a partir del material fundido, crecimiento a partir de la solución, y crecimiento a partir del vapor. La elección de alguno de ellos está determinado tanto por la naturaleza misma del método, como por las propiedades del material, y en una menor importancia se depende del tamaño y forma del cristal que se desee, así como de la rapidez de crecimiento y costos del proceso.

Como un ejemplo de las limitaciones que imponen los materiales está el  $Y_2O_3$ , el cual no funde congruentemente con el  $BaCO_3$  y el  $CuO$  por lo que no es posible obtener cristales a partir del fundido, al menos no a presión atmosférica (apen 1, 121). En estos casos donde los compuestos tienen un alto punto de fusión y/o se descomponen antes de fundirse el método más recomendable es el crecimiento a partir de la solución en la variante conocida como "flux".

El crecimiento a partir del vapor debe ser considerado como una alternativa, dado el pronunciado facelamiento que surge en pequeños cristales obtenidos en muestras de  $Y_1Ba_2Cu_9O_{7-8}$  preparadas por el método convencional de sinterizado.

#### CRECIMIENTO A PARTIR DE LA SOLUCIÓN.

El crecimiento a partir de la solución es usado frecuentemente como una técnica exploratoria en la búsqueda de nuevos materiales donde el tamaño de los cristales y la perfección son de importancia secundaria, dado que el crecimiento en solución involucra multicomponentes el conocimiento de los correspondientes diagramas de fase son esenciales para una óptima aplicación del método.

En este método, una cierta cantidad del material a cristalizar es colocada dentro de un solvente apropiado en el cual el crecimiento toma lugar, después de que la solución se sobresatura ya sea por la evaporación del solvente ( método isothermal ), o por el descenso de la temperatura de la solución.

Entre sus ventajas se cuenta que, el crecimiento se lleva a cabo a una menor temperatura que la correspondiente a un crecimiento a partir del fundido, generalmente no es necesario un ambiente controlado, una distintiva ventaja en este tipo de crecimientos es que permite la preparación de cierto tipo de óxidos en solución sólida, los cuales no podrían ser obtenidos por otros métodos, siendo una de sus grandes ventajas el no requerir del uso de semillas.

Ocasionalmente se puede llegar a usar semillas del material a cristalizar, las cuales deben de ser retiradas antes de que la solución este solidificada, si las semillas no son

retiradas o si no se usan, el flux o solvente solidificado tiene que ser disuelto para que puedan recuperarse los cristales, también es factible extraer lentamente de la semilla durante el proceso de crecimiento.

Limitaciones: El crecimiento es muy lento y requiere de un preciso control de la temperatura. Puesto que hay un solvente, la pureza de los cristales resultantes es marginal, también resulta difícil el control estiquiométrico. Este método de crecimiento no resulta económico, dado que requiere del uso de crisoles elaborados de metales nobles -como platino-, por lo común el crisol es atacado y partes de este entran en el cristal durante el proceso de crecimiento.

Una variante de este método consiste en mezclar los componentes dentro del componente con más bajo punto de fusión -que hace el papel de solvente-, en este proceso la mezcla de los reactantes es precalentada durante un tiempo a una relativamente baja temperatura lo cual permite que la reacción ocurra mayormente al principio y no al final del calentamiento; luego la mezcla es lentamente llevada a una temperatura cercana e inferior a la temperatura de fusión del componente con el punto de fusión más bajo, permitiendo así, que la mezcla sea "romojada" durante otro intervalo de tiempo y finalmente enfriada lentamente.

Compuestos conteniendo elementos con un punto de fusión bajo son difíciles de preparar dado la volatilidad de sus óxidos, algunas veces el problema puede ser aliviado por el calentamiento de los reactantes en una atmósfera de su óxido.

esto se logra ya sea, tapando el crisol para evitar la evaporación y/o usando un exceso del óxido en la mezcla a reaccionar.

#### CRECIMIENTO A PARTIR DEL VAPOR.

Los cristales pueden crecer a partir del vapor a través de tres métodos; sublimación, transporte químico y deposición química del vapor, en los dos primeros casos la fuente del material a cristalizar está en estado sólido y por lo común se crecen en cápsulas selladas, por el tercer método, uno o más de los componentes de la fase a cristalizar está en forma de vapor por lo cual se requiere del uso de cápsulas abiertas que permitan el transporte de los componentes a reaccionar.

El control de la nucleación es el mayor problema en los sistemas que crecen a partir del vapor. Una alternativa interesante para controlar la nucleación consiste en usar un método de "temperatura reversible", en el cual los cristales que crecen son sujetos a periódicas variaciones de temperatura, así que alternativamente se pasa de una sobre-saturación a una sub-saturación pero con un promedio de temperatura correspondiente a una sobre-saturación, produciéndose así un crecimiento neto. La idea física que está detrás de esto es que los núcleos chicos que son formados durante la fase super-saturada puedan ser evaporados preferencialmente durante la fase de disolución a razón de que son de un tamaño pequeño y en consecuencia tienen una alta energía libre. Una muy amplia y conocida técnica para el método de sublimación es la llamada "Piper-Polich" que consiste en utilizar una cápsula que inicialmente está abierta, mientras el cristal está en crecimiento, así que las impurezas liberadas durante la etapa

inicial del calentamiento pueden escapar, sin embargo posteriormente un tapón puede ser insertado o el mismo cristal en crecimiento puede proveer un sellado satisfactorio.

#### FLUX PARA EL CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$

El método convencional de sinterizado, -a grandes rasgos y salvo pequeñas diferencias- puede ser resumido como sigue, las muestras son preparadas por la mezcla de  $BaCO_3$ ,  $Y_2O_3$  y  $CuO$  en forma de polvos en las proporciones estequiométricas del compuesto 1, 2, 3. Una vez que son mezclados y molidos son calentados a  $870^\circ C$  en aire por 20 hrs. o más, los polvos obtenidos son sumergidos en nitrógeno líquido y ante la presencia de un imán la fase 1, 2, 3 puede ser identificada y separada manualmente, posteriormente la fase es nuevamente molida y calcinada a  $950^\circ C$  en aire por 20 hrs. o más la fase 1, 2, 3, es nuevamente identificada, separada, molida y calcinada a  $950^\circ C$  por otras 20 hrs. en aire, los polvos son nuevamente molidos, prensados en forma de pastillas y sinterizadas entre  $900$  y  $950^\circ C$  durante 3 a 20 hrs, durante el enfriamiento las muestras son mantenidas a  $600^\circ C$  por 20 hrs. y a  $450^\circ C$  por 20 hrs.

Los primeros intentos que se hicieron por obtener monocristales de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$  son una variante de este método convencional de sinterizado. Comenzando de los mismos compuestos primarios en la proporción estequiométrica del compuesto 1,2,3, son calcinados por varios días a  $\sim 960^\circ C$  y templados desde una alta temperatura, se obtiene una masa compacta sinterizada, donde solamente la parte central del material ha reaccionado en el compuesto 1,2,3, empotrados en esta masa central se obtienen pequeños monocristales de un tamaño aproximado de  $100 \mu m$ , el resto del material resulta en una matriz empobrecida en  $Cu$  y  $Ba$  y

donde el  $Y$  remanente ha reaccionado con las paredes del crisol.

Es difícil partiendo de las proporciones estequiométricas obtener monocristales del compuesto 1, 2, 3, salvo si el volumen de la masa central es lo bastante grande que permita aumentar las posibilidades de un crecimiento espontáneo. La dificultad es consecuencia de la descomposición peritética del compuesto 1,2,3, en  $Y_2Ba_1Cu_1O_6$  y en una matriz rica en  $CuO$  y pobre en  $YO_{1,6}$  (22) la primera alternativa que surge es la de enriquecer el material con  $CuO$  y  $BaCO_3$  que a la vez sirva como flux.

L.F. Scheemoyer propone en (122) un método que se basa en la existencia de una región de un "fundido parcial" a  $-1000^\circ C$  cerca de la fase superconductora  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$ . las proporciones en esta región son ricas en  $Cu$  y  $Ba$  ( posiciones marcadas con a, b, c en el diagrama de fases), ésta es la técnica que suguiremos en particular la relación estequiométrica marcada con "b" y a la cual le corresponde la fase  $Y_1Ba_4Cu_{10}O_x$ .

Resumiendo: el método más recomendado para obtener monocristales de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$ , es el crecimiento a partir de la solución, utilizando como flux  $BaCO_3$ , y  $CuO$ , el cual es un método muy lento y requiere de un preciso control de la temperatura.

La calidad y tamaño de los cristales que se obtengan será el resultado del cuidadoso control que se logre durante el cambio de fase, y esto principalmente se logra a través del control de la temperatura, nuestro siguiente objetivo será el diseñar y construir un horno que nos posibilite el crecimiento.

"...La imaginación es mas poderosa que el conocimiento..."

Albert Einstein

3-D I S E Ñ O  
D E  
E Q U I P O

## EQUIPO.

En gran medida el éxito o fracaso de un proyecto de investigación experimental depende del equipo del que se pueda disponer, este puede ser obtenido, ya sea comercialmente o fabricado expresos, las ventajas en el primer caso, es el ahorro en trabajo y tiempo en el diseño y construcción del equipo, - asumiendo que se puede adquirir inmediatamente- y la posibilidad que tiene de adaptarse a distintos tipos de experimentos. Desventajas: difícilmente el equipo puede adaptarse en un 100 % a las necesidades específicas del proyecto, también existe la dificultad de proporcionarle un adecuado mantenimiento, por lo común su reparación no puede hacerse en el lugar de trabajo, y su modificación resulta casi imposible aunado a esto, el costo económico que por lo común es alto.

En el segundo caso ( cuando se construye ) una de las ventajas, es que durante el trabajo de diseño y construcción se adquiere experiencia en su manejo y calibración, al mismo tiempo que se familiariza uno con los puntos débiles del diseño, otra de las principales ventajas radica en que su reparación, mantenimiento y calibración, pueden hacerse pronta y fácilmente, a la vez que existe la posibilidad de modificar el diseño para adaptarse a nuevas condiciones de trabajo.

Entre sus desventajas, están que se invierte trabajo y tiempo en su diseño y construcción, -en nuestro caso se requirió de dos meses-. Para la fabricación se depende en un gran porcentaje de los materiales y recursos ya existentes, esto reduce considerablemente los costos, pero en muchos casos los materiales no resultan ser los óptimos, esto puede ser

subsano durante las posteriores modificaciones que se puedan hacer, aun cuando el equipo ya haya entrado en operación. El mayor peligro que existe cuando uno pretende diseñar y construir el equipo, es el de no poder llevar a un buen término el diseño. aunado a que el tiempo requerido sea mucho mayor que el planeado originalmente.

### DISEÑO DE EQUIPO.

La calidad y tamaño de los cristales es el resultado del cuidado que se tenga durante el cambio de fase, y este se logra principalmente a través del control de la temperatura, -asumiendo que no existan cambios en: la presión, volumen, y composición de los reactivos, a excepción de los debidos al cambio de fase-, por lo que nuestro principal objetivo en el diseño del equipo experimental fue la obtención de un sistema que nos permita controlar al máximo la temperatura.

La temperatura de trabajo es de  $1000^{\circ}\text{C}$ , a esta temperatura las pérdidas de calor son de consideración. Para tener un sistema en el que la temperatura no baje se requiere de un suministro regular de energía que reponga estas pérdidas de calor.

La energía suministrada tiene sus consideraciones, no debe acumularse ni excederse a la energía perdida, cuando se excede o se acumula, la temperatura del sistema aumenta, cuando se logra suministrar solamente la energía perdida, el sistema está en un estado estacionario, haciendo factible una transición de fase controlada.

Las pérdidas de calor ocurren en forma fortuita y en diferentes grados de intensidad, por lo que se requiere que el suministro de energía se haga en forma automática, proporcional

y con la mayor rapidez posible. La forma material de lograr esto es a través de un controlador electrónico de temperatura.

#### CONTROLADOR DE TEMPERATURA.

Físicamente está constituido de dos partes, la primera es la punta sensible de prueba a través de la cual se captura la información procedente del horno, esta información es suministrada en forma de un voltaje de C.D. (fem.), (158) la segunda es la parte electrónica cuya principal función es la de comparar la señal suministrada por la punta sensible con una señal de referencia programada previamente -temperatura de trabajo-, proporcional a esta diferencia el controlador suministra energía al horno.

La punta sensible de prueba es un par termoelectrónico, el cual tiene la ventaja de alcanzar muy rápidamente el equilibrio térmico con el sistema, dado que su masa es muy pequeña, por ello sigue fácilmente los cambios de temperatura. El termopar requiere de una soldadura de referencia -punta fría- la cual está constituida físicamente por dos conexiones con hilo de cobre mantenidos a una temperatura de hielo fundido  $\sim 0^{\circ}\text{C}$ , este dispositivo permite, primero que todas las lecturas de temperatura se hagan con respecto a la misma temperatura de referencia, de no existir estas las comparaciones se harían con respecto a la temperatura ambiente, la cual presenta fluctuaciones en periodos de 24 hrs. de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  y, segundo que utiliza un mismo tipo de alambre para las conexiones al controlador. Los bornes de enlace del controlador son por lo común de latón por lo tanto hay dos pares cobre-latón, si ambos bornes se encuentran a la misma temperatura, estos dos pares

termoeléctricos no introducen errores en las lecturas.

*Parte electrónica:* El funcionamiento electrónico del controlador permite dar una rapidez de respuesta del orden de milisegundos, que para nuestros fines prácticos puede ser considerada como instantánea.

Entre mejor sea el ajuste entre la diferencia de temperatura y la proporcionalidad de la energía suministrada mayor será la estabilidad térmica del horno.

El horno requiere de un tiempo de relajación antes de poder alcanzar el equilibrio térmico. cuando se inicia el calentamiento la diferencia entre la temperatura de trabajo y la temperatura ambiente es grande, por ende la energía suministrada por el controlador también es grande, lo que ocasiona que la potencia suministrada sobrepase a la temperatura de trabajo, este incremento con el transcurso del tiempo tiende a ser oscilatoria y asintóticamente hacia la temperatura de trabajo, se debe tener especial cuidado cuando se trabaja cerca de temperaturas de fusión o temperaturas donde ocurren cambios de estructura, dado que se podría poner en peligro el experimento.

Otra situación en la que se presenta un oscilación alrededor de la temperatura de trabajo es cuando el termopar registra, después de pasado un tiempo, que hubo una baja de temperatura en el horno, el controlador responde suministrando energía,

Cabe aclarar que en un controlador proporcional la energía que se envía es proporcional a la señal de error, o sea la diferencia entre la temperatura real y la temperatura deseada, esto suaviza la curva de suministro de energía y por lo tanto, la de temperatura, además se puede introducir electrónicamente dispositivos que hagan que el sistema se comporte como un oscilador armónico amortiguado, buscando la operación del sistema críticamente amortiguado, lo que permite respuestas más rápidas sin oscilaciones.

ésta es suministrada continuamente hasta que el termopar detecta -con un nuevo retraso- que se alcanzó la temperatura de trabajo, debido a esta suma de retrasos, la energía suministrada por el controlador o excede a la pérdida o llega demasiado tarde, ocasionando que la temperatura del horno oscile periódicamente alrededor de la temperatura de trabajo.

Este retraso tiene varios orígenes, primero cuando la masa del termopar es grande y requiere de un tiempo antes de alcanzar el equilibrio térmico con el horno, esto se evita utilizando un termopar de calibre pequeño, segundo, cuando el termopar está situado lejos del elemento calefactor, ocasionando que el calor requiera de un tiempo para atravesar varios materiales antes de llegar al termopar, esto se puede subsanar colocando lo más cerca posible el termopar al elemento calefactor, y tercero, cuando el horno posee una gran inercia térmica que origina que el horno no responda rápidamente a los cambios en el suministro de energía, esto puede aminorarse reduciendo al máximo la masa térmica del horno, cosa difícil de lograr cuando se trabaja con altas temperaturas donde es necesario aislar térmicamente al horno para aminorar las pérdidas de calor, entre menos aislante tenga el horno mayor es la potencia que se requiere para mantener la temperatura de trabajo y por lo común le es difícil al controlador suministrar tales magnitudes de potencia.

Nuestro siguiente paso es construir y calibrar el equipo.

#### HORNOS REFLECTIVOS.

Una forma de reducir la inercia térmica de un horno es mediante el uso de hornos del tipo reflectivo. La idea básica

de su funcionamiento radica en que enfoca la radiación proveniente de la " fuente térmica " solamente sobre la zona de trabajo, este enfocamiento se hace ,por lo general, usando una superficie reflectiva que concentra y confina la radiación térmica (118).

Dado que se requiere de un camino libre de obstáculos para que la radiación se refleje internamente hacia la zona de trabajo del horno, este tipo de hornos no usa internamente aislantes térmicos, los cuales al ser eliminados del diseño del horno:

1)-Reducen considerablemente la masa del mismo y por ende su inercia térmica.

2)-Las pérdidas de calor debidas a la conducción térmica de los aislantes es reducida, esto como una consecuencia de no haber un contacto físico directo entre el elemento calefactor y las paredes externas del horno.

Las desventajas en este tipo de hornos son: que pierden, un poco más de energía, que en comparación de un horno aislado de un modo convencional, y que son muy sensibles a los cortes en el suministro de la energía eléctrica.

#### HORNO.

El horno está constituido físicamente por dos tubos de cuarzo colocados concéntricamente y cuyas dimensiones son;

	Tubo Externo	Tubo Interno
Díámetro interno	8.44 $\pm$ 0.01 cm	4.55 $\pm$ 0.01 cm
Díámetro externo	9.00 $\pm$ 0.01 cm	5.08 $\pm$ 0.01 cm
Largo	33.50 $\pm$ 0.01 cm	25.00 $\pm$ 0.01 cm

Al tubo interno se le enrolla externamente el elemento calefactor, el cual tiene forma de resorte y está hecho de alambre Kanthal con una resistencia de  $1.5 \Omega/m$  y un diámetro de  $1.00 \pm 0.01 \text{ mm}$ , donde la resistencia total es de  $12 \pm 0.1 \Omega$ , la resistencia del horno ha sido calculada de tal forma que alcance la temperatura de trabajo  $-1000^\circ\text{C}$  con el 80% del voltaje total de línea, de no hacerse así y se permite que el horno alcance la temperatura de trabajo con su máxima potencia, las funciones del controlador quedarían prácticamente anuladas dado, que este se concretaría a dejar pasar el 100% del voltaje de línea y este por lo común varía dependiendo de la carga que exista en el resto de la red. Para fijar la resistencia al tubo de cuarzo se utiliza el mismo tipo de alambre el cual es trenzado en los extremos del tubo.

Al tubo externo se le deposita en su parte interna una película reflejante de oro, con un espesor que varía en un rango de  $500 \text{ a } 2000 \text{ \AA}$  (26).

La capa de oro es colocada mediante el uso de una pintura metal-orgánica que contiene un 10% de oro en suspensión dentro de un compuesto orgánico.

La colocación de la pintura se hace por medio de un pincel de pelo de martha, extremadamente fino, el cual es remojado en la pintura y con movimientos suaves, uniformes y en una sola dirección, se humedece el sustrato - tubo de cuarzo- después se seca a  $125^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, para finalmente ser llevada lentamente hasta una temperatura entre  $560$  y  $600^\circ\text{C}$  para ser quemada durante 15 a 20 min.

Un gran número de cambios ocurren en la pintura durante el proceso de quemado, la parte orgánica se descompone en dióxido de

carbón y agua ,para ser finalmente eliminada por evaporación, otra parte se oxida para formar un tipo de vidrio, el cual actúa como una interfase que enlaza fuertemente el sustrato y la película de oro, que es lo único que queda finalmente .

A causa de la naturaleza de esta pintura, es necesario que el sustrato tenga una superficie extremadamente lisa, donde la dispersión de la radiación reflejada es función de la lisura del sustrato. Esta pintura tiene un alto grado de reflectividad, la película de oro es semitransparente en el visible, lo que nos permite observar dentro del horno.

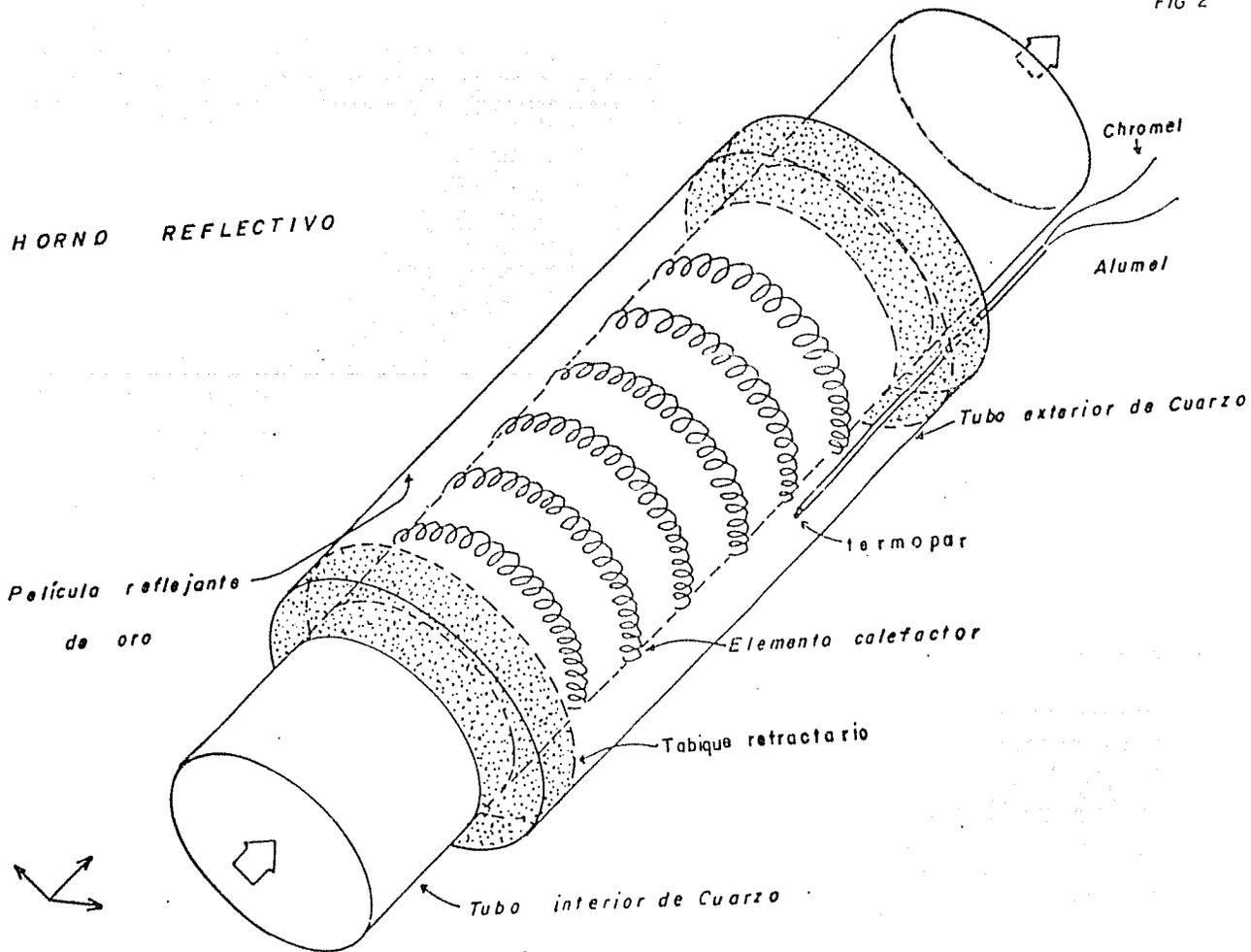
Con la finalidad de aislar térmicamente al horno y mantener la posición concéntrica de los tubos se colocaron dos anillos hechos de tabique refractario en los extremos del tubo exterior (fig. 2 ), atravesando uno de los tabiques se introduce el termopar de control.

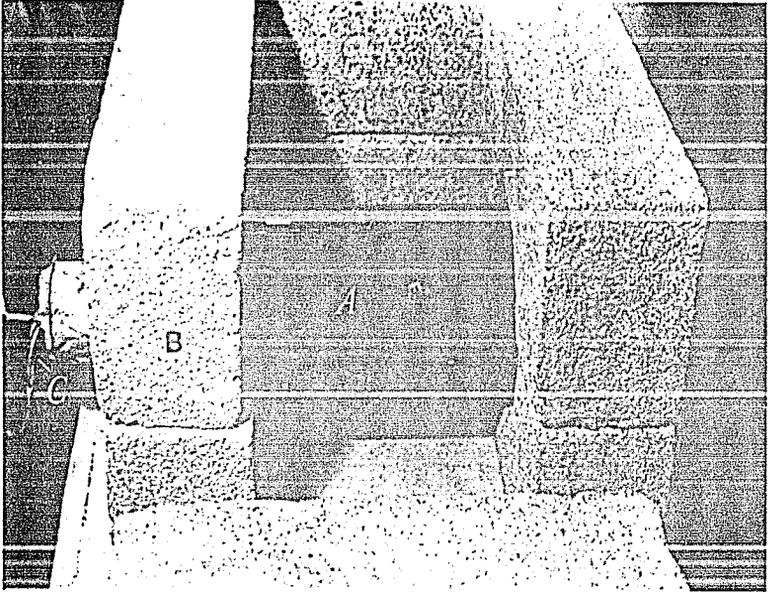
#### MONTAJE

El horno es colocado sobre dos tabiques refractarios a los cuales se les ha dado la forma cilíndrica del horno, y a fin de evitar las pérdidas de calor debidas a la conducción térmica entre el tubo de cuarzo y los tabiques refractarios se colocaron 6 tubos cilíndricos de  $AlO_3$  de 0.5 cm de largo y 0.5 cm de  $\emptyset$  entre el horno y los tabiques, de tal forma que el horno quede prácticamente " flotando " aislado del resto del equipo esto nos permite aumentar la estabilidad térmica del horno. Los tabiques son colocados sobre una lámina de asbesto la cual a su vez está apoyada sobre otros dos tabiques que la separa de la mesa de trabajo, para proteger el horno de las corrientes de aire se colocan varios tabiques a su alrededor (f 1).

FIG 2

HORNO REFLECTIVO





*f.1- A) Horno reflectivo*

*B) Tabiques refractarios*

*C) Termopar de control*

El termopar es de Cromel-Alumel de 0,25 mm de  $\varnothing$  y está colocado dentro de una alúmina de dos ductos de 3 mm de  $\varnothing$ .

Tanto las soldaduras de referencias como de lectura se hicieron por medio de un arco formado entre un electrodo sumergido en Hg y los alambros del termopar como segundo electrodo. (3) el arco produce una esfera de  $\sim 1$  mm  $\varnothing$ , un especial cuidado se debe tomar al hacer las soldaduras de de referencia, dadas las disímiles temperaturas de fusión del chromel y el alumel con respecto al cobre, este último por lo general se evapora antes de llegar a fundirse con alguno de los otros dos, lo que ocasiona que la soldadura se rompa o piroclasta un mal contacto provocando variaciones en la estabilidad térmica del horno.

La punta del termopar es colocada a escasos milímetros del elemento calefactor cuidando que el resto de la cerámica quede alejada de las espiras del mismo, esto con la finalidad de que la corriente alterna que pasa a través del elemento calefactor no induzca voltajes parásitos en el termopar.

!Este es el punto donde descansa toda la estabilidad térmica del horno!

Variaciones del orden de mm en su posición dentro del horno implica variaciones del orden de grados en la estabilidad del horno.

Las soldaduras de referencia son embebidas en parafina la cual a su vez es encapsulada dentro de un pequeño tubo de ensayo, el cual es a su vez sumergido dentro de agua con hielo para que sirva como temperatura de referencias. Como medida precautoria se introduce en la parafina otro termopar lo que nos permite monitorear la temperatura del agua con hielo.

### EQUIPO AUXILIAR.

El crecimiento por el método de flux requiere de un lento descenso de la temperatura, con esta finalidad se adaptó una polea al potenciómetro de 10 vueltas que determina la temperatura de referencia en el controlador, la cual se hace girar con un motor de arrastre lento a través de un hilo de cáñamo (cf 2).

El motor es un Electro-Craf modelo 3-552-m especial para el crecimiento de cristales el cual posee una velocidad mínima de  $-0.12 \text{ mm/hr}$

Como equipo auxiliar de monitoreo se utiliza (cf 3):

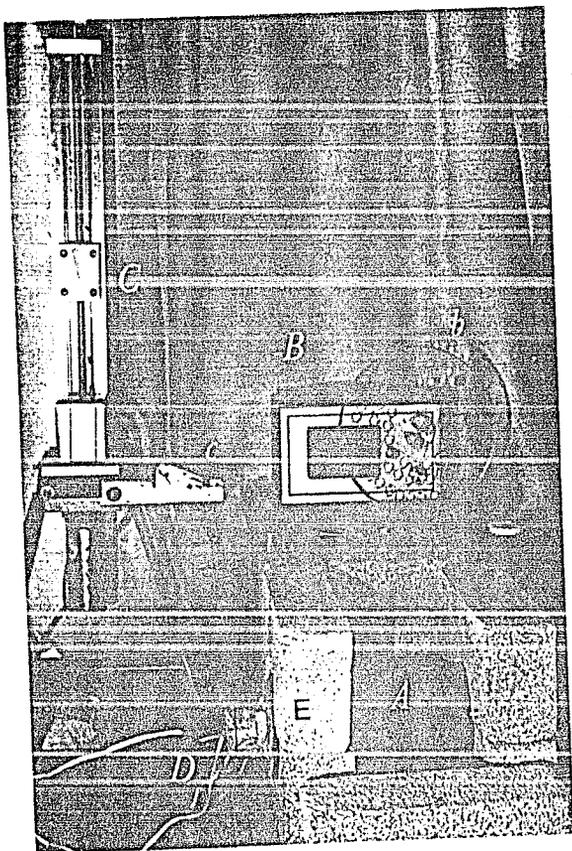
1) Una graficadora marca Honeywell que permite registrar los cambios rápidos de temperatura que ocurren en la etapa inicial del crecimiento.

2) Un adquirente de datos marca Fluke modelo 2200-3, el cual tiene la capacidad de monitorear hasta 20 canales simultáneamente a intervalos regulares de tiempo, posee la opción de hacer la conversión de  $\text{mV}$  a  $^{\circ}\text{C}$ , las lecturas hechas en  $\text{mV}$  poseen una mayor resolución que las lecturas hechas en  $^{\circ}\text{C}$ , pero éstas últimas permiten un más fácil seguimiento del comportamiento del horno, este es el instrumento que nos permite mantener un registro impreso de las variaciones de la temperatura durante todo el proceso de crecimiento.

3) Un multímetro digital marca Fluke modelo 8502-A que nos permite observar fluctuaciones del orden de magnitud de  $1/40^{\circ}\text{C}$ , este es el principal instrumento que nos ayuda a determinar el momento que el horno alcanza la máxima estabilidad térmica.

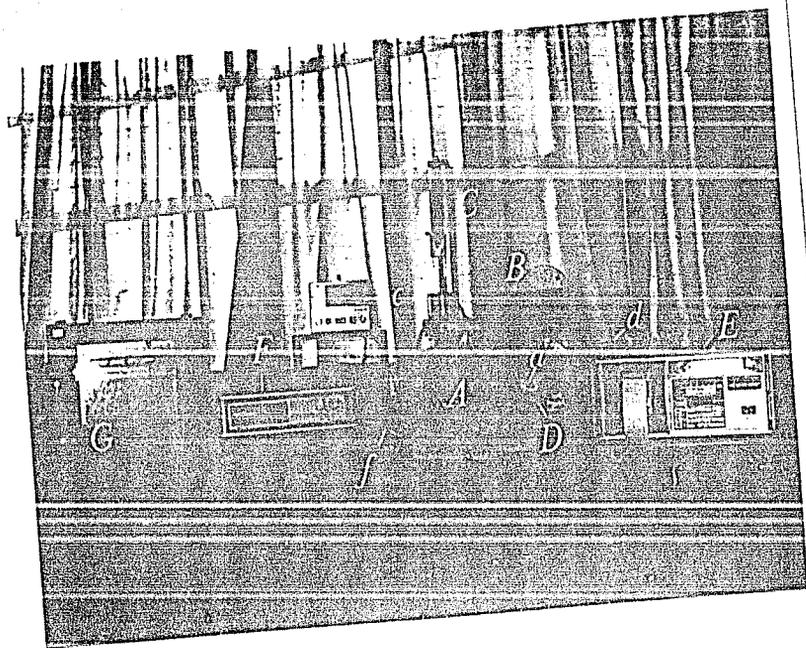
### CARACTERIZACIÓN Y CALIBRACIÓN DEL EQUIPO.

Se caracteriza la inercia térmica del horno por medio de la



f. 2-A) Horno reflectivo

- B) Controlador de temperatura.
- b) Polea acoplada al elíptol de control
- C) Motor de arrastre lento.
- c) Polea acoplada al motor
- D) Termopar de control
- E) Tabiques refractarios



f.3- Vista general del equipo.

- A) Horno protegido por los tabiques.
- B) Extremo del horno.
- C) Motor de arrastre lento.
- D) Controlador de temperatura.
- E) Termopar de control.
- F) Termo donde está colocada la soldadura de referencia.
- G) Adquisidor de datos.
- H) Multimetro digital.
- I) Graficadora.

gráfica de temperatura Vs tiempo, para distintos voltajes de alimentación, ( gráfica 1), obteniéndose lo siguiente:

1) El horno alcanza su temperatura de trabajo con el 80% del voltaje de línea, cabe señalar que esto se logra haciendo que el elemento calefactor disipe -debido al efecto Joule- más energía por unidad de área, esta trae como consecuencia que si el horno se lleva a su máxima potencia, el elemento calefactor comience a evaporarse y depositarse en la película de oro, perdiendo ésta reflectividad y por ende en el horno ocurriría un descenso de la temperatura.

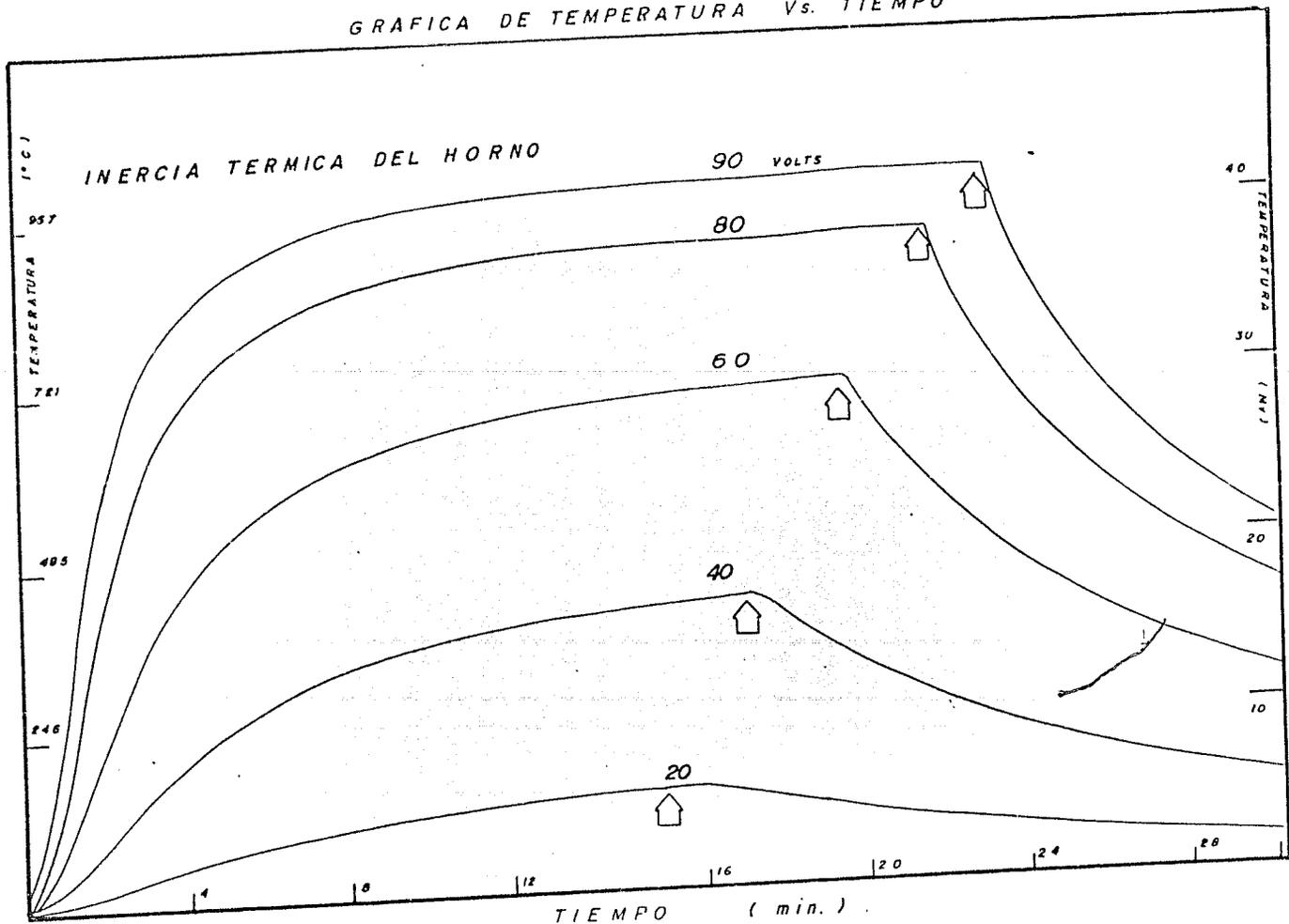
2) Presenta una baja inercia térmica, al corte en el suministro de la corriente pasa de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  en 6 min. ( la flecha en la gráfica indica el momento en que se corta el suministro de la corriente), y alcanza su temperatura de trabajo en  $\sim 8$  min.

3) Si el suministro de voltaje es constante, el horno presenta una alta estabilidad térmica, pese a no estar operando con el controlador.

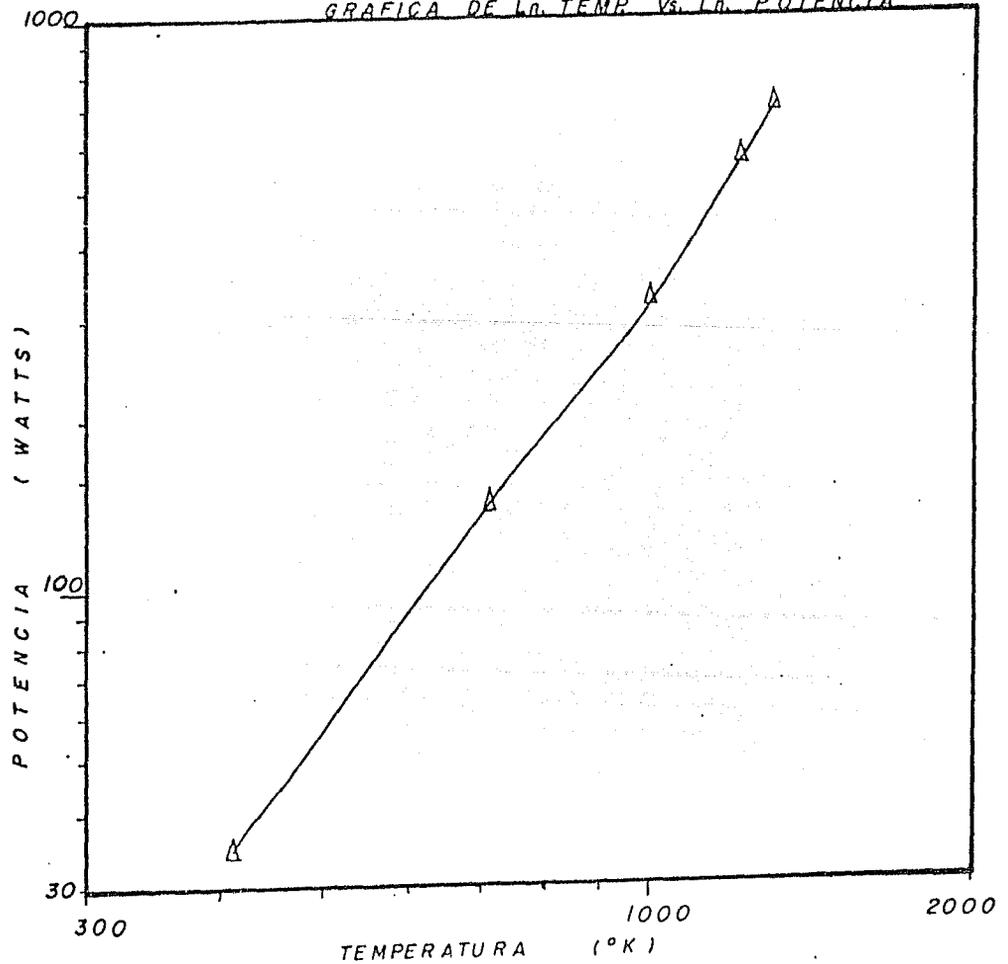
La eficiencia del horno se caracteriza por medio de la gráfica de  $\ln$  (potencia suministrada) Vs  $\ln$  (temperatura) (gráfica 2), para el caso ideal de la temperatura varía como  $t^4$  en nuestro caso varía como  $t^{2.58}$ .

Verificar que para un determinado ángulo de giro en el elipot del controlador le corresponda siempre una misma variación en el voltaje de referencia, nos garantiza una respuesta lineal del controlador durante todo el proceso de crecimiento, o expresado en otra forma, dada una velocidad en el motor de arrastre, la variación en el voltaje por unidad de tiempo siempre será la misma para todo el rango de la escala.

# GRAFICA DE TEMPERATURA Vs. TIEMPO



GRÁFICA DE LA TEMP. VS. LA. POTENCIA Graf 2



La forma material de verificarlo es como sigue,

1-Se suministra al controlador, mediante una fuente de voltaje, un voltaje de lectura que sería el equivalente al voltaje que leería el termopar .

2-Se sube lentamente el voltaje de referencia del controlador hasta que se inicie el suministro de energía hacia el horno.

3- Si los voltajes de referencia y de lectura coinciden a lo largo de toda la escala o, si los voltajes no coinciden pero caen todos dentro de una línea recta, "la respuesta es lineal" .

El controlador que se utiliza tiene la posibilidad de adaptarse con tres distintos tipos de hornos para tres distintas inercias térmicas, en la gráfica 3 se identifican estas como posiciones, en la misma gráfica el voltaje real es el voltaje de lectura y el voltaje del controlador es el de referencia.

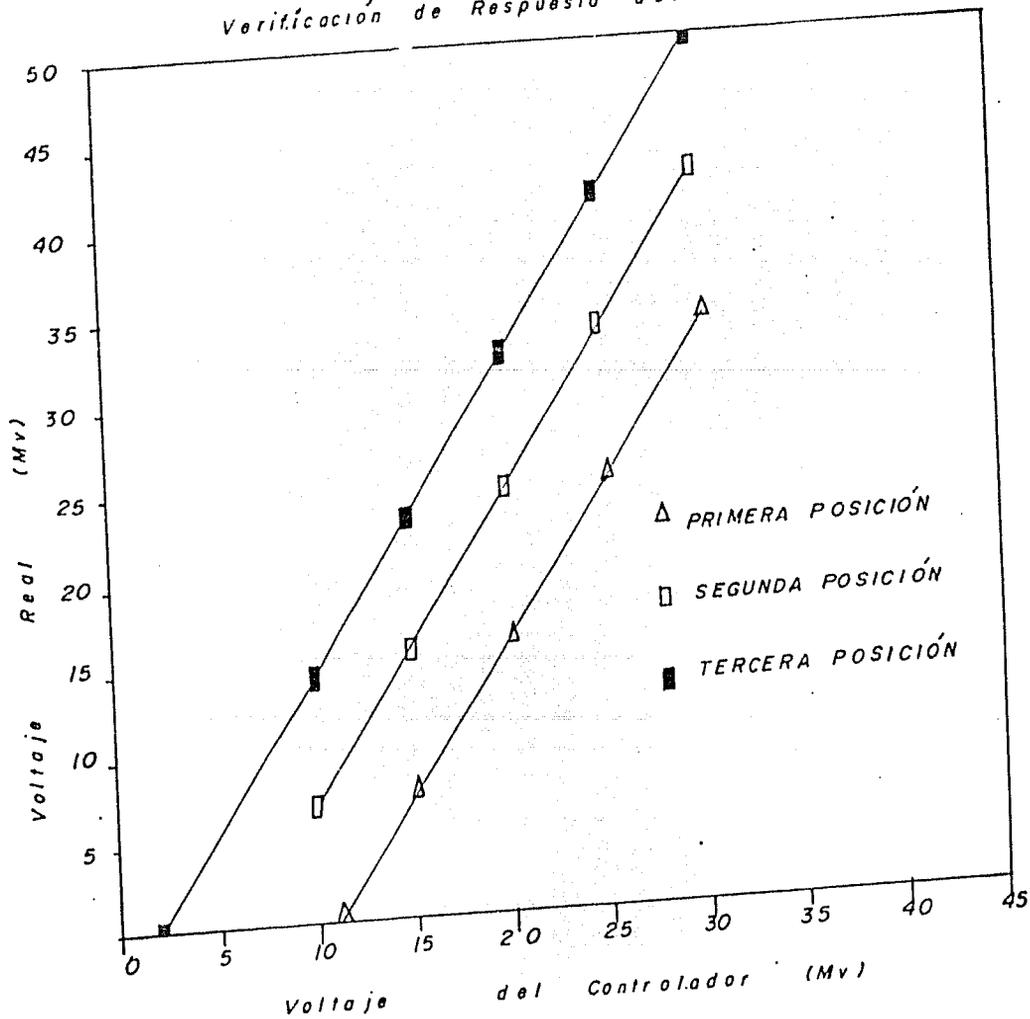
La estabilidad térmica del horno es verificada después de ~30 hrs. de un trabajo continuo a una temperatura de 900 °C por medio de tres termopares, uno de ellos hace las lecturas en Hv. otro en °C. y el tercero que lee la temperatura del agua con hielo en la que se encuentran inmersas las soldaduras de referencia, obteniéndose lo siguiente:

1- Para un período de 60 minutos se tiene una deriva térmica de  $\pm 0.5$  °C (gráfica 4, curva inferior símbolo "■", escala de la derecha):

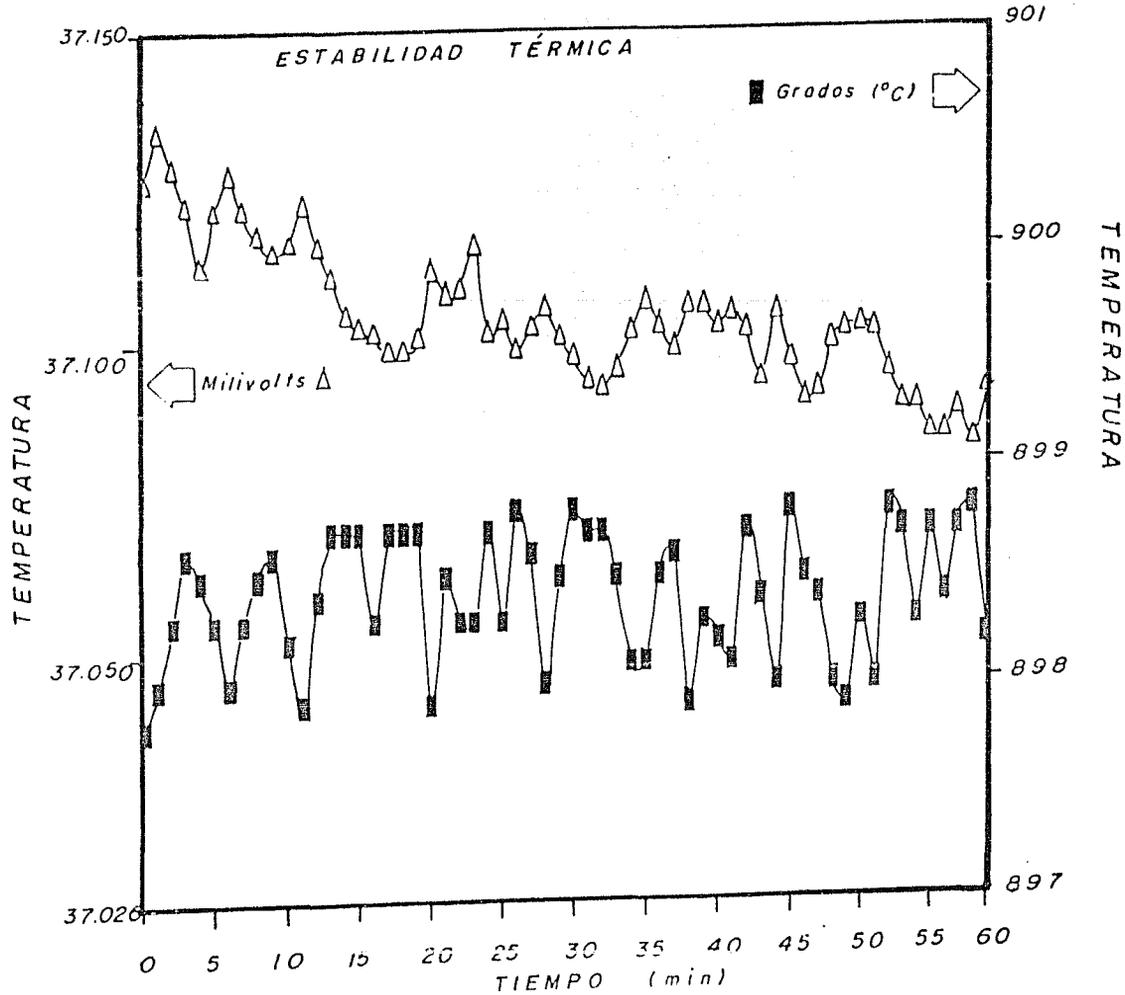
! Esto nos determina la mínima velocidad con la que se puede descender la temperatura del horno siendo esta compatible con la estabilidad térmica !.

2-La misma temperatura medida en Hv. confirma la deriva

Verificación de Respuesta del Controlador Graf3



GRÁFICA DE TEMPERATURA Vs. TIEMPO Graf. 4



térmica de  $\pm 0.5$  °C/hr. pero evidencia una tendencia de descenso.

Con el fin de identificar las causas de esta tendencia, se compara esta curva con la temperatura a la que se encuentra la soldadura de referencia (la que está inmersa en el hielo fundido), gráfica 5, curva con el símbolo "■", de donde se identifica que la tendencia de descenso es debida al descenso en la temperatura del hielo:

!Este es el orden de magnitud con la que estabilidad térmica del horno depende de la soldadura de referencia !.

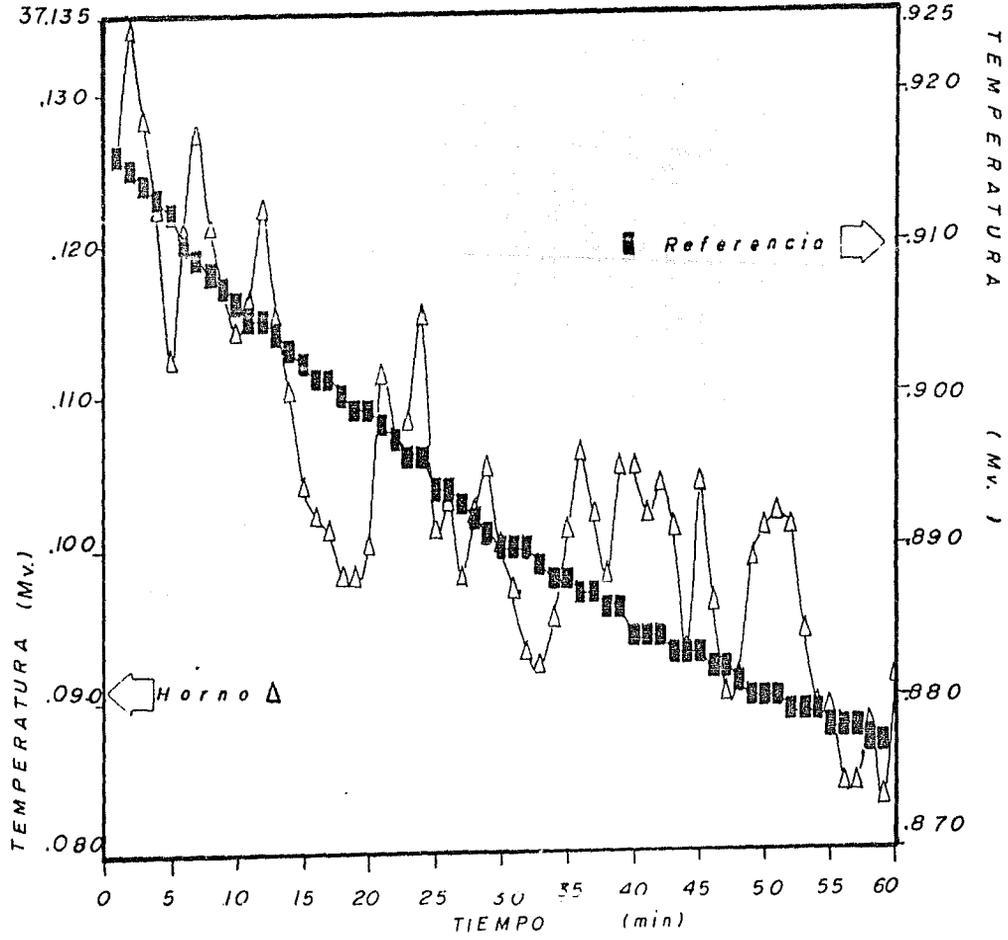
La estabilidad térmica del horno durante la etapa de descenso (gráfica 5) es examinada despues de -50 hrs. de un trabajo continuo obteniéndose lo siguiente:

1- Para un periodo de 60 min con una velocidad de descenso de 4 °C/ hr. se obtiene una estabilidad de  $\sim 0.25$  °C/  $\sim 7$  min. las alteraciones son producto, una vez mas, de las fluctuaciones ocurridas en la temperatura del hielo (curva con el símbolo "■"), los escalones son el resultado del cambio discreto que ocurre cuando se pasa de una espira a la espira inmediata en el embobinado del elípol.

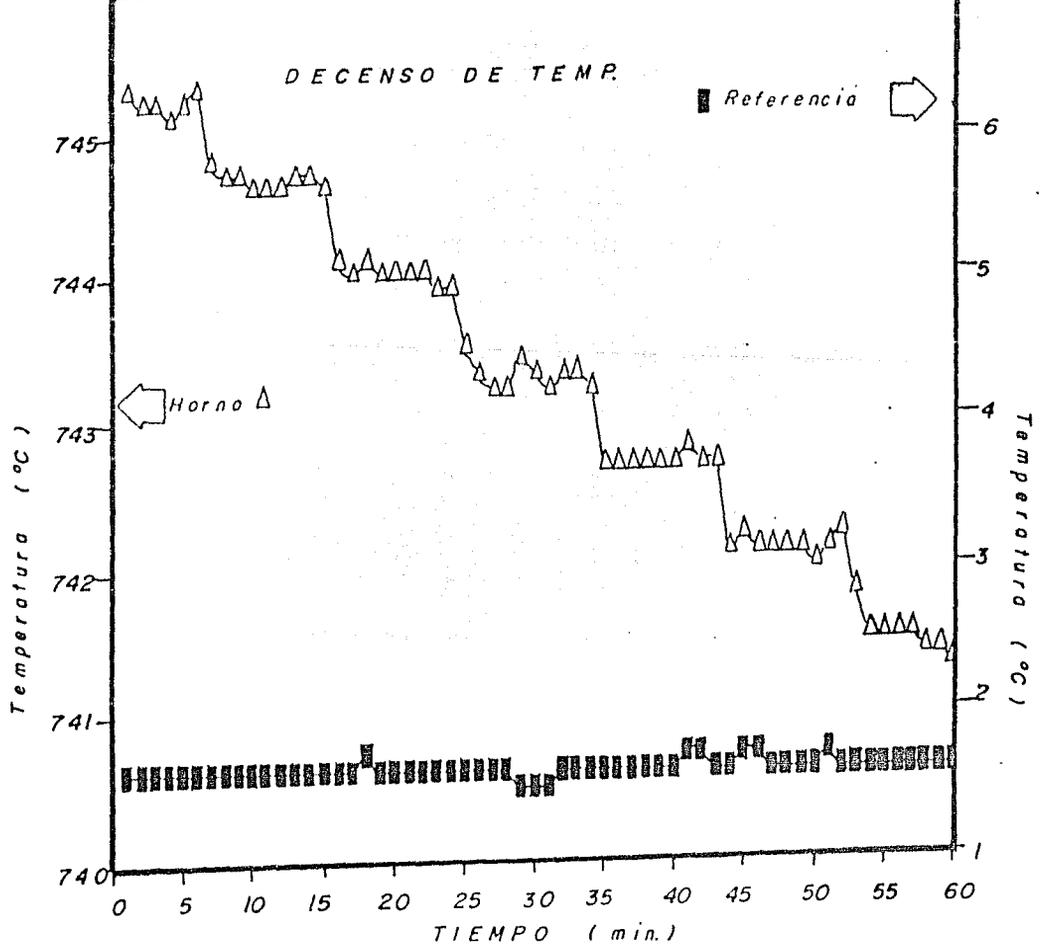
Finalmente como una última confirmación se comparan las lecturas hechas en Hv con las lecturas echas en °C. (Gráfica 7) no encontrándose mayores discordancias.

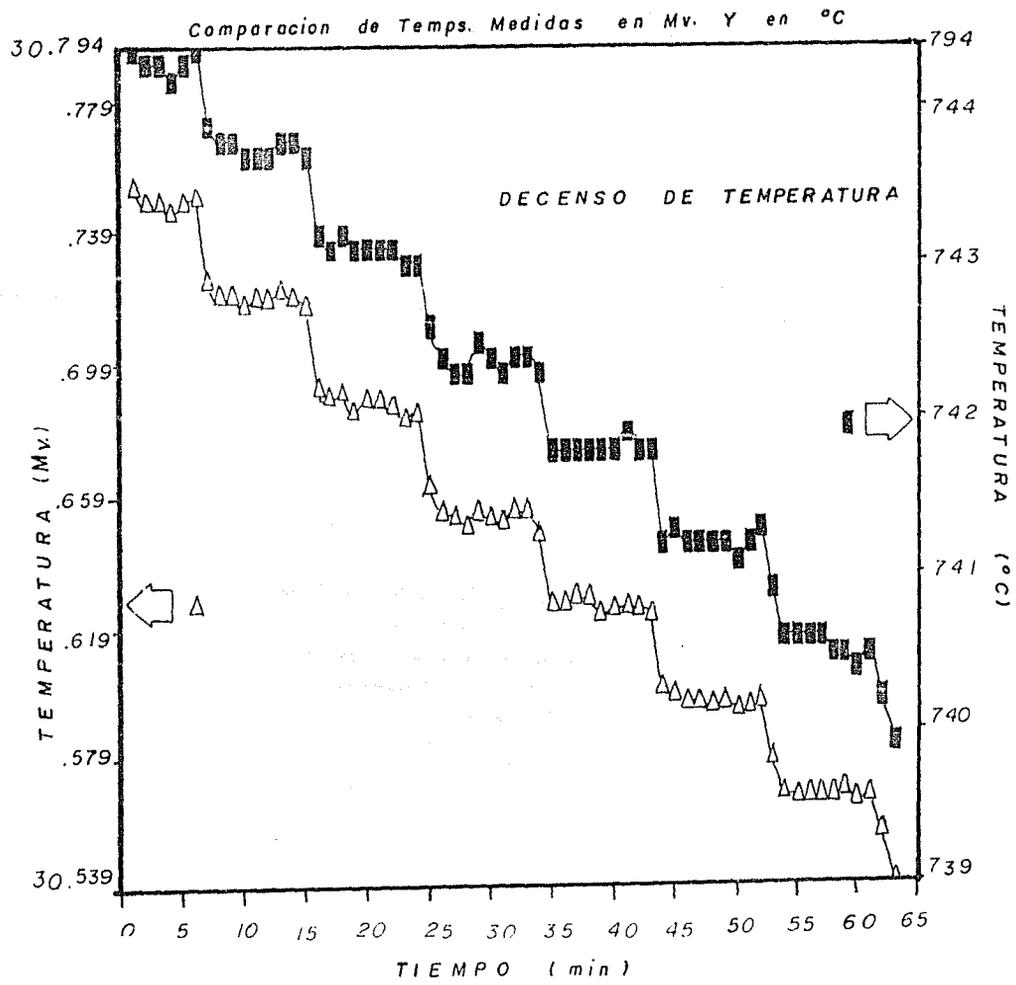
Todo edificio posee una obra negra, que permanece oculta, pero cuyos efectos se dejan sentir en los resultados, lo anteriormente descrito en este capítulo corresponde a nuestra obra negra, nada de lo mencionado - a nuestro leal entender- es trivial o superfluo. La construcción del equipo requirió de dos meses de un trabajo continuo, desde el momento en que se planteo

Comparacion de Temperaturas Horno-Referencia



746 COMPARACIÓN DE TEMPERATURAS HORNO-REFERENCIA 7





hasta el momento en que entró en operación, solo 3 días se necesitaron para construir físicamente el horno, 4 más para montar todo el dispositivo experimental y uno más para hacer tanto las soldaduras de referencia como de lectura, el resto del tiempo se invirtió en evaluar, identificar, medir y minimizar las posibles causas de la inestabilidad térmica del horno.

Un horno cuya única virtud sea la de alcanzar la temperatura de trabajo no está suficientemente caracterizado para el crecimiento de monocristales.

Resumiendo, se ha diseñado y construido un horno reflectivo, calculado para llevar a cabo un crecimiento por el método de flux, que es el más recomendado para obtener monocristales de  $Y_1Ba_2Cu_9O_{7-6}$ .

"..Para aquellos de nosotros que nos instruímos después de que la luz y la razón invadieron la formulación definitiva de la mecánica cuántica, los problemas sutiles y la atmósfera de aventura de los días anteriores a la mecánica cuántica, llenos a la vez de promesas y desesperación, parecen adquirir una calidad casi feérica. Apenas podemos imaginarnos cómo eran las cosas en los tiempos en que llegar a conclusiones correctas a través de razonamientos manifiestamente inconsistentes constituía el arte de la profesión..."

C. N. Yang

Elementary Particles

## 4- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Los reactantes primarios de los que se parte son:

$Y_2O_3$  (Óxido de Ytrio) con una pureza de 99.99%.

$BaCO_3$  (Carbonato de Bario) con una pureza de 99.33%.

$CuO$  (Óxido de Cobre) con una pureza de 99.99%.

Los cuales son mezclados en forma de polvos con el siguiente porcentaje molar..  $Y_2O_3$  6.65%,  $BaCO_3$  46.50%,  $CuO$  46.84% lo que corresponde al punto marcado con b en el diagrama de fases.

Para obtener la mayor superficie de contacto posible, favoreciendo así una más rápida reacción, los reactantes son molidos hasta que tengan las partículas un tamaño constante, el molido se realiza manualmente durante ~30 min utilizando un mortero de ágata. Para facilitar el proceso de molido los reactantes son humedecidos en acetona, esto disuelve los grumos de  $BaCO_3$  que se llegan a formar, permitiéndose así su más rápida incorporación con los demás componentes, la acetona a la vez permite un más fácil manejo de los reactivos evitando su volatilidad.

La acetona jugará un papel mucho más importante durante el proceso de crecimiento, por el momento su discusión seposterga hasta el capítulo 7.

Los polvos se dejan reposar durante ~12 hrs. para permitir que la acetona se evapore del material, después son colocados dentro de un crisol.

## CRISOLES.

Se encontró que la pureza del crisol es un factor crítico que determina el tamaño y calidad de los cristales, por lo común parte del material reacciona con el crisol, la cantidad de material que reacciona está determinada tanto por la pureza del crisol como por el tiempo de crecimiento, a mayor tiempo, mayor difusión de los contaminantes del crisol hacia la muestra, una forma de evitar esto es mediante el uso de crisoles de óxido de Aluminio recristalizado de alta pureza, algunos artículos (###) recomiendan el uso de crisoles de platino u oro, el problema que presentan este tipo de crisoles es al momento de intentar recuperar los cristales lo cual puede hacerse ya sea:

1)-fracturando la matriz contenida dentro del crisol y corriendo el riesgo de romper los cristales o

2) recalentar externamente el crisol, voltearlo y permitir que el material se desprenda por efecto de la gravedad, corriendo el riesgo de llegar a fundir los cristales.

En ambos casos el crisol se puede llegar a volver a usar, las fases no superconductoras adheridas al crisol sirven como centros de nucleación y en los sucesivos crecimientos que se hagan pueden llegar a favorecer el crecimiento de estas fases. Las ventajas que presentan los crisoles de Pt y Au es su relativamente poca capacidad de reaccionar con los reactivos.

Los crisoles de  $Al_2O_3$  guardan una fuerte adhesión con el material de donde, para poder recuperar los cristales sea necesario romperlos, su costo es relativamente bajo lo que permite el uso de uno por crecimiento.

### COLOCACIÓN DENTRO DEL HORNO.

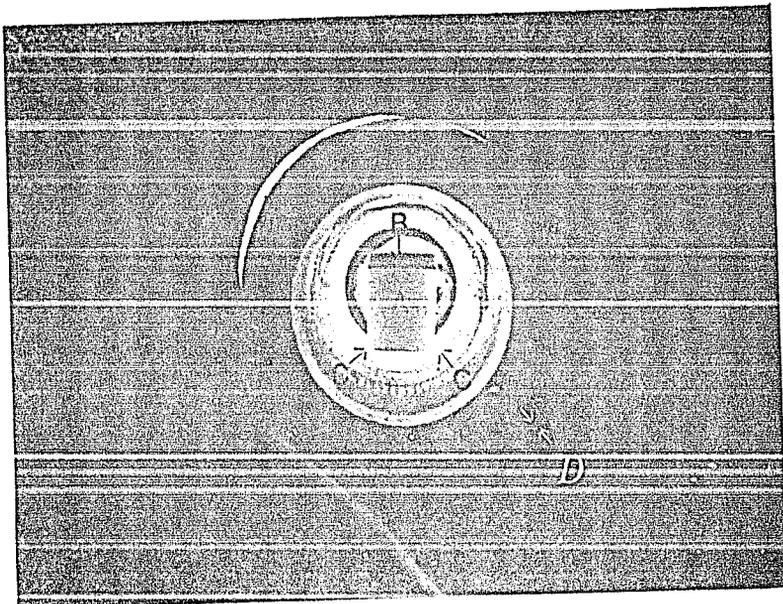
Se utiliza un crisol de Alúmina compacta de alta pureza, el cual tiene forma cilíndrica y dimensiones de 2.54 cm de Ø por 2.54 cm de largo, los vapores que llegan a desprender los reactivos son altamente corrosivos para el cuarzo, por lo que se requirió, como una medida de protección tapar los crisoles, esto a su vez evita la pérdida en la estiquimetría de los reactivos, favoreciéndose a la vez una atmósfera oxidante dentro del crisol que ayuda al crecimiento. Para hacer la tapa del crisol se utilizó un silicato de aluminio el cual es fácilmente maquinable en el torno, tiene la ventaja de no reaccionar con los reactivos si no se encuentra en contacto directo con ellos, una vez que esta maquinada la tapa es necesario cocerla lentamente hasta 1050 °C durante 30 min una vez que esta cocida se le deja enfriar dentro del horno hasta temperatura ambiente, en el proceso de cocción la tapa adquiere una dureza considerable, si el proceso de cocción es interrumpido a ~ 1020 °C es factible poder aún machinar la tapa para así conseguir un mayor ajuste con el borde del crisol, esto nos permitió en algunas pruebas conseguir sellado.

Los polvos son colocados dentro del crisol y compactados suavemente con la presión de los dedos, así hasta llenar completamente el crisol procurando que los polvos no lleguen a tocar la tapa, la cual es fijada al crisol por medio de un alambre kanthal, para finalmente ser introducido dentro del horno.

Dadas las geometrías cilíndricas del horno y el crisol, ambos solo se llegan a tocar en dos lugares ver (f.4), esto permite que exista una separación entre la base del crisol y el horno,

*favoreciéndose así un gradiente de temperatura.*

*La muestra es llevada, en un tiempo aproximado de 4 min hasta 850°C, a esta temperatura permanece durante 4 hrs después de lo cual es llevado con una rapidez constante de -50°C/hr hasta 1000°C donde permanece durante 5 hrs después de lo cual es enfriada lentamente con una rapidez de ~4 °/hr en esta etapa los cristales que crecen son sujetos a periódicas variaciones de temperatura -del orden de 10 °C cada 24 hrs-esto con la finalidad de evaporar los núcleos más pequeños y favorecer así el crecimiento de los de mayor tamaño, la muestra es dejado enfriar hasta 700 °C después de lo cual se corta el suministro de corriente eléctrica, dejando enfriar dentro del horno los cristales.*



f. 4- Vista lateral del Horno.

- A) Crisol.
- B) Tapa del crisol.
- C) El único contacto físico que existe entre el crisol y el horno, es en los sitios marcados con la letra "c"
- D) Con la letra "D" se marca la separación que existe entre el horno y los tabiques refractarios, esta es debida a los pequeños tubos de  $Al_2O_3$  que se han intercalado.

"... Las estructuras que virtualmente encierran los diseños naturales del espacio son los cristales. Y cuando observamos alguno que no ha sido tocado por ninguna mano humana -digamos, el Espato de Islandia- nos quedamos atonitos al percatarnos de que no hay causa aparente que explique el porque de la regularidad de sus caras. Ni siquiera resulta explicable el que sus caras sean planas. Así es como se presentan los cristales; estamos acostumbrados a verlos regulares y simétricos; pero . Por que?. No fueron hechos así por el hombre sino por la naturaleza. La cara es plana porque fue así que los átomos tuvieron que unirse. La llanura, la regularidad, han sido forzadas por el espacio sobre la materia..."

J. Bronowski, La música de las esferas.

---

## 5- MONOCRISTALES

---

### RECUPERACIÓN DE LOS CRISTALES.

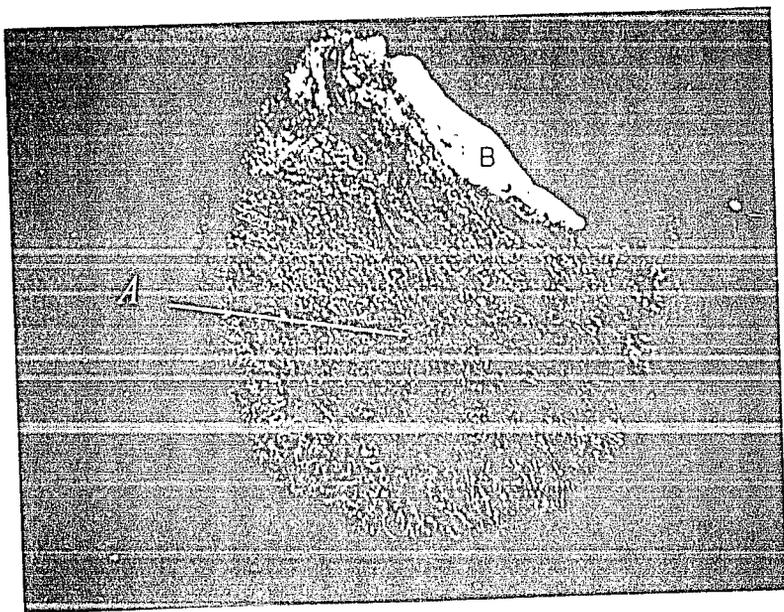
Una vez que se ha enfriado el crisol se saca del horno encontrándose lo siguiente:

La tapa quedó fuertemente pegada al crisol, para poder abrirla fue necesario romper la tapa, en ésta se encontró adherida una masa fundida, grisácea y compacta, que es la que hace el sellado entre el crisol y la tapa. Superficialmente esta masa presenta (f.5 "A") un crecimiento cristalino del tipo dendrítico, con agujas de ~3 a 4 mm colocadas longitudinalmente a la superficie. La masa fue sometida a un análisis de microsonda, el cual reportó una composición química de 100 % Cu . dado que este tipo de análisis no es capaz de detectar la presencia del oxígeno, es factible asumir que es parte del CuO utilizado como flux y el cual fue segregado durante el crecimiento.

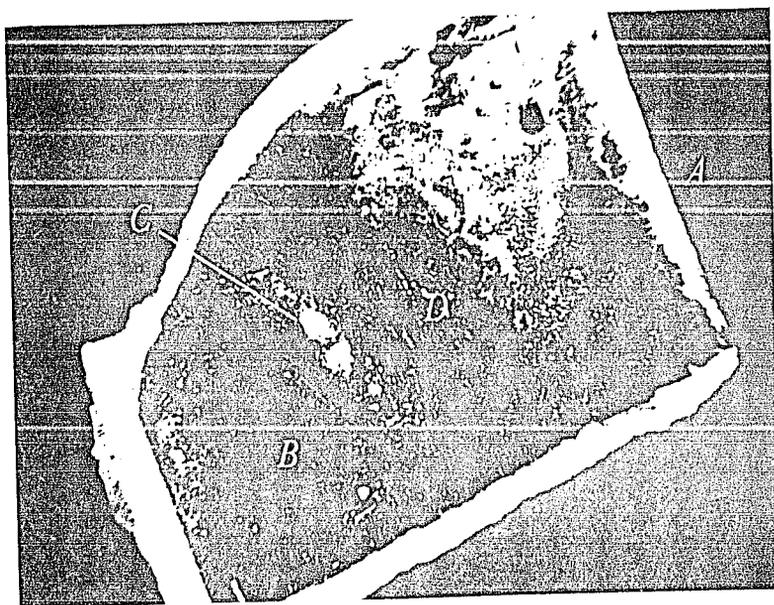
El material del que está hecha la tapa presenta muy poca reacción con la masa de Cu, a excepción de la fuerte adhesión que existe entre ambos, siendo ésta esencialmente del tipo superficial.

El resto del material se encontraba sinterizado y precipitado en el fondo del crisol (f.6."C"), los análisis de microsonda reportan una composición química de:

Elemento	% Peso	% Átomos
Cu	25.93	44.35
Y	25.40	26.31
Ba	48.67	29.34



1.5- A) Masa de  $\text{CuO}$  segregada durante el crecimiento. B) parte de la tapa.



1.6- Vista lateral del crisol una vez que éste ha sido roto: A) Borde del crisol. B) Cavity formada dentro de la matriz donde crecen los cristales. C) Parte de la matriz precipitada hacia el fondo del crisol.

Ocasionalmente se llegaban a encontrar pequeñas grietas, las cuales dejaban entrever una cavidad dentro del material (f.6"B") donde se alcanzaban a apreciar algunos reflejos cristalinos.

Para tener acceso a esta cavidad fue necesario romper el crisol.

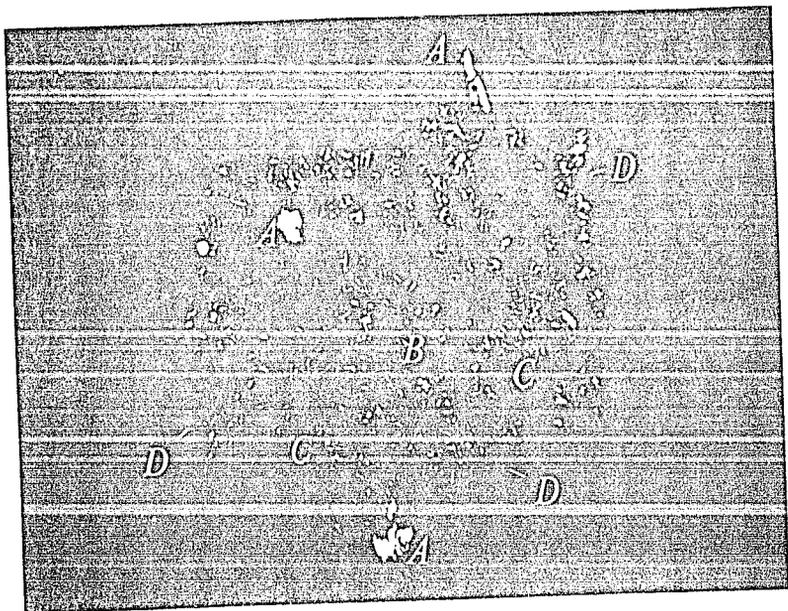
#### ZONAS DE CRECIMIENTO.

La bóveda de la cavidad está formada por una masa compacta de monocristales (f.7 ), los cristales poseen una morfología similar a la de la mica, son laminillas cuadradas, con una tonalidad azul metálica, el eje " c " es normal a las laminillas y guarda una relación, en dimensiones, de  $\sim 1/10$  con respecto a los ejes " a " y " b ", las dimensiones típicas de estos cristales son de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  y con un peso  $\sim 0,003 \text{ gr.}$

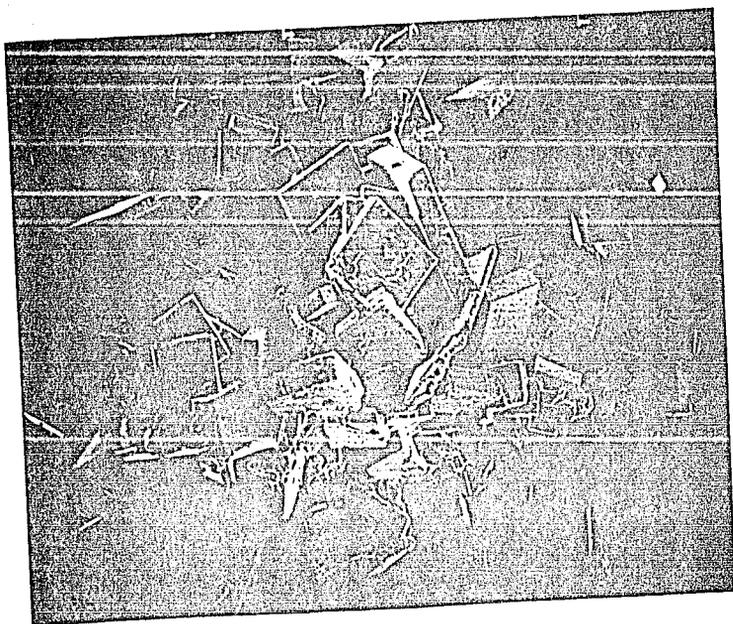
Los cristales presentan por lo común 4 habitats de crecimiento:

A) Los que crecen en la parte central de la masa cristalina (f.7 "B"), los cuales presentan un crecimiento caótico (f.8), sin ninguna relación entre los planos cristalográficos (f.9, f.10, f.11, f.12), los análisis de microsonda (Análisis de microsonda 1, Cap 6), confirman la proporción estequiométrica del compuesto  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , vistos a través del microscopio electrónico de barrido se asemejan a "escombros", su recuperación resulta relativamente fácil, no así aislarlos individualmente por, lo común solo se pueden recuperan conglomerados de monocristales.

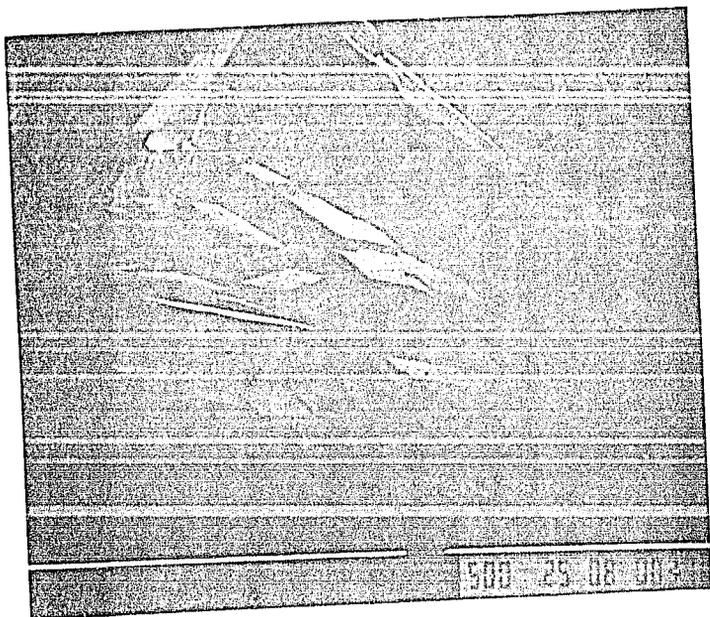
B) Los que crecen en la periferia de la masa cristalina (f.7 "C"), (f.13) presentan por lo regular un crecimiento ordenado lateralmente (f.14, f.15), los análisis de microsonda reportan una



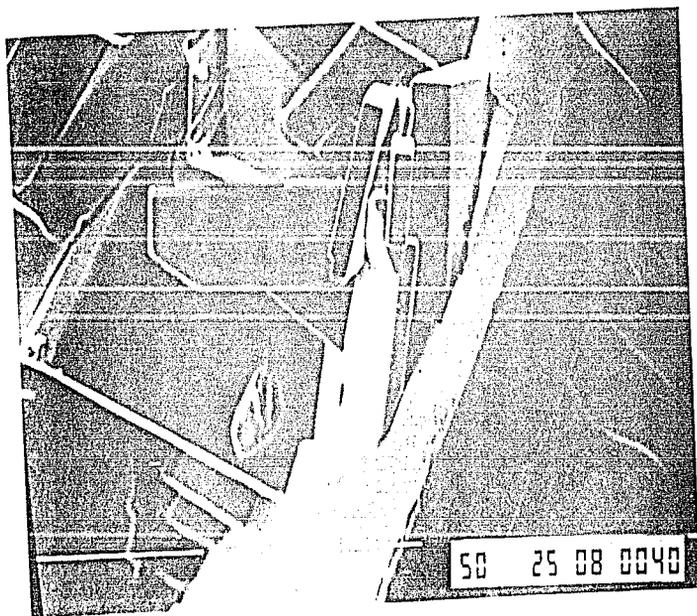
1.7- La bóveda de la cavidad está formada por una masa compacta de monocristales, A) Cristales de  $OCu$ , B) zona de crecimientos cúbicos, C) zonas de crecimientos paralelos restos de la matriz adherida.



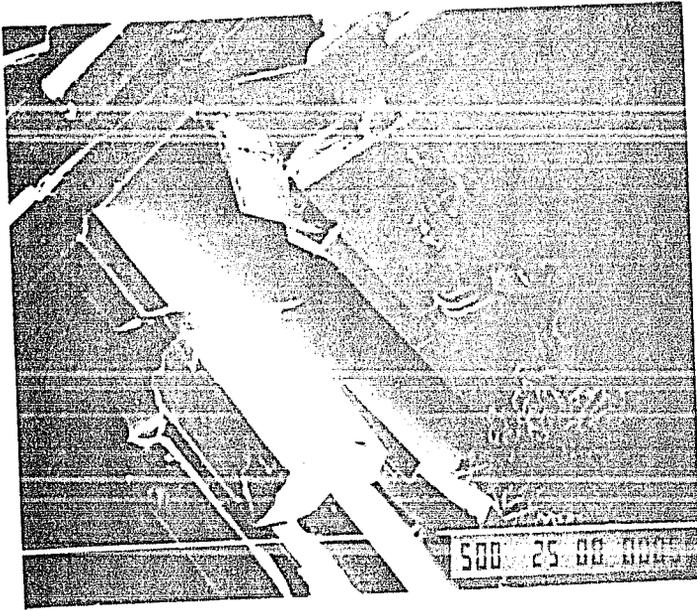
1.8- Vista general de un crecimiento cúbico, zona marcada con F en (1.7), (1000  $\mu m$ ).



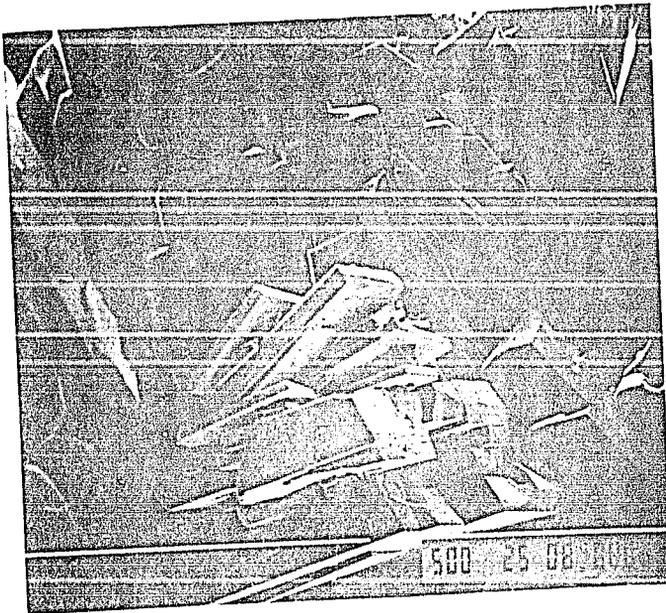
f.9-.Ejem. de un tipo de crecimiento caótico.



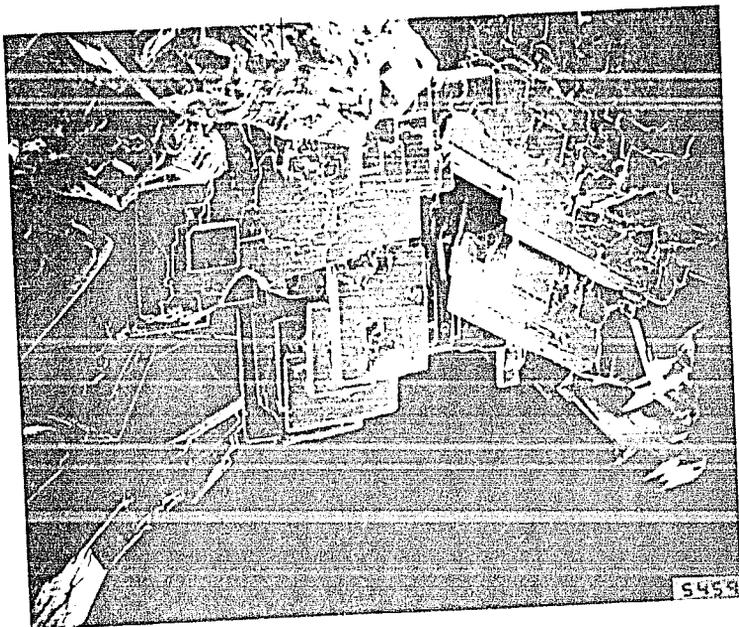
f.10-.Ejem. de un tipo de crecimiento caótico, podemos notar un cierto desorden en las direcciones de crecimiento, asimismo, las aristas están bien delineadas con caras planas



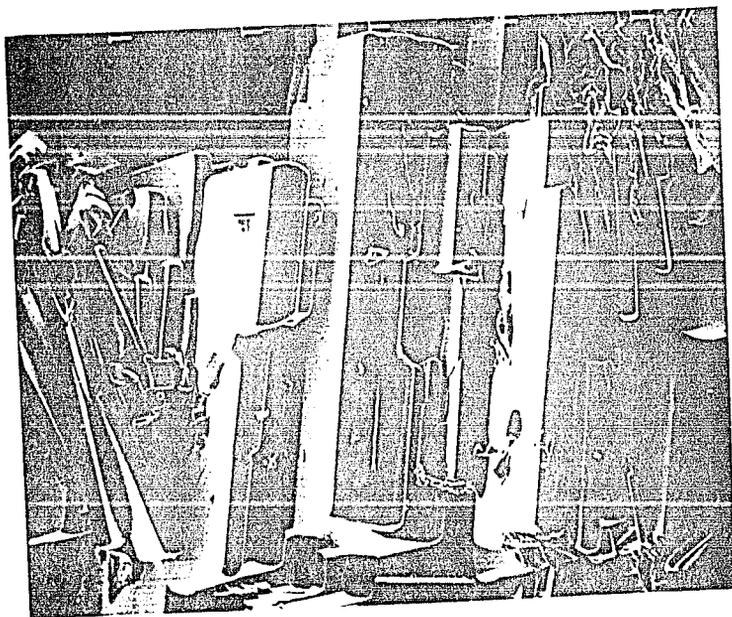
f.11-.Ejem. de un tipo de crecimiento cáblico.



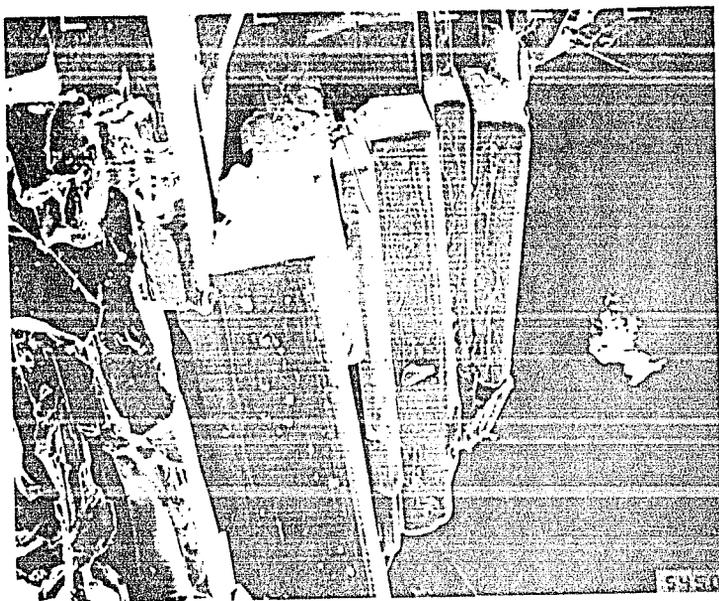
f.12-.Ejem. de un tipo de crecimiento cáblico sin embargo se observa una tendencia de mejor alineamiento que en las anteriores, aunado a un cierto lajeamiento



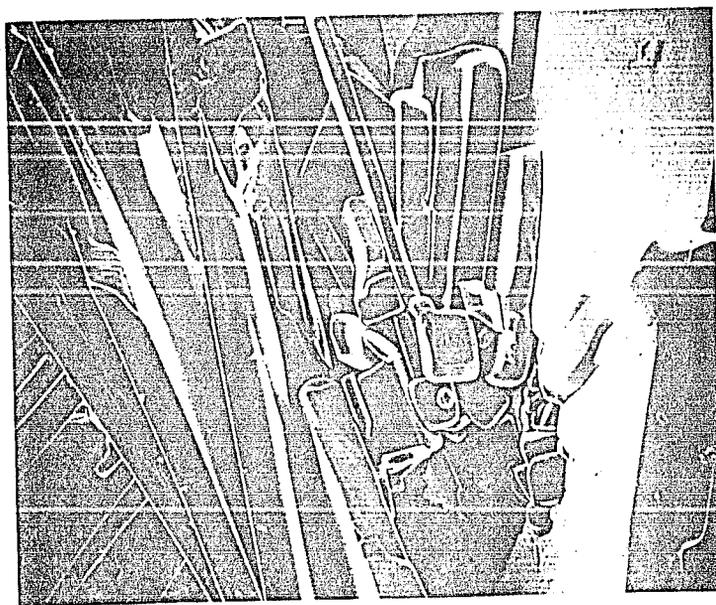
f.13-Vista general de un crecimiento del tipo paralelo, zonas marcadas con C en (f.7)  
Las caras no son planas (1000  $\mu\text{m}$ ).



f.14-Ejem. de un tipo de crecimiento paralelo y  
lajado tipo mica (100  $\mu\text{m}$ ).



f.15-.Ejem. de un tipo de crecimiento paralelo adjunta a una zona amorfa (100  $\mu\text{m}$ ).

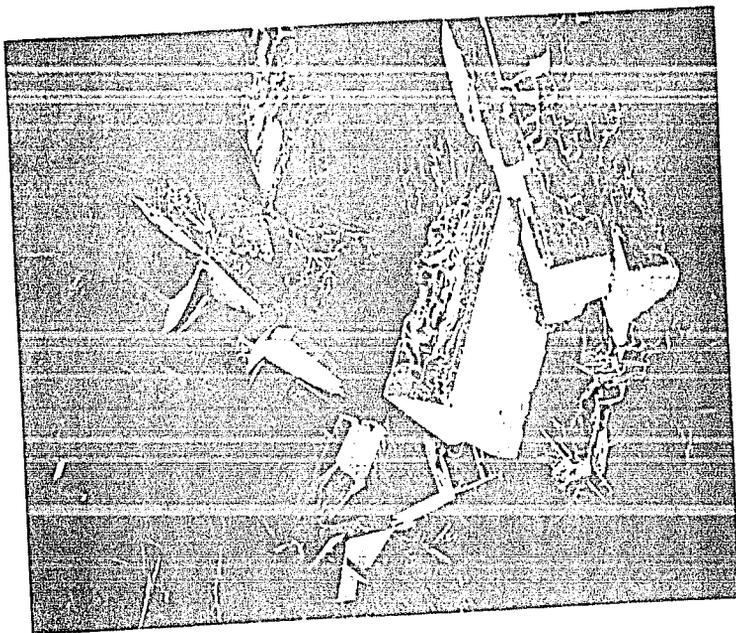


f.16-.Ejem. de un tipo de crecimiento paralelo, con evidencias de un fundido parcial (100  $\mu\text{m}$ ).

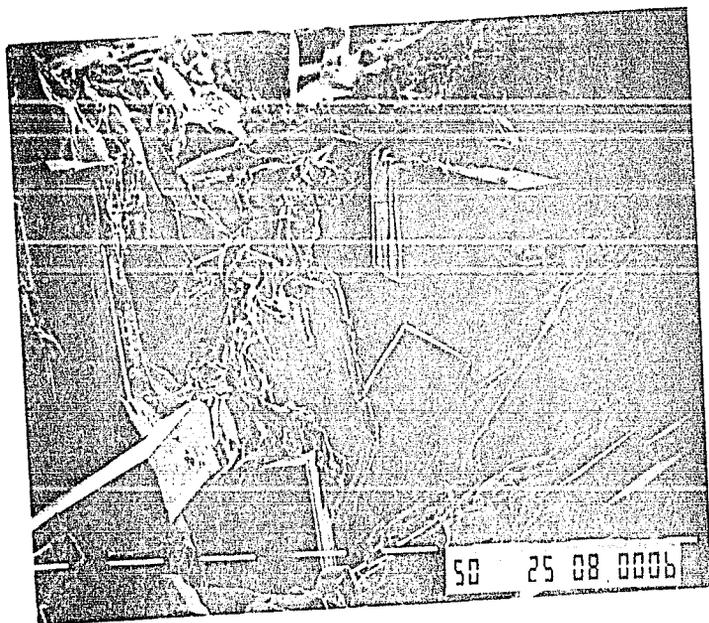
composición química similar a los que crecen en la parte central, vistos a través del microscopio electrónico de barrido se asemejan a "libros ordenados en un estante", estos cristales por estar cerca de las paredes del crisol resultan con evidencias de un leve fundido (f.16). Su recuperación resulta relativamente fácil, obteniéndose por lo común, masas compactas de monocristales superpuestos.

C) Los que crecen en el borde de la masa cristalina en contacto con la matriz de crecimiento (f.7 "D") (f.17), guardan un ligero incremento en las proporciones de Y, o un ligero empobrecimiento en Ba y Cu (Análisis 2 de microzónada, cap 6), vistos a través del microscopio electrónico de barrido se caracterizan por aparecer recubiertos, parcialmente de un "fluido viscoso" (f.18, f.19, f.20) lo cual corresponde a la matriz de crecimiento semi fundida, dado que muchos de ellos están empotrados en la matriz, y como ésta no puede ser disuelta en ácidos, debido a la sensibilidad del  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  a la humedad, la recuperación de los monocristales resulta difícil.

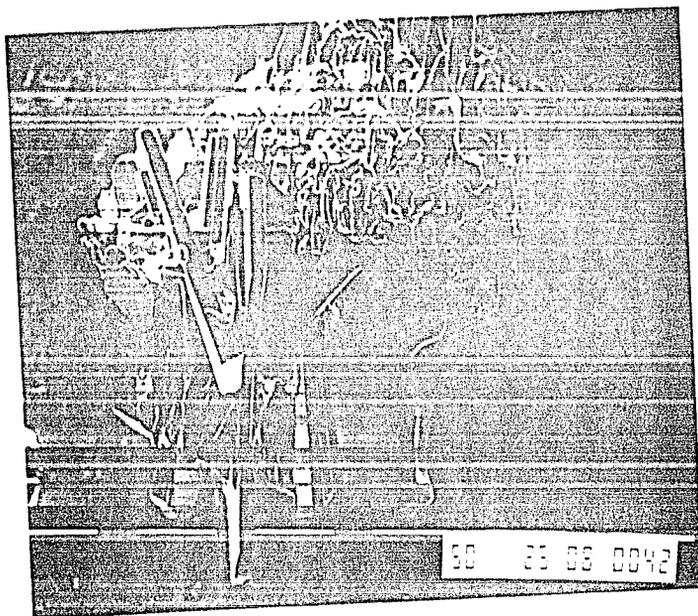
D) Finalmente los que crecen pegados a la base del crisol, (f.21, f.22), se caracterizan por ser los de mayor tamaño, casi del doble que los anteriores con el eje "c" paralelo a la base, lo que facilita su desprendimiento del crisol, su superficie es extremadamente lisa, por lo común crecen sólo unos pocos y, aislados unos de otros. de esta zona es de donde se han recuperado los mayores cristales ~ 2 x 3 mm, las flechas impresas sobre las (f.21, f.22) indican la dirección del eje del crisol, como una de sus características significativas es que crecen en



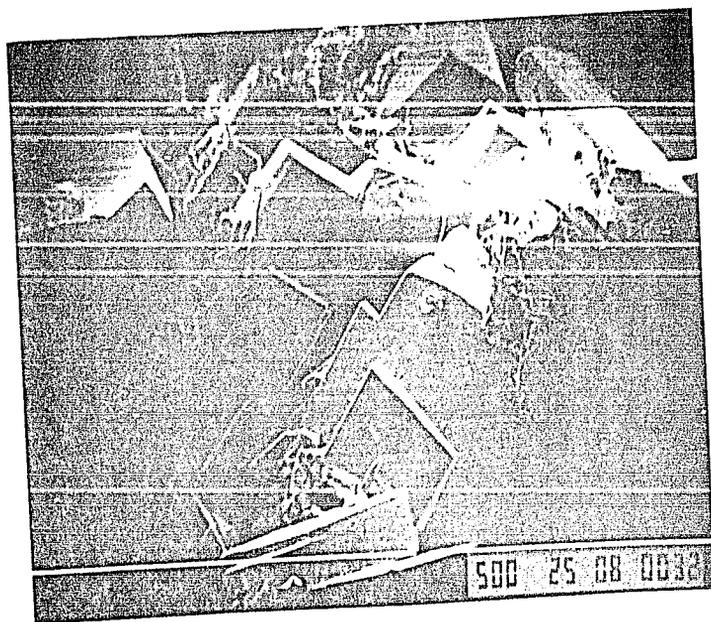
f.17-Vista general de un crecimiento donde los cristales permanecen semicubiertos por la matriz, zonas marcadas con D en f.7. (100 $\mu$ m).



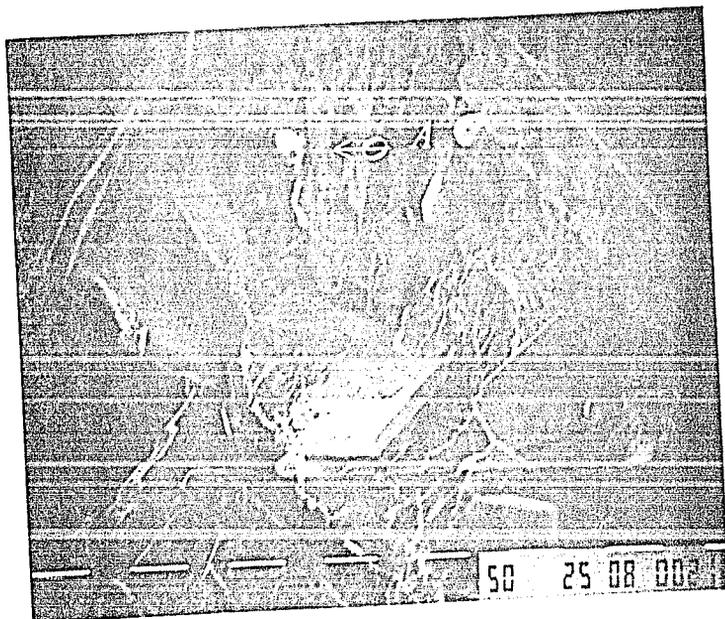
f.18-Ejem. de un tipo de crecimiento con restos de la matriz adherida a los cristales, se caracterizan por aparecer recubiertos parcialmente con un "fluido viscoso" predominando la zona amorfa.



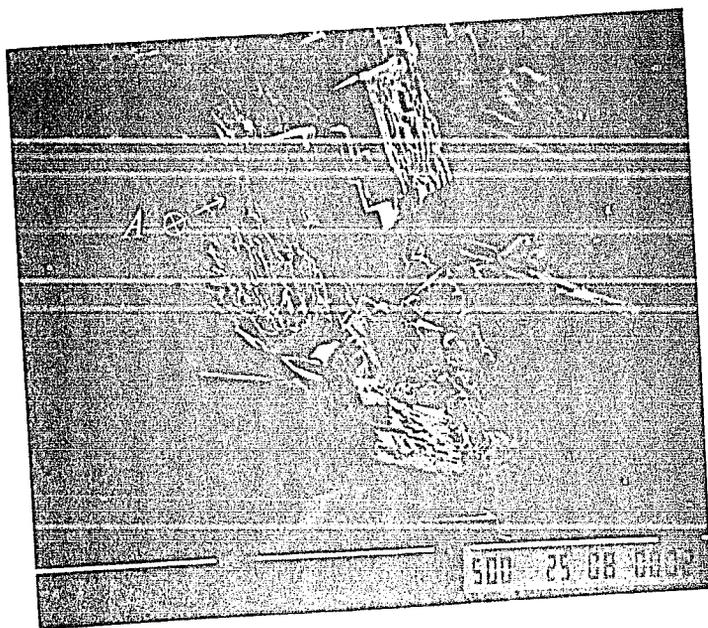
f.19-.Ejem. de un tipo de crecimiento con restos de la matriz adherida a los cristales, ésta no puede ser disuelta en ácidos debido a la sensibilidad del  $Y_2BaCuO_{7-\delta}$  a la humedad.



f.20-.Ejem. de un tipo de crecimiento con restos de la matriz adherida a los cristales



f.21- Los mejores cristales son recuperados en la base del crisol, el eje "c" es paralelo a la base lo que facilita su desprendimiento.



f.22- Vista general de la base del crisol, la flecha indica la dirección del eje del crisol.

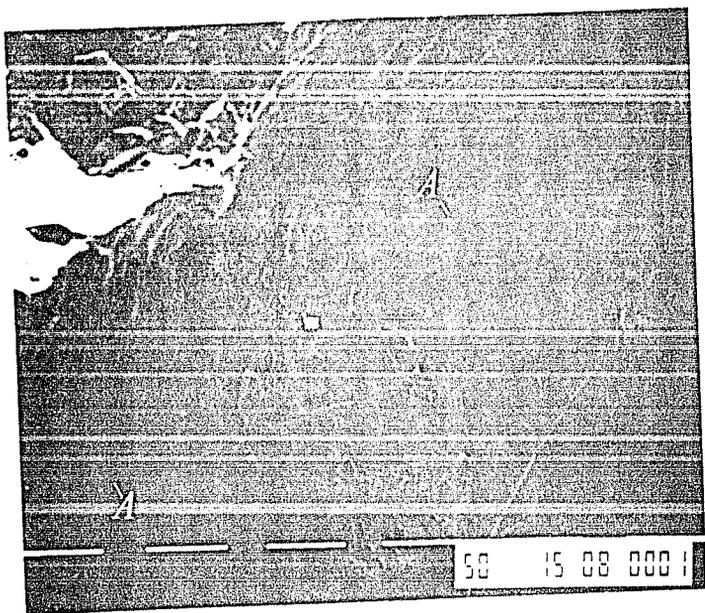
lados opuestos de la base del crisol , posiblemente esto está asociado con las posiciones marcadas con "C" en (f. 4).

#### CARACTERÍSTICAS GENERALES.

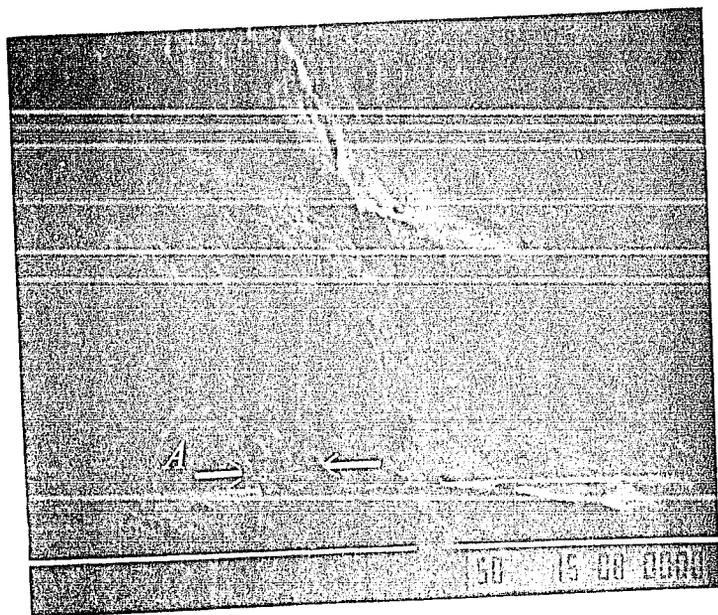
Una de las principales características que aparece en la matriz de crecimiento, es una serie de fracturas lineales que la recorren, llegando éstas a presentar quiebres en ángulo recto (f.23, f.24), lo cual recuerda mucho la forma de los cristales.

En (f.25) se muestra un empaquetamiento de monocristales, en la (f.26) se hace un acercamiento de (f.25 "A"), y finalmente en (f.27) se hace un acercamiento de (f.26 "B"), en ésta última se muestra una de las principales características de estos nuevos superconductores, su morfología " casi " bidimensional.

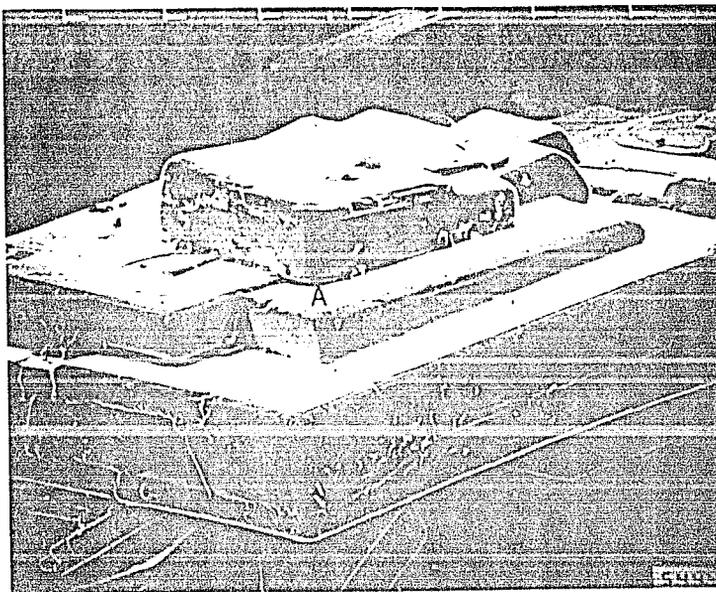
Las superficies de los monocristales nos aportan indicios de las condiciones de crecimiento, en (f.28, f.29) se evidencia claramente que el crecimiento ha sido en la última etapa, un crecimiento a partir de la fase de vapor, esto nos explica el alto grado de facetamiento que ocurre en los cristales, así como la existencia de la cavidad donde se lleva a cabo preferencialmente el crecimiento, y nos da pie para explicar el aparente choque de cristales que aparecen en la zona central de la masa cristalina. Las fotos tomadas utilizando el microscopio óptico (f.30, f.31, f.32, f.33, f.34 f.35) revelan evidencias de un ataque térmico, superficial así como, la existencia de crecimientos helicoidales característicos de los crecimientos que se llevan a cabo a partir del vapor.



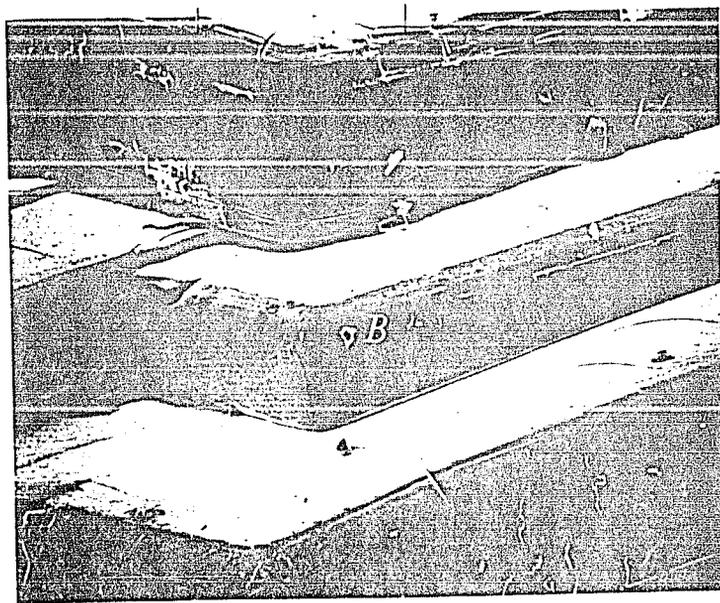
f.23-Una de las principales características que aparece en la matriz de crecimiento es una serie de fracturas lineales que la recorren.



f.24-.Por lo común las fracturas son profundas.

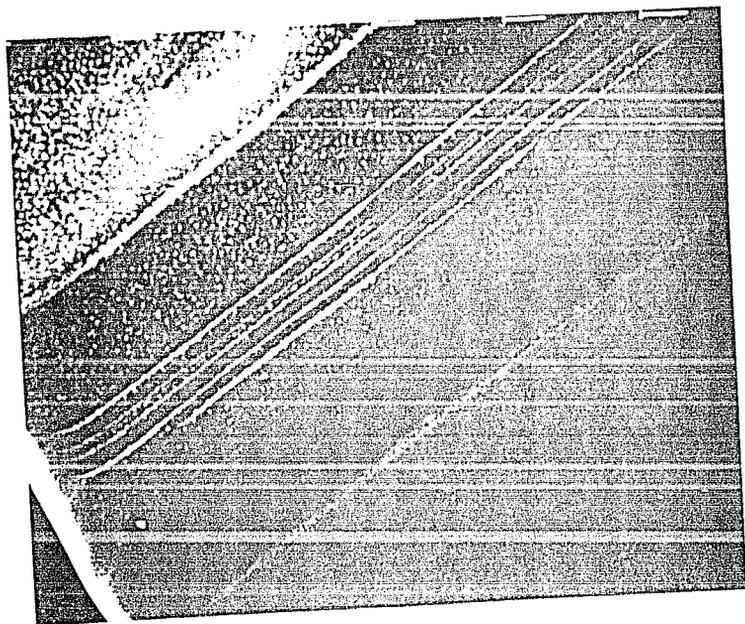


f.25- Crecimientos paralelos y lajeados, como se muestra en esta y las dos siguientes fotografias en secuencia de acercamiento (100  $\mu\text{m}$ ).

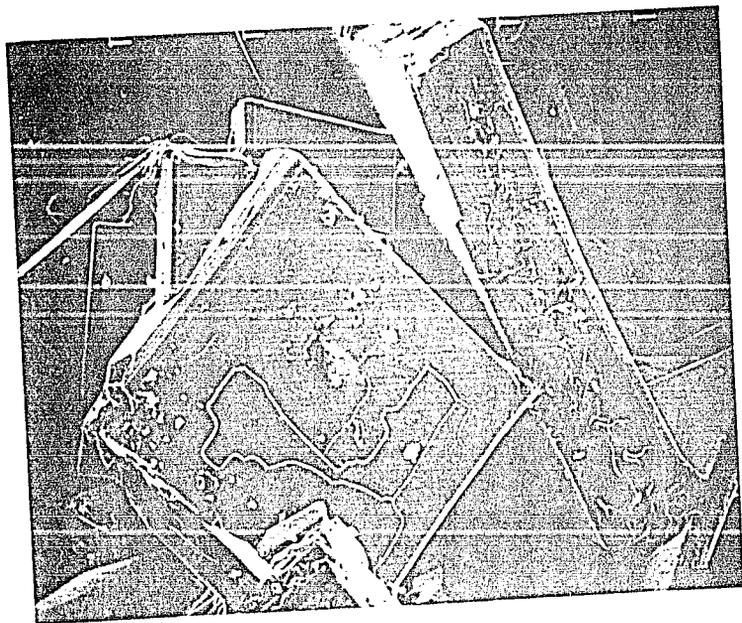


f.26- Crecimientos paralelos, amplificación de la zona A de (f.25) (100  $\mu\text{m}$ ).

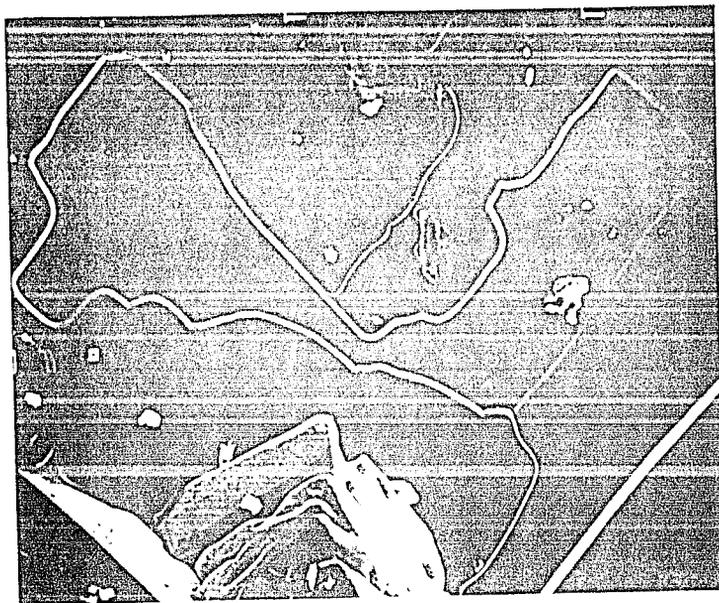
EST. N.º 100 DE  
SALIN DE LA OBLINTECA



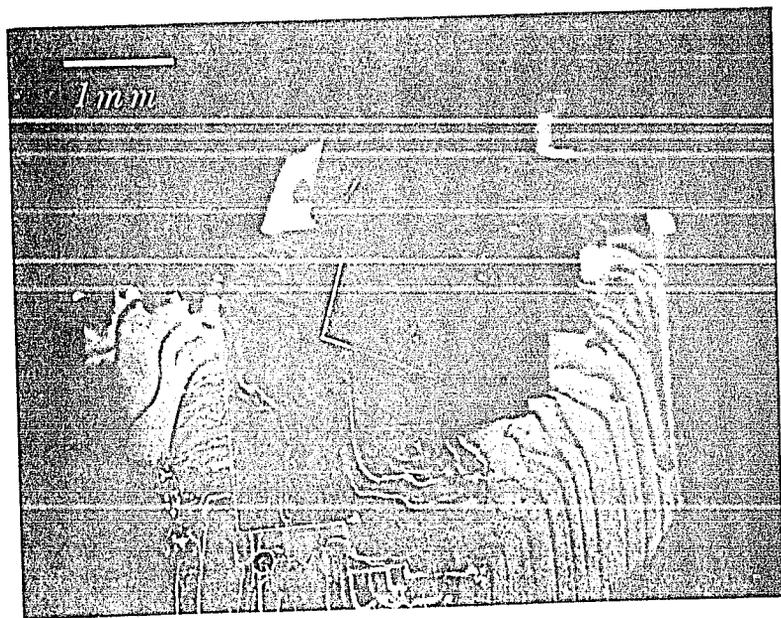
f. 27-. Una distintiva característica de estos nuevos superconductores es su morfología casi bidimensional (10  $\mu$ m).



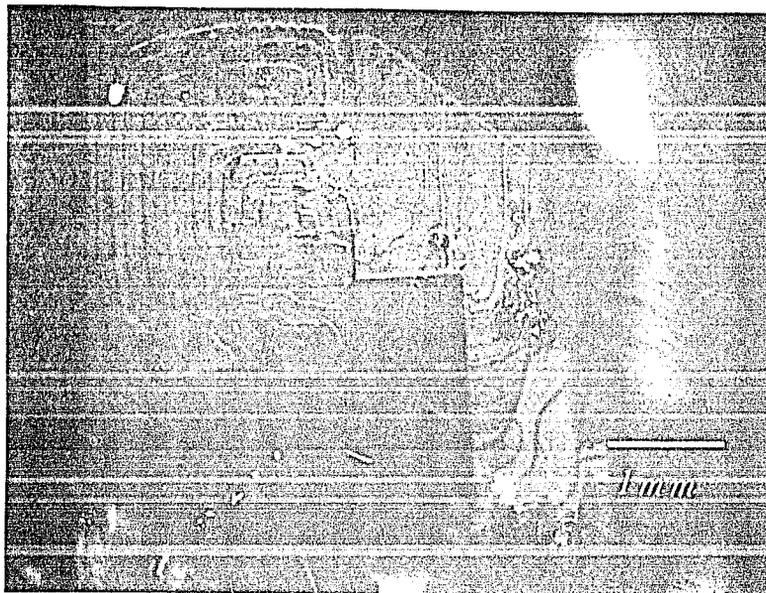
f. 28-. La superficie de los monocristales pone en evidencia que la última etapa del crecimiento ha sido a partir del vapor (100  $\mu$ m).



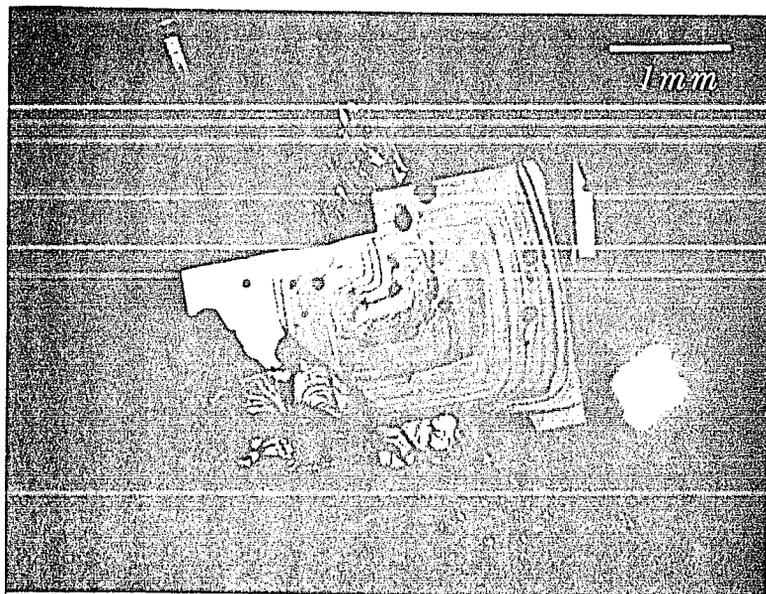
f.29- Detalle de f.28 (100  $\mu$ m)



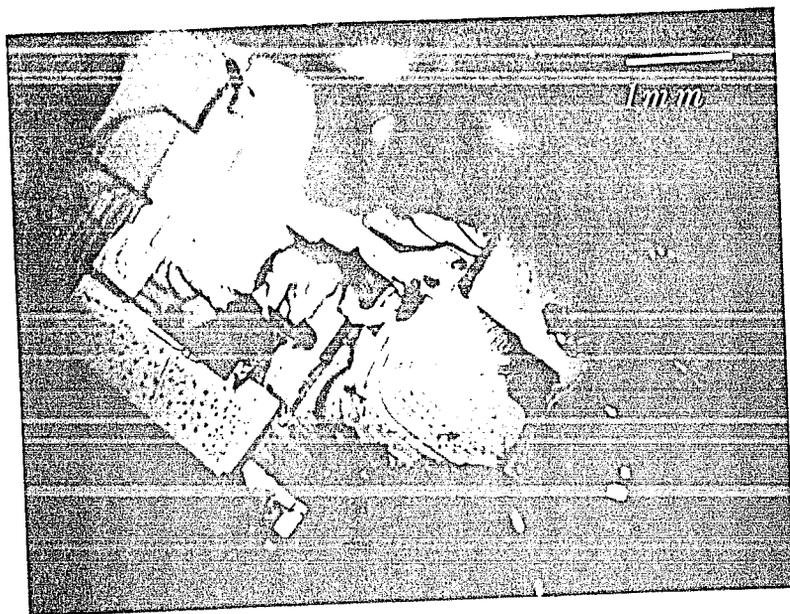
f.30- Foto tomada con el microscopio óptico.  
conglomerado de cristales



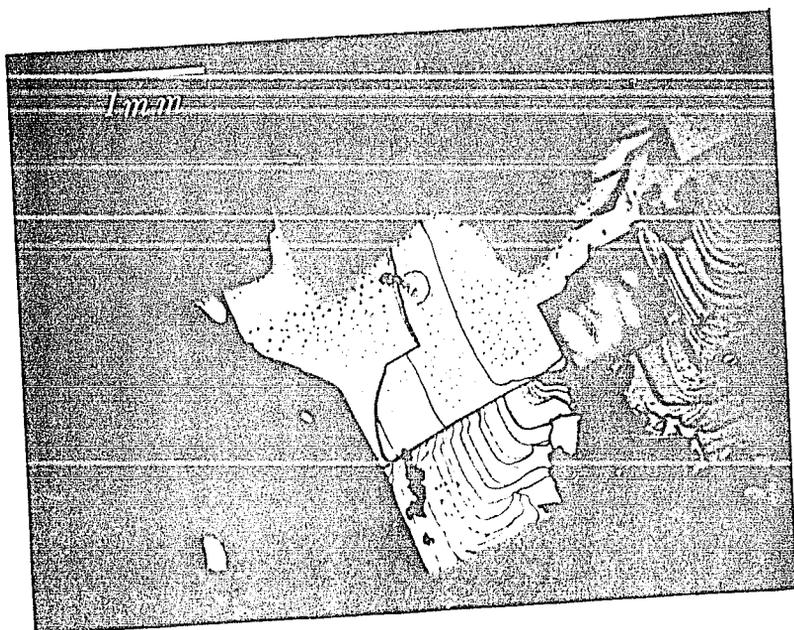
f.31- Foto tomada con el microscopio óptico. Notamos crecimiento tipo helicoidal, siendo este uno de los patrones que se observan en los crecimientos que ocurren a partir de la fase de vapor.



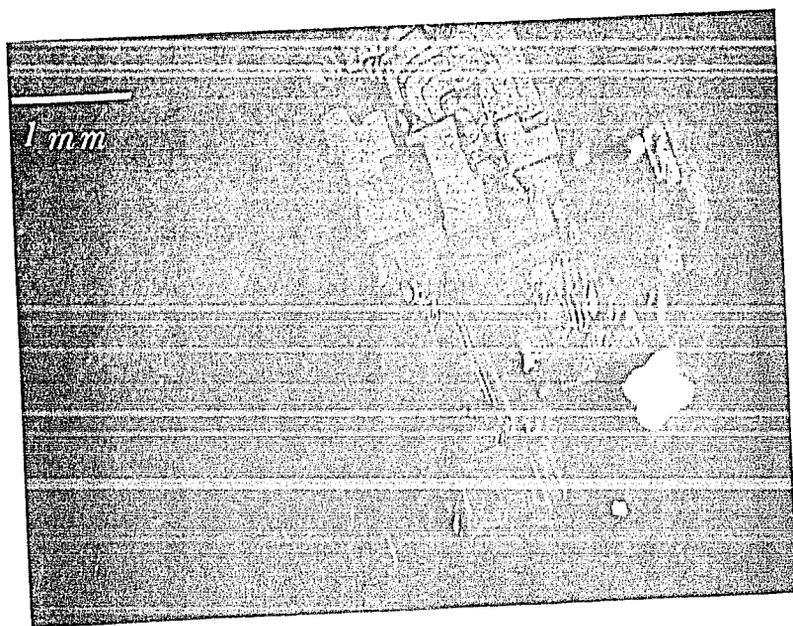
f.32- Foto tomada con el microscopio óptico. crecimiento helicoidal con fase parcialmente fundida. La forma parece ser resultado de un sobre enfriamiento



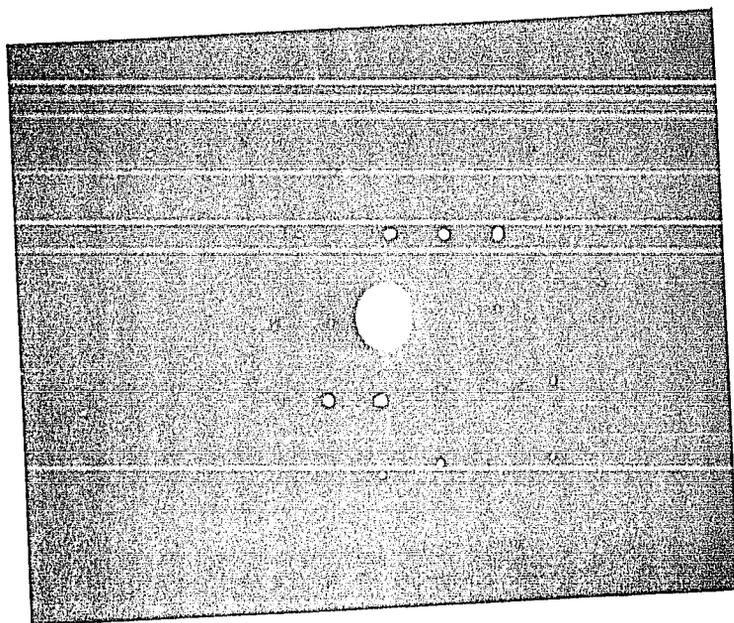
f. 33- Foto tomada con el microscopio óptico, se alcanzan a observar sobre la superficie de los monocristales figuras de corrosión, debidas probablemente a un ataque térmico.



f. 34- Foto tomada con el microscopio óptico, donde se observan crecimientos escalonados.



f. 35- Foto tomada con el microscopio óptico, se observan tanto ataques térmicos, como crecimientos del tipo escalonado.



f. 36- Patrón de difracción tomado con el microscopio electrónico de transmisión.

Los monocristales fueron molidos, y analizados a través del microscopio electrónico de transmisión, con el cual se obtuvo la (f.36) que corresponde a su patrón de difracción.

#### CRISTALES DE CuO.

Como un producto colateral al crecimiento de los cristales de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-δ}$  se encontraron monocristales con una morfología alargada, (f.37) en una tonalidad blanco metálico, el análisis de microsonda reveló una composición química de 100 % Cu ( Análisis de microsonda 3, cap 6), dado que este tipo de análisis no es capaz de detectar la presencia del oxígeno es factible esperar que sean cristales de CuO, éstos son fáciles de identificar por su tamaño  $3 \times 1 \times 1 \text{ } \mu\text{m}^2$ , por lo común su superficie presenta curvas suaves semejantes a las " dunas de un desierto " (f.38, f.39).

Otra de las características significativas que aparecen en los cristales, es la cantidad de precipitados que se forman en la superficie de los mismos,(f.40, f.41) llegando a actuar en muchos casos como centros de nucleación (f.42, f.43, f.44). los análisis de microsonda reportan una composición química de:

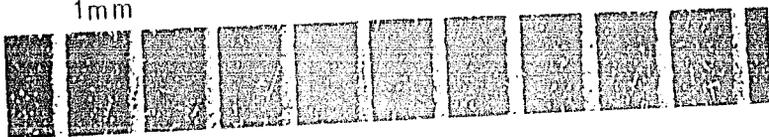
Elemento	% Peso	% Átomos
Cu	34.14	52.85
Y	0.00	0.00
Ba	65.86	47.15

#### OXIGENACIÓN Y COLOCACIÓN DE ELECTRODOS.

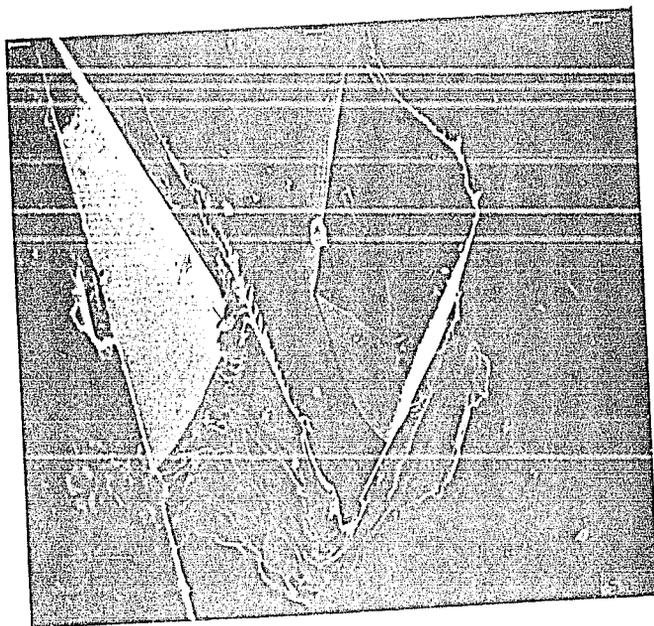
Para que los cristales sean superconductores es necesario oxigenarlos previamente. La oxigenación puede hacerse en dos



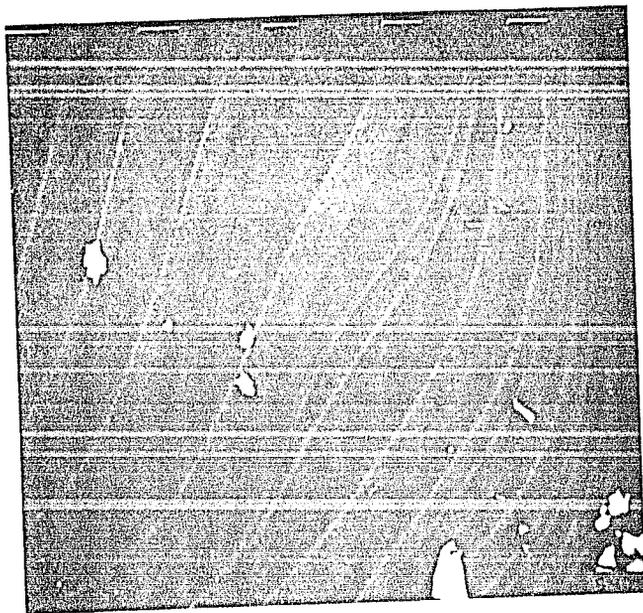
1mm



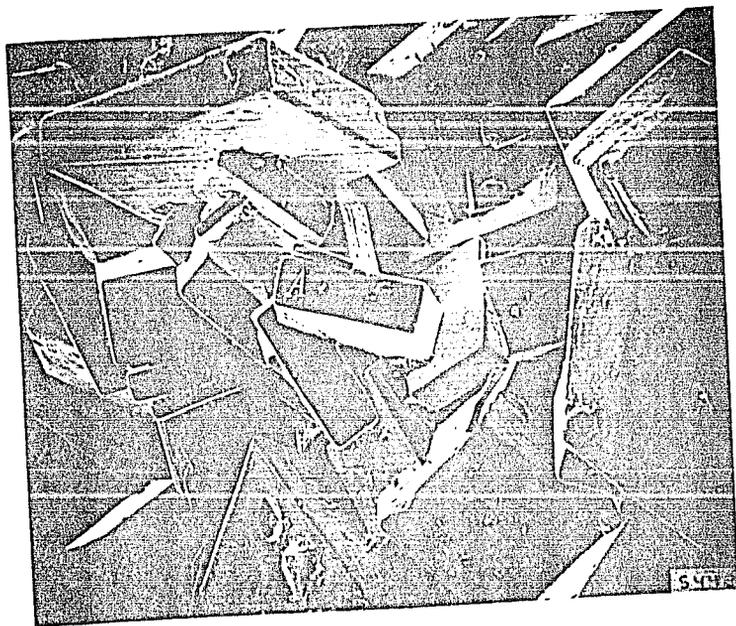
f.37- Como un producto colateral se encuentran cristales con una morfología alargada, el análisis de microsonda reporta una composición química de 100% Cu.



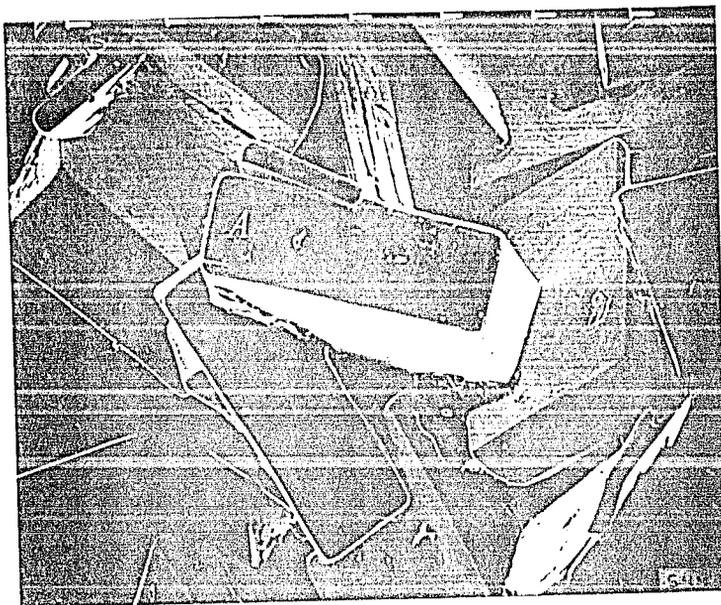
f.38- Dado que los análisis de microsonda no son capaces de detectar la presencia de O es factible asumir que sean cristales de  $\text{CuO}$  ( $100 \mu\text{m}$ ).



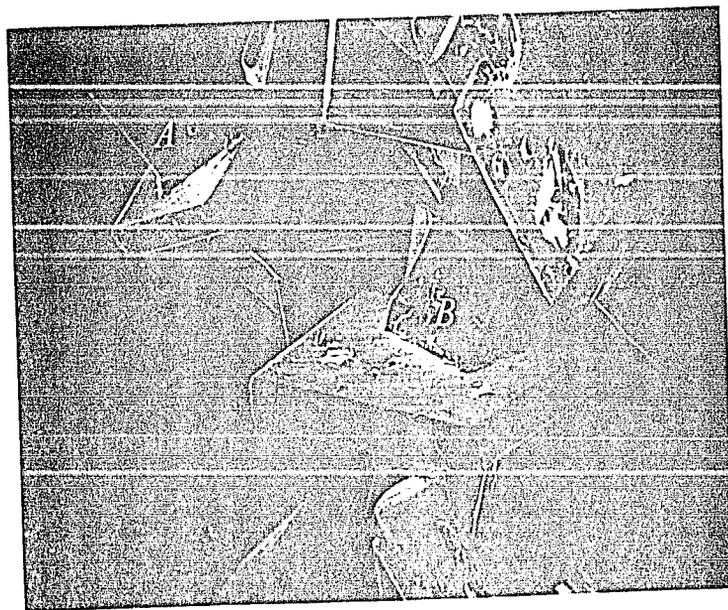
f.39- Los cristales de OCu presentan en su superficie curvas suaves semejantes a las "dunas de un desierto" (10  $\mu$ m).



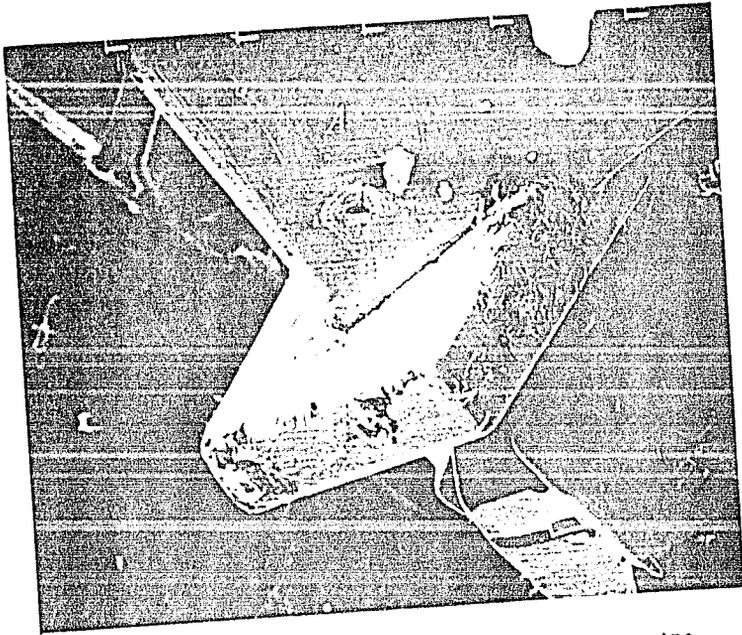
f.40-Otra de las características significativas que aparecen en los cristales, es la cantidad de precipitados que se forman en la superficie (1000  $\mu$ m).



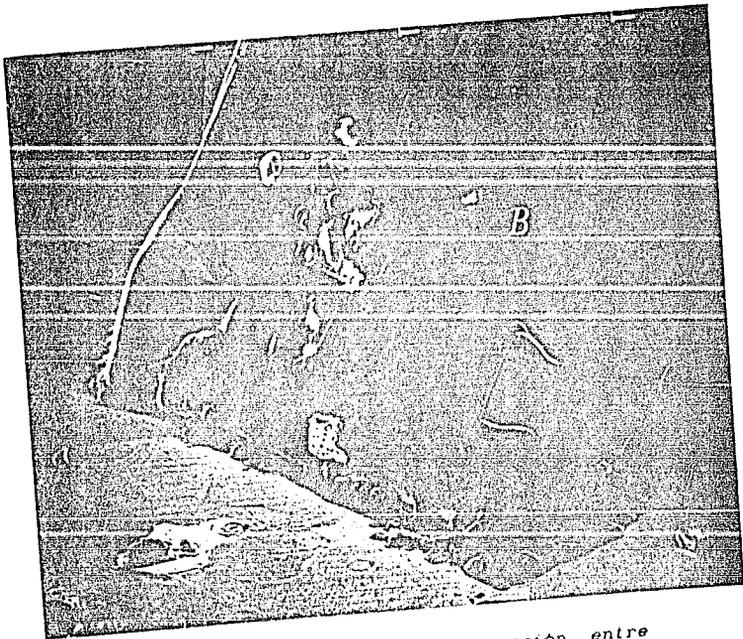
f.41- Los precipitados llegan a actuar en muchos casos como centros de nucleación ( $100 \mu\text{m}$ ).



f.42- Por lo común los cristales llegan a intersectarse entre sí ( $1000 \mu\text{m}$ ).



f.43- Detalle "A" de f.33. intersección entre monocristales (100  $\mu$ m).



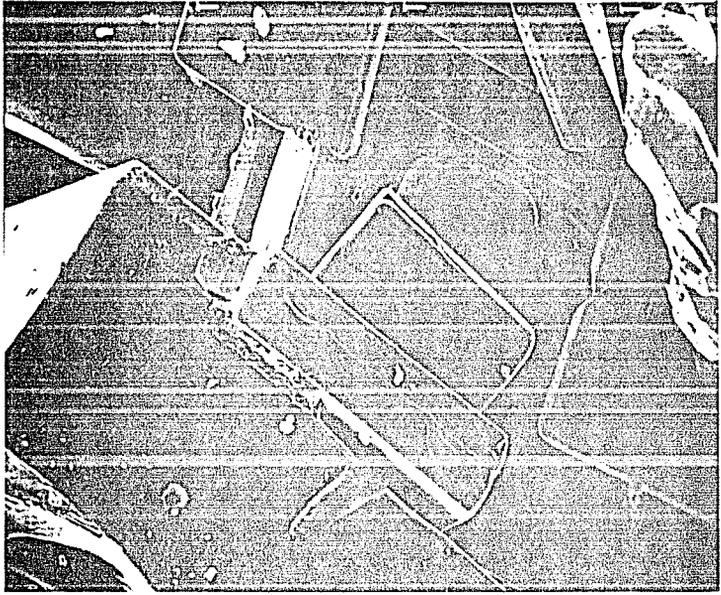
f.44- Detalle "B" de f.42. intersección entre monocristales (100  $\mu$ m).

momentos distintos:

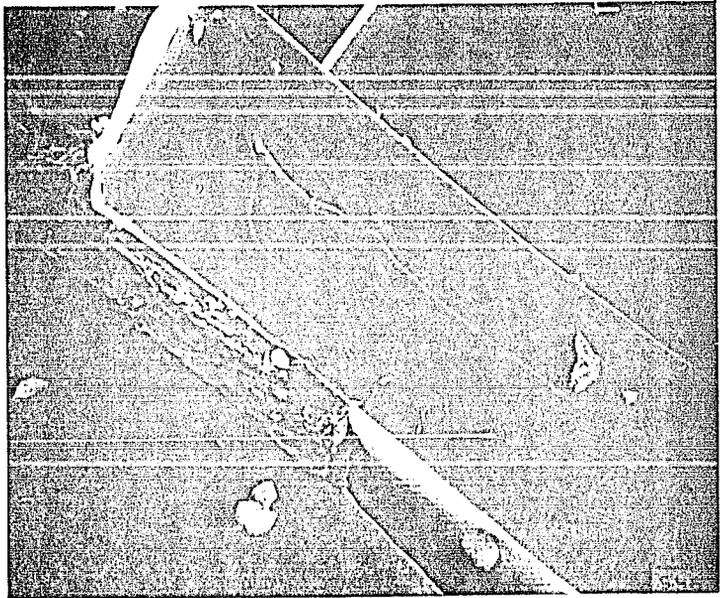
A) Durante la etapa de crecimiento, para lo cual se requiere de un flujo constante de  $O_2$ , esto a su vez conlleva al uso de crisoles que permanezcan abiertos durante todo el proceso de crecimiento, donde se obtiene finalmente una matriz en donde los cristales permanecen empotrados y donde su recuperación solo puede hacerse fracturando la matriz (121,126).

B) O, después de que los cristales se han sacado del horno se les somete a un nuevo tratamiento térmico durante varias horas a una temperatura  $\sim 750^\circ C$ , inferior a la de su punto de fusión

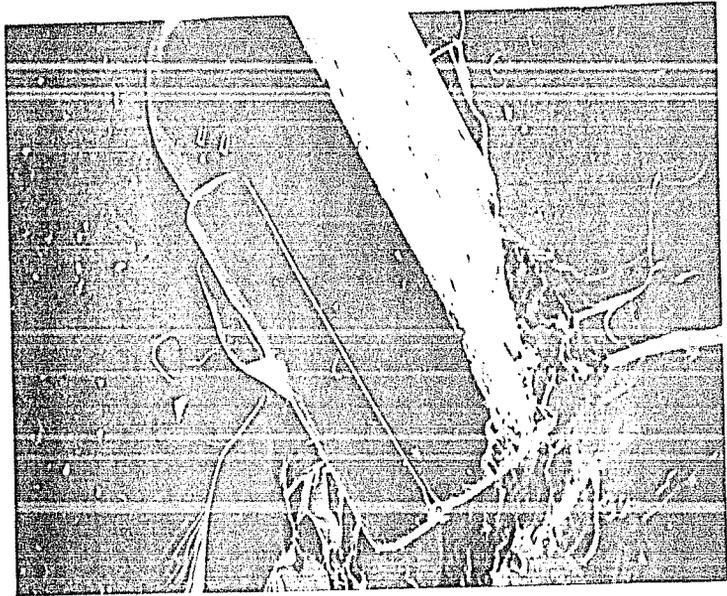
En las pastillas preparadas por los métodos convencionales de sinterizado la oxigenación es relativamente rápida, esto es, debido principalmente a la presencia de fronteras de grano, dislocaciones, impurezas, precipitados, etc. que facilitan la difusión del oxígeno hacia dentro del material, no ocurre lo mismo en los monocristales, donde la oxigenación a lo largo de todo el volumen del cristal requiere de un tiempo mayor, del orden  $\sim 72$  hrs, y donde la  $T_c$  resultante en los cristales es fuertemente dependiente de este tiempo de oxigenación.



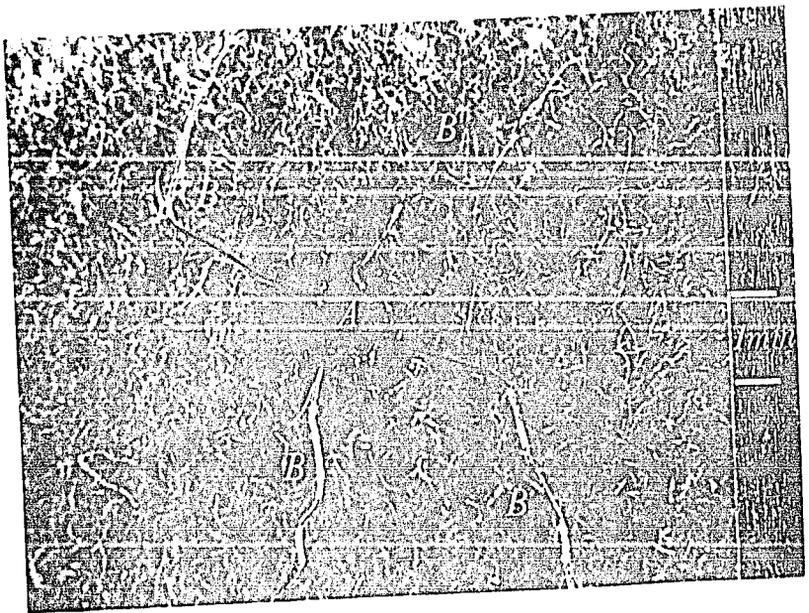
*f. 45- Los precipitados actúan en algunos casos como pegamento entre los cristales (100  $\mu\text{m}$ ).*



*f. 45-. Detalle " A " de f. 34 (100  $\mu\text{m}$ ).*



f. 47- Acoplamiento de cristales (100  $\mu\text{m}$ ).



f. 48- Monocrystal con electrodos. Las gráficas de Resistencia Vs Temperatura fueron realizadas colocando cuatro electrodos de hilo de oro (B), sobre una de las superficies de un monocrystal (A), la escala aparece a la derecha. ( El monocrystal fue colocado sobre terciopelo lo que corresponde a la parte difusa del fondo).

"...Mi dibujo no representa un sombrero, representa una serpiente boa que digiere un elefante. Dibuje entonces el interior de la serpiente boa a fin de que las personas mayores pudieran comprender. Estas personas tienen siempre necesidad de explicaciones..."

Antoine de Saint-Exupery El Principito.

"...Quien origina un nuevo concepto encuentra por regla general mucho más difícil averiguar por qué los demás no le entienden que descubrir las nuevas verdades..."

Hermann Von Helmholtz

# 6 - A N A L I S I S D E L O S M O N O C R I S T A L E S

## CURVA DE RESISTENCIA VS TEMPERATURA.

El estado superconductor es caracterizado por dos compartamientos, uno de ellos es la existencia de un estado de conductividad infinita a partir de la temperatura crítica.

Las temperaturas críticas medidas sobre monocristales presentan un mayor número de complicaciones en comparación a las medidas hechas sobre pastillas obtenidas por el método convencional de sinterizado, complicaciones como:

1) Las dimensiones típicas de los cristales son del orden de  $\sim 1 \text{ mm}^2$ , lo que representa un enorme reto al intentar colocar sobre una misma cara cuatro electrodos, dada la naturaleza cristalina de la superficie, ésta presenta poca adhesión a la pintura de plata, la cual es utilizada como un medio para fijar los electrodos a la superficie del monocristal.

2) Dadas sus dimensiones, el monocristal requiere de un sustrato que lo mantenga inmóvil mientras se efectúan las lecturas.

Las lecturas de resistencia Vs temperatura fueron realizadas colocando cuatro electrodos de hilo de oro sobre una de las superficies de un monocristal y utilizando un puente de impedancias (Barras-Provence).

Los datos fueron monitoreados con una computadora (Hp-9845B), para enfriar las muestras se empleó un refrigerador de ciclo cerrado cuyo límite inferior es de 10 K, la temperatura fue medida con un termopar cromel-oro dopado con Fe el cual tiene una

incertidumbre asociada de  $\pm 0.1$  K.

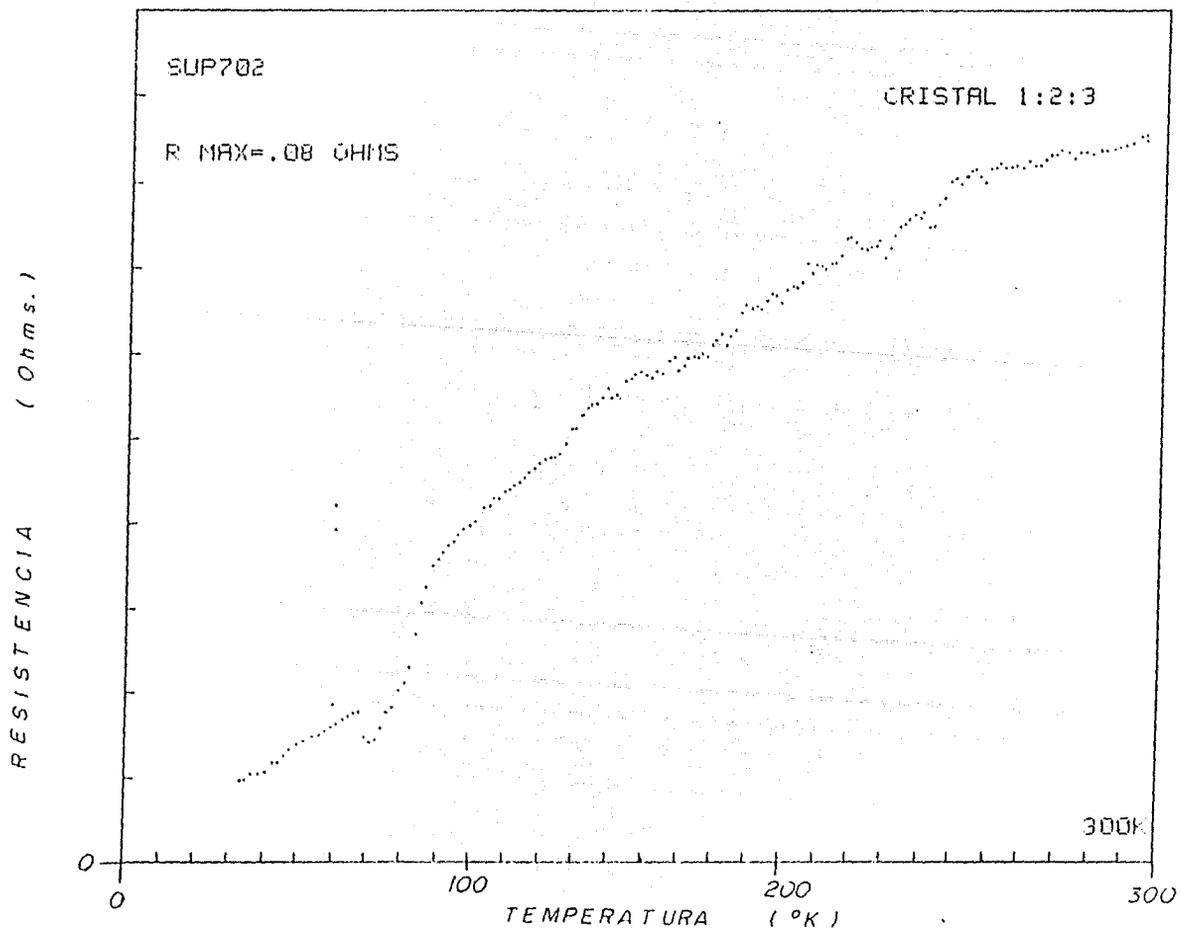
La curva de la gráfica 8 muestra el típico comportamiento de las pastillas superconductoras:

1) La resistencia comienza a "caer" a  $-90$  °K indicando el inicio de la transición al estado superconductor.

2) A causa de la mala adhesión que existe entre la superficie del monocristal y la pintura de plata, los electrodos comienzan a desprenderse, esto queda claramente evidenciado, desde temperaturas de  $\sim 300$  K donde la curva empieza a presentar claras irregularidades, los electrodos son finalmente desprendidos a  $\sim 30$ K.

La discontinuidad en la curva corresponde al inicio del desprendimiento final de los electrodos.

Este desprendimiento imposibilitó poder medir la  $T_c$  de los monocristales.



## ANÁLISIS DE MICROSONDA

Los análisis de microsonda proporcionan información química de la superficie a una profundidad máxima de  $2\mu$ , siendo este análisis incapaz de detectar la presencia del oxígeno.

Para llevar a cabo los análisis, la muestra es colocada dentro del microscopio electrónico de barrido (Joel 35CF), una vez hecho el vacío y escogida la zona de trabajo se hace incidir un haz de electrones, la energía del haz de E-X se barre desde 0.000 KeV, hasta 9.600 KeV, con este rango de energías se pueden detectar las líneas La, Ka, y  $K\beta$  del Cobre, las líneas La y  $L\beta$  del Bario, y las líneas La y  $L\beta$  del Itrio.

La intensidad del haz reflejado (altura de los picos) proporciona información porcentual de la presencia de los elementos químicos, la información porcentual se da en dos formas, en % de peso atómico y en % de átomos normalizado presentes en la muestra, esta última es la de un más fácil seguimiento. Como un ejemplo tomemos el análisis "AI" que nos da para el Cu: 50.29 %, para el Y: 16.78 % y para el Ba: 32.94 %, de donde la relación que existe entre el Ba / Y, es de  $32.94 / 16.78 = 1.96$  y, la relación entre el Cu / Y, es de 2.99 lo que da por resultado un compuesto " $Y_1 Ba_{1.96} Cu_{2.99} O_6$ ", a este resultado hay que ponderarlo todavía por el % del oxígeno presente en la muestra.

El análisis "A1" fue efectuada sobre la superficie de un monocristal ubicado en la zona " B " de f.7, reporta una composición de "  $Y_1 Ba_{1.96} Cu_{2.99} O_6$  "

El análisis "A2" fue efectuado sobre la superficie de un monocristal ubicado en la zona " D " de f.7, reporta una composición de "  $Y_1 Ba_{1.63} Cu_{2.66} O_6$  "

El análisis "A3" fue efectuado sobre la superficie de un monocristal de f.37, reporta una composición de 100 % Cu.

Sample ID: Monocrystal YBaCu

Acquisition Date: 18-Mar-88 15:01:10  
 Analysis Date : 18-Mar-88 15:04:58

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	34.68	50.23			338.80
Y	L	16.20	16.78			292.40
Ba	L	49.12	32.94			896.23

EG&G Ortec System 5000  
 Spectrum Plotting Program  
 Printplot V02.05

Sample ID: Monocrystal YBaCu

Energy Range: 0 - 40 keV 10 eV/ch

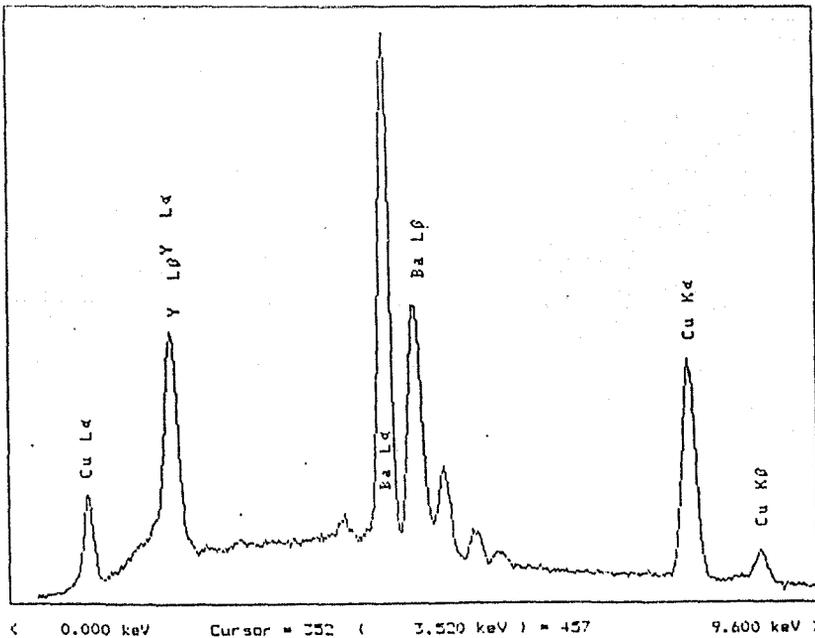
Preset: Off

Real Time: 102.74 Sec. Live Time: 51.75 Sec.

50% Deadtime 8378 Counts/Second

Acquisition date: 18-Mar-88 Acquisition time: 15:01:10

Gain 4K



< 0.000 keV Cursor = 352 ( 3.520 keV ) = 457 9.600 keV >

Sample ID: Monocrystal YBaCu

Acquisition Date: 18-Mar-89 15:12:05  
 Analysis Date: 18-Mar-89 15:12:05

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	33.16	50.37			230.68
Y	L	18.47	18.07			225.97
Ba	L	48.41	30.76			567.40

EG&G Ortec System 5000  
 Spectrum Plotting Program  
 Printplot V02.05

Sample ID: Monocrystal YBaCu

Energy Range: 0 - 40 keV 10 eV/ch

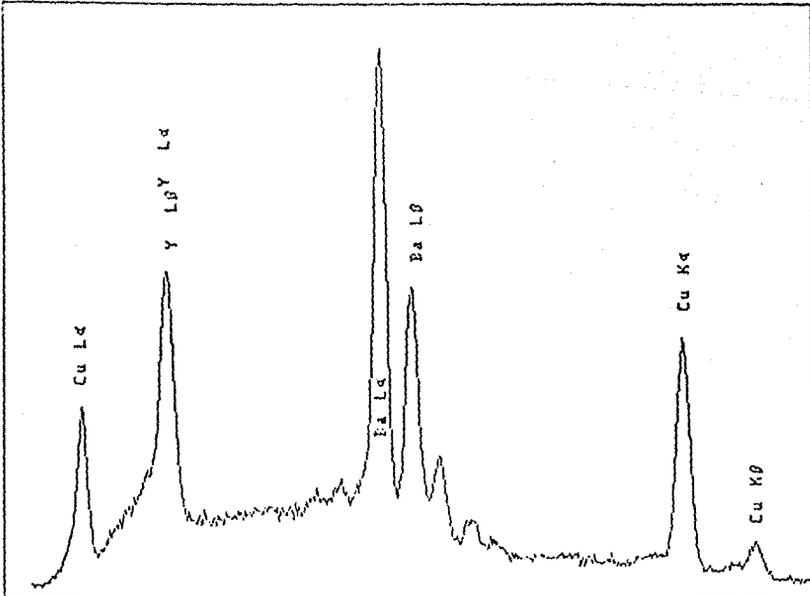
Preset: Off

Real Time: 70.60 Sec. Live Time: 36.58 Sec.

51% Deadtime 9257 Counts/Second

Acquisition date: 18-Mar-89 Acquisition time: 15:14:01

Cfs OK



< 0.000 keV Cursor = 352 ( 3.520 keV ) = 293 9.600 keV >

POLYCOND. SAMPLE OF CRYSTALINE COMPOUND  
 (HEXAGONAL)

Sample ID: Monocrystal YBaCu

43

Acquisition Date: 18-Mar-88 16:35:22  
 Analysis Date : 18-Mar-88 16:37:40

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	100.00	100.00			652.92
Y	L	0.00	0.00			0.00
Ba	L	0.00	0.00			0.00

EG&G Ortec System 5000  
 Spectrum Plotting Program  
 Printplot V02.05

Sample ID: Monocrystal YBaCu

Energy Range: 0 - 40 keV 10 eV/ch

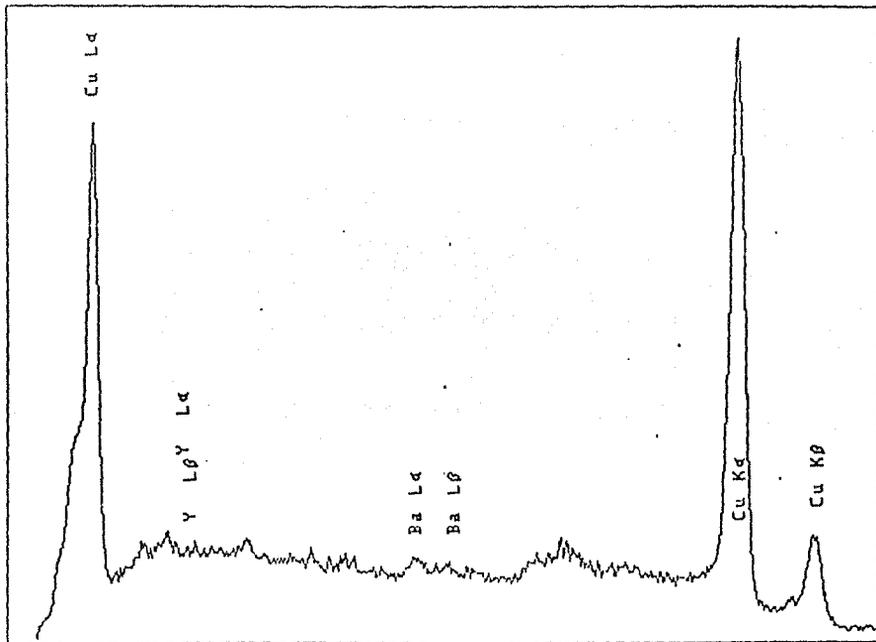
Preset: Off

Real Time: 63.20 Sec. Live Time: 33.38 Sec.

49% Deadtime 7878 Counts/Second

Acquisition date: 18-Mar-88 Acquisition time: 16:35:22

Cfs 2K



< 0.000 keV Cursor = 352 ( 3.520 keV ) = 287 9.600 keV >

## MICROSCOPIA AUGER

Esencialmente la microscopía Auger proporciona información química de la superficie, dando una estequiometría aproximada de los elementos químicos que la conforman (5).

Características generales de los espectros Auger tomados sobre una muestra de Y-Ba-Cu-O que contiene pequeños monocristales.

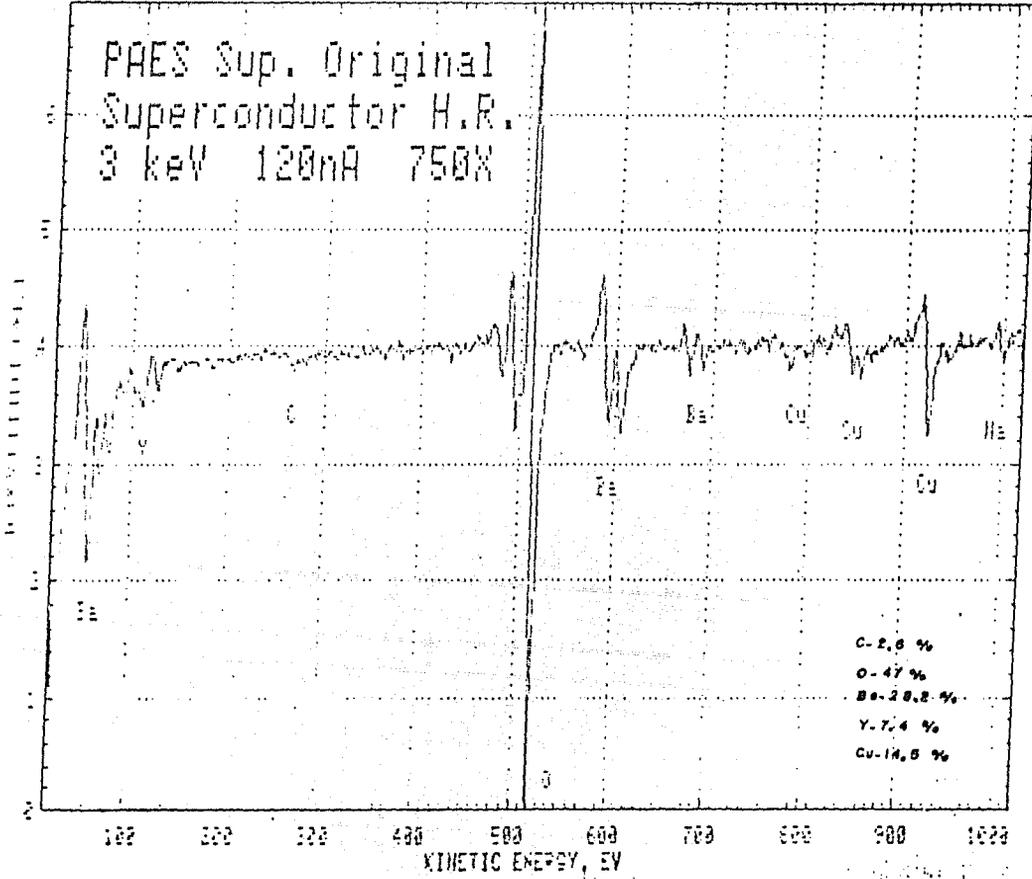
Espectros HR1-HR5 : La superficie original de la muestra en general presenta un bajo contenido en C, con respecto a muestras preparadas por otros métodos. Las proporciones atómicas corresponden a las observadas en las superficie de otras muestras superconductoras.

Espectros HR5-HR7 : Como característica general la proporción de Y es menor en la superficie original, comparada con la que se obtiene después de realizar erosión iónica (Sputtering) con  $Ar^+$ . Este comportamiento se observa en otras muestras del mismo tipo.

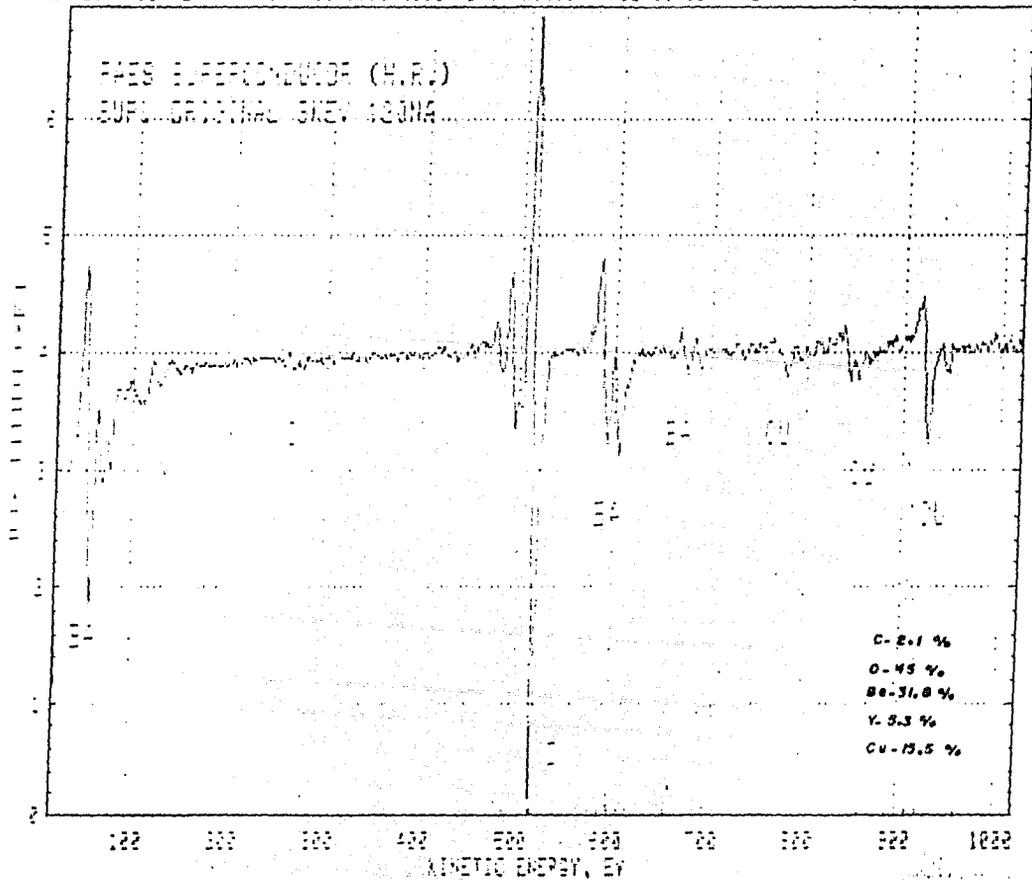
Como característica peculiar de estas muestras, encontraron regiones de la superficie original con un alto contenido en Cu ejem. muestra HR5 y una menor proporción de oxígeno.

SEC 019-87 IP= 04,016, 000 DAT= 15.00 03/11/88 HRI P-D

PAES Sup. Original  
 Superconductor H.R.  
 3 keV 120nA 750X

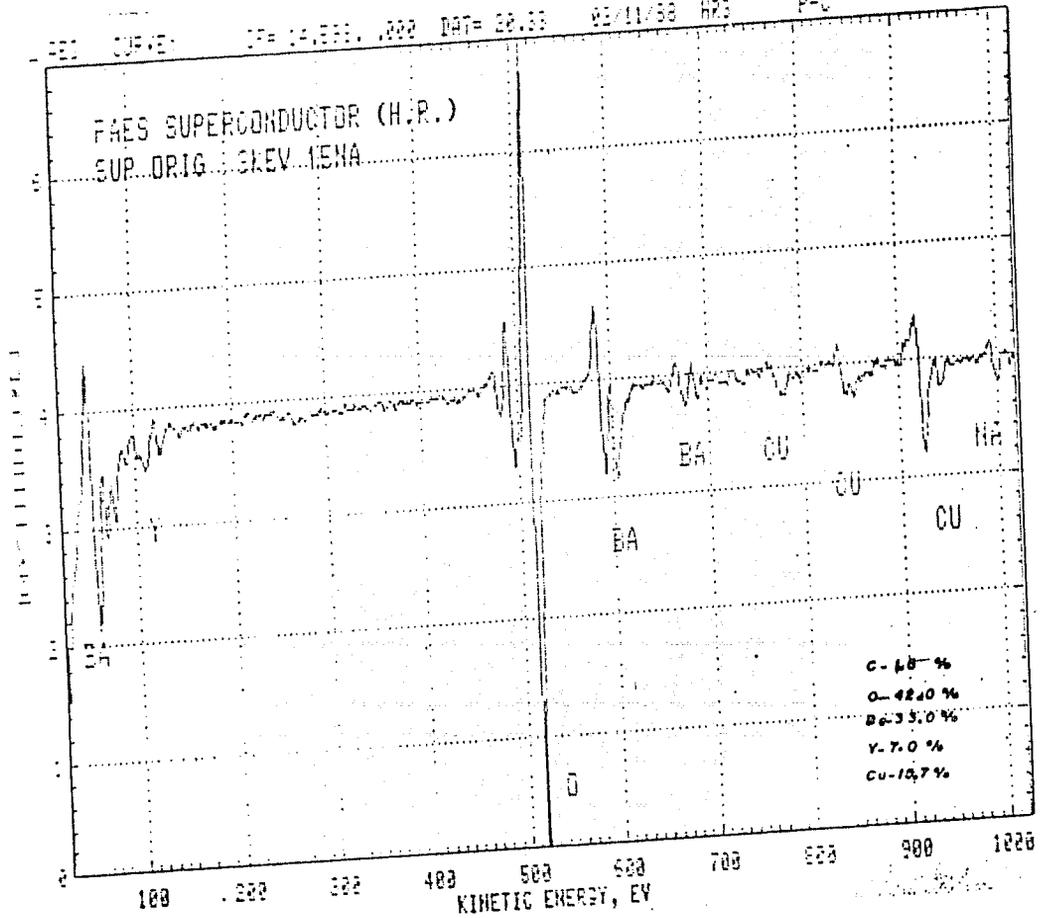


FILE: C:\P\51 05=08.000.000 DAT=08.00 00 00:00 FPS 5-1

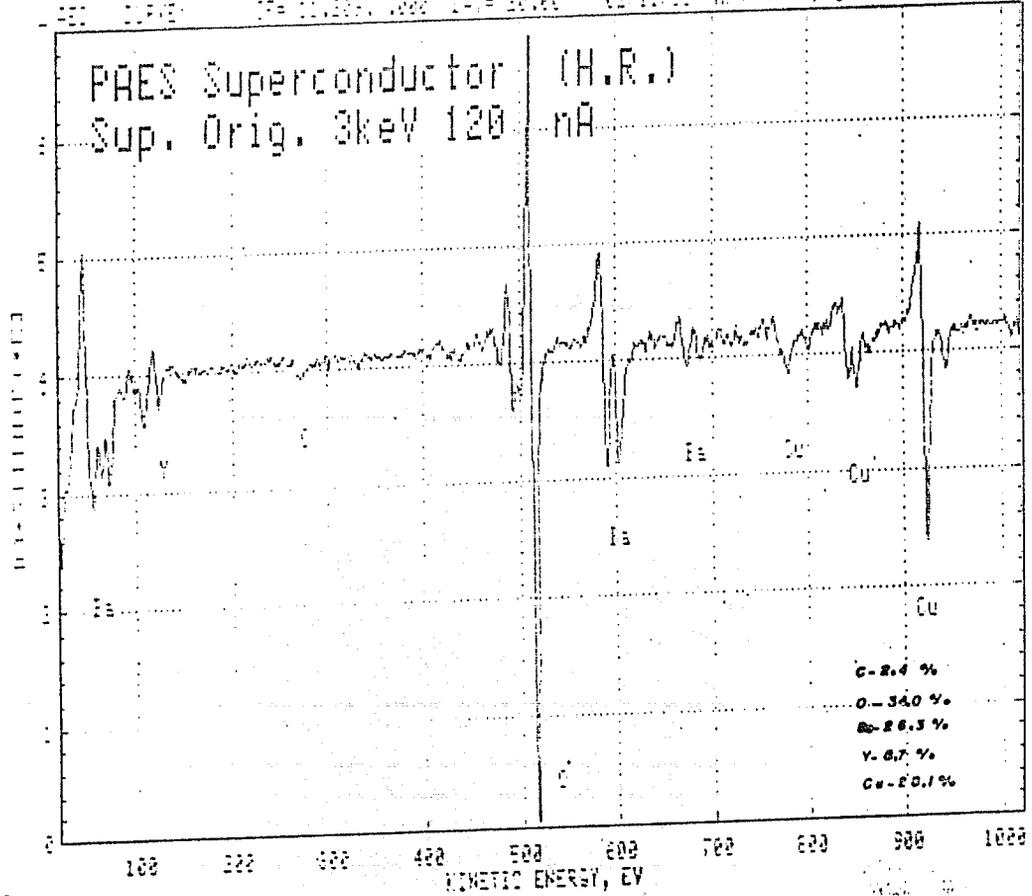


REC CURVE# 07= 14.555 .000 DAT= 28.38 05/11/88 HR3 F-C

FAES SUPERCONDUCTOR (H.R.)  
SUP. ORIG. GENEV IENA

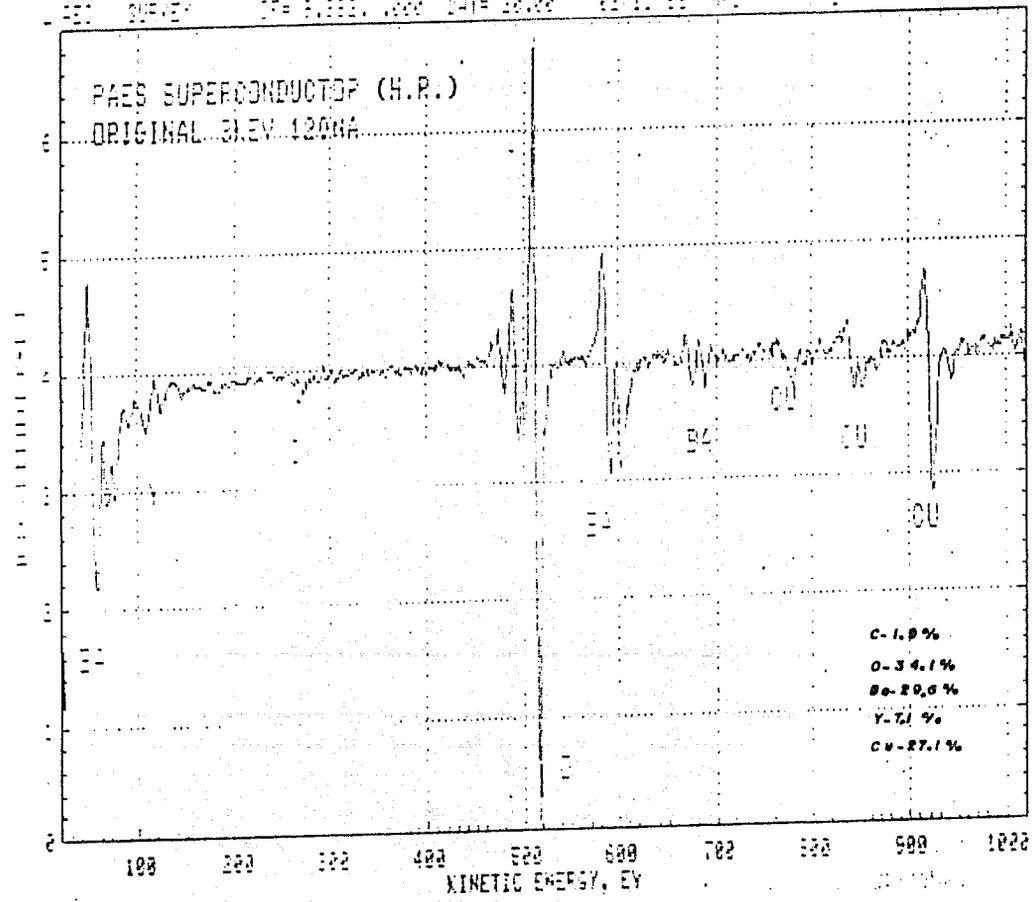


PAES Superconductor (H.R.)  
Sup. Orig. 3keV 120 nA



REC SURVEY OF 3.000, 2000 DATE 10.00 01 10 88 HFE 5-1

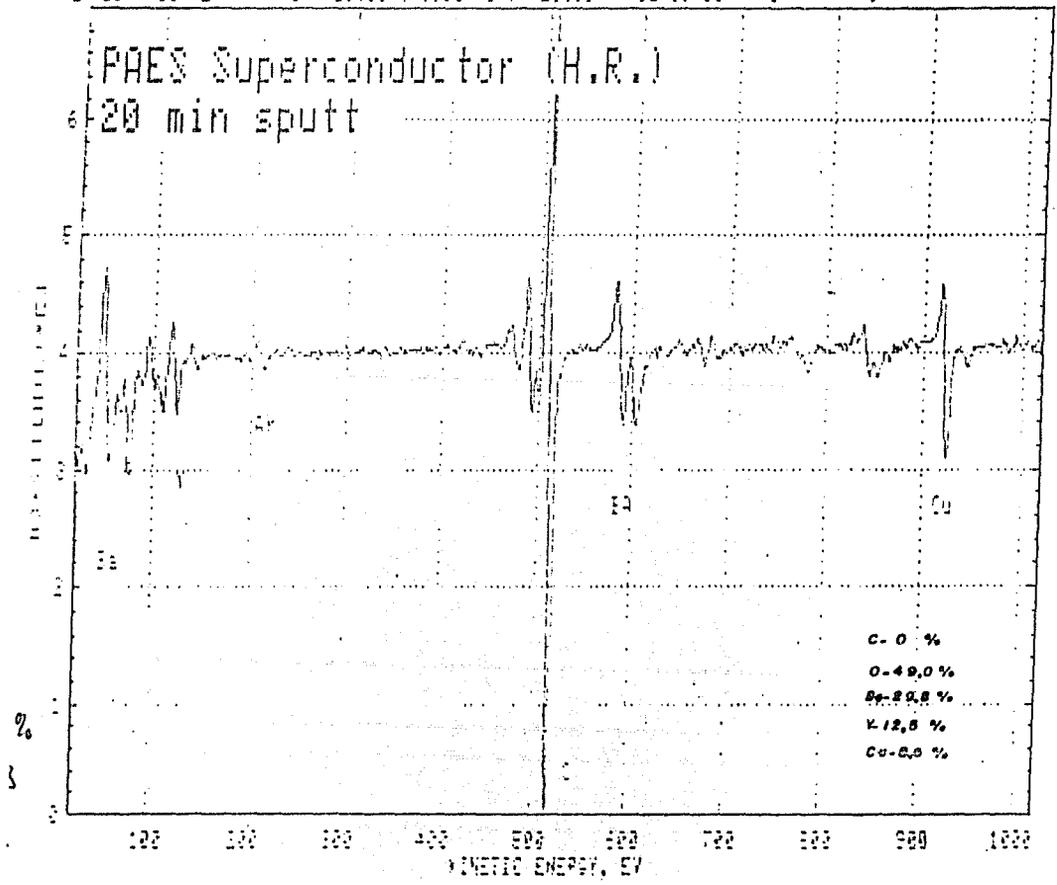
PAES SUPERCONDUCTOR (H.R.)  
ORIGINAL 31.EV 120NA



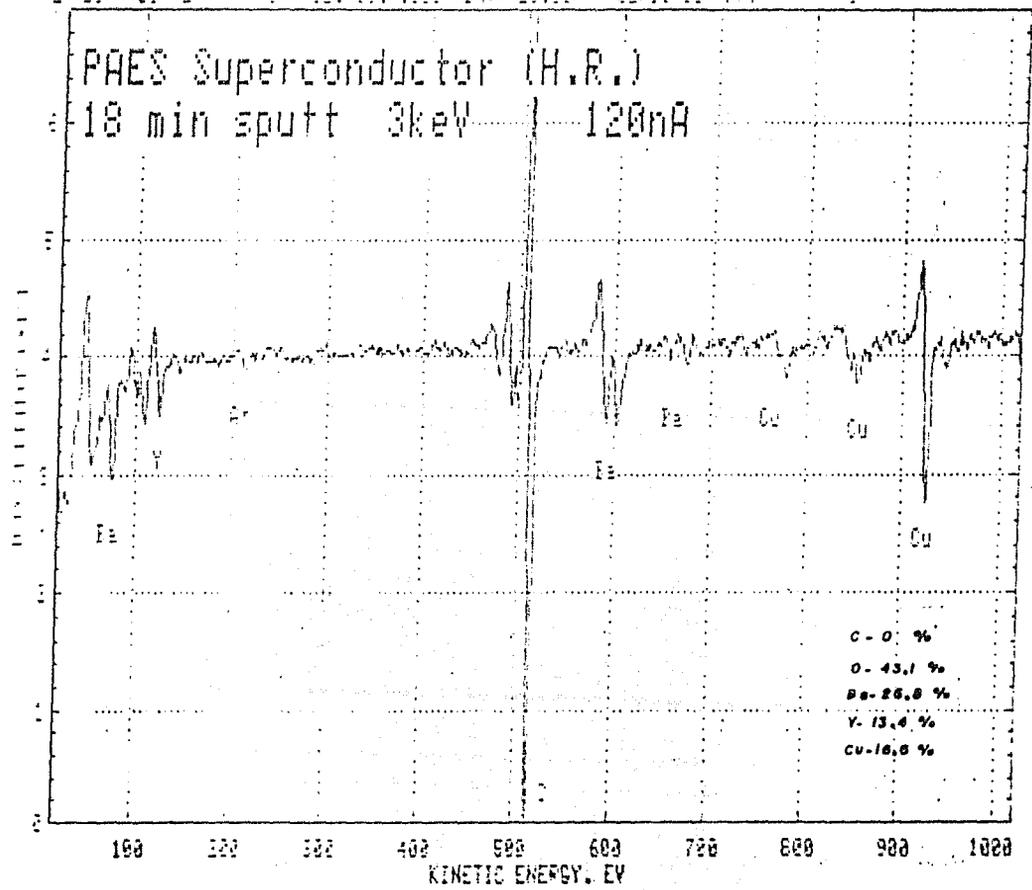
SEC SURFEX SP= 10.007, 1000 DAT= 20.00 03/11/99 495 P-0

PAES Superconductor (H.R.)

20 min sputt



PAES Superconductor (H.R.)  
18 min sputt 3keV 120nA



"...El vínculo entre Gotinga y el mundo exterior era el ferrocarril. Por este conducto llegaban los visitantes procedentes de Berlín y del extranjero, en sus deseos de intercambiar los conceptos que revolucionaban la física. Era proverbial en Gotinga decir que la ciencia nació en el tren de Berlín, porque en él la gente discutía, contradecía y tenía nuevas ideas, y también en él se ponían a prueba...

Consistía realmente la física de los años veinte en polémicas, seminarios, discusiones, y disputas? Pues sí, así era...y así sigue siendo. Las personas que se reúnan aquí, las que se reúnan en los laboratorios, solo concluyen su trabajo con una formulación matemática. Inician esta tratando de resolver acertijos conceptuales."

J. Bronowski Conocimiento o Certeza.

## 7 — D I S C U S I O N

## PARA QUE MONOCRISTALES ... 2

El crecimiento de monocristales ha jugado uno de los papeles principales en el desarrollo del estudio de la materia condensada, es el medio por el cual la teoría de los sólidos puede ser examinada y refinada (36).

Como ejem. está el caso de la tecnología de los semiconductores, la cual no hubiera surgido si no hubieran existido monocristales de germanio-silicio, entender la estructura real de las superficies de Fermi requirió de monocristales de metales nobles con un alto grado de pureza, o más recientemente son monocristales la base de los circuitos microelectrónicos.

Nos enfrentamos con una nueva clase de compuestos, los cupratos superconductores con una alta  $T_c$ . esto representa un formidable reto a causa de complejidades tales como, deficiencia de oxígeno, estructuras ortorómbicas, cristales cuaternarios con diez sitios por unidad de celda.

Los primeros esfuerzos que se hicieron en estos nuevos materiales se encaminaron a su obtención en forma de pastillas superconductoras obtenidas por el método de sinterizado, a consecuencia de que surgen muchas fases no superconductoras en las muestras, ejem. de estas son el  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ , y el  $CuO$  (104) los datos obtenidos resultan ser en muchos casos contradictorios, por lo cual los objetivos se encaminaron a la producción de cerámicos monofásicos, homogéneos, superconductores, policristalinos -mejor conocido como separación de la fase superconductor- (45,20,74,9,10,16,51,62,81,85,90,94,102), en este tipo de muestras se encontró que la corriente crítica  $J_c$  era

superior en un factor de 1 a 3 órdenes de magnitud y, se reduce drásticamente su dependencia con respecto al campo magnético aplicado en comparación con las pastillas preparadas por los métodos convencionales de sinterizado (91, 102, 74 ).

Sin embargo, estas muestras policristalinas debido a la presencia de fronteras de grano, impurezas aislantes -como carbonatos-, concentración de esfuerzos, desviaciones en las proporciones químicas, etc. solo pueden aportar una información promedio de las propiedades intrínsecas del material, esto quedó claramente evidenciado con el descubrimiento de una alta anisotropía en la densidad de corriente crítica (27) resistencia eléctrica (27, 11, 100, 144) y campo magnético crítico  $(H_0)$  (73, 125, 126, 146, 150) todas estas medidas hechas sobre monocristales del compuesto  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , (109, 152, 153.) .

#### FORMACION DE LA CAVIDAD.

La cavidad en donde se lleva a cabo el crecimiento de los monocristales es el factor determinante que diferencia nuestro método de crecimiento de los ya conocidos, aunque si bien existen reportes de la formación de pequeñas cavidades donde preferentemente se llevaba a cabo el crecimiento de los monocristales, ninguno logra los resultados que nosotros alcanzamos, lograr que la cavidad abarque todo el fondo del crisol, que se segregen separadamente la masa cristalizada del flux utilizado, que un gran porcentaje del material utilizado cristalice, así como, el relativamente fácil desprendimiento de los monocristales. Todos estos resultados descansan en la formación de la cavidad, determinar en que forma y en que momento

se construye es nuestra siguiente objetivo para el efecto llevamos a cabo los siguientes experimentos:

a) Partiendo de la composición estequiométrica de la fase  $Y_1$   $Ba_4Cu_{10}O_x$  el material es molido utilizando acetona, se deja evaporar la acetona durante 4 días, después de lo cual se sigue con la técnica experimental ya descrita en el capítulo de procedimiento experimental. Lo que se obtiene al final es una masa compacta, donde superficialmente se alcanzan a distinguir las superficies facetadas de los monocristales, ocasionalmente se llegan a formar pequeñas cavidades de aproximadamente un 3 a un 5 % del volumen total de la masa sinterizada donde crecen pequeños monocristales, estos resultados son similares a los ya reportados en (138, 139 y 1512). la separación de los monocristales sólo puede hacerse en forma mecánica quebrando la matriz donde se encuentran incrustados, ocasionalmente se obtienen cristales aún más pequeños incrustados en la parte central del fundido, las cavidades también se llegan a formar entre las paredes del crisol y la masa sinterizada, preferentemente en esta zona y en el fondo del crisol crecen pequeños monocristales de  $CuO$ . Este resultado nos lleva a suponer que la acetona y/o la atmósfera que se crea dentro del crisol es un factor determinante que determina la formación de la cavidad para dilucidar esto se realizó el siguiente experimento.

b) Siguiendo nuestro método convencional en la preparación de las muestras, una vez molidos los reactivos con ayuda de la acetona el material es colocado dentro del crisol procurando

ajustar lo más posible la tapa del crisol para evitar que los vapores que se desprendan puedan escapar rápidamente, -intentando con esto favorecer una atmósfera dentro del crisol- después de lo cual se procedió en la forma acostumbrada, obteniéndose finalmente en el fondo del crisol una masa compacta con pequeños puntos amarillos, presumiblemente parte del  $Y_2O_3$  que quedó sin reaccionar, esencialmente lo que ocurrió fue que el  $CO_2$  que debería de desprenderse del  $BaCO_3$  no pudo escapar y de donde reaccionó con los demás componentes y/o creó una atmósfera que impidió la reacción. Esto nos lleva a suponer que si extraemos previamente el  $CO_2$  y tapamos lo más posible el crisol podremos lograr crear una atmósfera favorable dentro que nos permita formar la cavidad con este fin llevamos a cabo el siguiente experimento.

c) Siguiendo nuestro método convencional en el molido de los reactivos, el material es primeramente llevado a  $800^{\circ}C$  permaneciendo ahí durante 72 hrs. después de lo cual se deja enfriar y se procede en la forma habitual, finalmente lo que se obtiene es una masa compacta sinterizada con una tonalidad grisásea adherida al fondo del crisol, su superficie se asemeja vagamente a la textura de la foto 5, el material es quebrado encontrándose que la textura es similar a la de la superficie.

Todo lo anterior nos llevo a suponer que los vapores que se desprenden durante la cocción son los responsables de la formación de microcavidades que facilitan el intercambio de los reactivos, entender lo que diferencia nuestro método del propuesto por Schneemeyer nos condujo a reparar en la baja inercia térmica del

horno. El calentamiento brusco que llevamos a cabo en la etapa inicial de crecimiento nos provoca, dada la baja presión de vapor de la acetona a que esta salga espulsada rápidamente del material creando microcavidades y ductos por donde más tarde saldrá espulsado el  $\text{CO}_2$ , esto nos explicaría el porque superficialmente los monocristales son - de acuerdo a Auger- pobres en carbon, las microcavidades formadas facilitan el intercambio de de los reactivos favoreciendo así la formación de la fase superconductor  $1,2,3$ , , esta fase es mucho más densa que el flux utilizado se precipita al fondo del crisol a partir de donde se empieza a evaporar hacia las partes mas "frías" del crisol lo que correspondería a la superficie del compuesto, el flux por alguna razón aún desconocida es espulsado hacia la parte superior del crisol donde se pega a la tapa sellandola favoreciendose así una atmósfera dentro del crisol que posibilita el crecimiento a partir de vapor, como un argumento en favor se puede señalar que la base del crisol se recupera casi sin ningún compuesto adherido - se alcanzan a distinguir claramente el color blanco de  $\text{AlO}_3$  -salvo pequeños cristales en la parte central y los cristales más grandes que se obtienen en la periferia de la base del crisol como lla se había mencionado.

Finalmente se llevaron a cabo experimentos donde material era calentado hasta cerca de  $850^\circ\text{C}$  en la etapa inicial de crecimiento durante un tiempo máximo de 10 min y posteriormente se descendía hasta  $800^\circ\text{C}$  y se procedía en la forma habitual la cavidad sigue subsistiendo, aunque si bien si no se alcanzaba a separar el flux de la masa cristalina ambas permanecían adheridas

pero separadas, la cavidad llegaba a colapsarse parcialmente hacia abajo, resolviendo muy probablemente el uso de un berno con baja inercia termica y moler los reactivos en acetona conlleva a la formación de la cavidad que posibilita que se produzca un crecimiento esencialmente a partir de la fase de vapor.

En las siguientes paginas se listan algunas de las características de las técnicas comunmente usadas para el crecimiento de monocristales del compuesto 1,2,3 para poder tener una mejor punto de referencia.

Referencia	Tipo de Flux	% (I23/flux)	Crisol	Temp. Max.
121, 28	BaO(BaCO <sub>3</sub> ), CuO	25/75	Platino cubierto	1050°C
136	CuO	1/3	Alumina Platino	1200-1050 °C 5 hrs.
150, 105	BaCO <sub>3</sub> , CuO	1, 4, 8, 5	ZrO <sub>2</sub> OMg	930°C 1 día 950°C 2 días
78	CuO	Y + Ba = 100% CuO = 140, 250	Alumina	1180°C 1.5 hrs enfriado 970°C 1 semana

Referencia	Enfriamiento	Oxigenación	Tamaño	Calidad
121	2-10°C hr.	Durante el crecimiento y 700 - 750° C 12 - 40 hrs.	1.5x1.5 x .1	pegado a la matriz. fracturado multicapas
126	15°C hr.	Durante el Crecimiento O <sub>2</sub>	decimas de µm	masa policristalina
150,105	10°C hr	Calentados en O <sub>2</sub>	1x1 x.3 mm ~ 1 mg	pegado al crisol
78	enfriado lento	50-900°C tres dias	2x2 x 0.3 mm	Evidencias de ataque químico

Referencia	Forma de recuperación	comprobaciones	subproductos
121	decantado del solvente antes de solidificar separación mecánica	indirectas	-----
136	separación mecánica	indirectas	CuO Segregado
150,105	separación mecánica	indirectas	-----
78	separación mecánica	Efecto Heissner $T_c = 90^\circ K$	-----

"...! Casa no tengo !. Bandada tampoco tengo. Soy un exilado. Y ahora volamos a la vanguardia del viento de la Gran Montana. Unos cientos de metros más, y no podré levantar más este viejo cuerpo.

-Si que puedes Juan, porque has aprendido.

Una etapa ha terminado, y ha llegado la hora de que empiece otra..."

Juan Salvador Gaviota

## 8- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

## PERSPECTIVAS

La posibilidad que se ha abierto de poder intentar nuevos crecimientos en los cuales se sustituya parte de uno de los componentes tal como como el Cu por Fe (39,40,41,42 y 75) o sustituir parte de la tierra rara por otra tierra rara como en Y-Ba-La-Cu-O (43) y en donde el material sigue siendo superconductor, o sustituyendo totalmente al Y por alguna otra tierra rara (13,48,54,55,64,65,68,69,93,134 y 142) constituye el paso lógico a seguir.

La estabilidad térmica del horno nos posibilita intentar el crecimiento de nuevos tipos de compuestos tales como Bi-Sr-Ca-Cu-O (1,14,18, 19,33,34,38,46, 50,53,59,60, 66,80,82,84,89, 96,97,98,123,129, 147,155 y 156) o Tl-Ba-Ca-Cu-O (128,38,67,107 y 128) o La-Sr-Cu-O (26,52,71,101, 106,119,120,131, 132,133 y 137).

Desafortunadamente todos estos posibles crecimientos dependen en gran medida del conocimiento de los respectivos diagramas de fases, aunque si bien aún desconociéndolos se pueden obtener algunos resultados. Hase aproximadamente un año la condiciones eran similares para el compuesto Y-Ba-Cu-O y teniéndose aún por desventaja adicional que no se contaba con ninguna experiencia o equipo.

## CONCLUSIONES.

La primera conclusión a la que se llega , es que se pudo construir un horno con una alta estabilidad térmica que nos hizo factible el crecimiento de los monocristales, la forma en que estos crecieron, el porcentaje tan alto de la masa original que se logró cristalizar, la separación del flux de la masa cristalina , la posibilidad de poder aislar un buen número de cristales, y el relativamente poco tiempo que requerimos para obtenerlos, a pesar de los escasos recursos materiales con los que pudimos disponer. En si cada uno de estos argumentos constituye por si mismo un éxito, y quizás el mayor logro es la posibilidad de conseguir monocristales de nuevos superconductores.

Nuestros fallas son pocas pero aún de consideración. En particular, el no haber logrado hacer buenas conexiones en los monocristales que nos permitiera determinar con exactitud la temperatura de transición de los monocristales es la mayor falla. Como descargo tenemos que para la misma composición que hemos trabajado otros investigadores han logrado llegar a determinar con toda precisión la temperatura de transición en  $91^{\circ}\text{K}$ . En la actualidad se han implementado nuevas técnicas que ponen a nuestro alcance la posibilidad de lograr buenos contactos .

Las superficies son aún sumamente " sucias " debido a los precipitados que se le llegan a formar, esto es mas fácil de solucionar crivándolas (8).

El resto de las conclusiones están a lo largo de todo el trabajo, y especialmente en las fotos y en los resultados de los análisis de los monocristales obtenidos.

Esto no es el fin de una tesis sino el principio de algo nuevo, lleno de esperanzas y frustraciones, esta tesis solo puede concluir con una frase, la misma que aparece en la portada...

¡CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE  $Y_1Ba_2Cu_3O_{3-x}$  SUPERCONDUCTORES!

"...En la ciencia, la carrera la ganan los  
jóvenes, los veloces y los escepticos....

...En el sotano del Laboratorio Nacional  
Argonne de Chicago, junto a una  
computadora electronica hay una vitrina de  
cristal que lleva la inscripcion " En caso de  
emergencia rompase el cristal". En el  
interior hay un abaco..."

## 9 - A P É N D I C E

## PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS COMPUESTOS.

COMPUESTO $BaCO_3(\alpha)$	Carbonato de bario
Peso atómico	197.35
Estructura cristalina	hexagonal
Color	Blanco
Densidad	3.75
Punto de fusión a 900 atm.	1740
Punto de evaporación	Se descompone antes de evaporar.
Solubilidad en el agua a 20°C (gr. en 100 c. c. )	.002
Solubilidad en el agua a 100°C (gr. en 100 c. c. )	.006
Solventes	$NH_4Cl$ , Alcalinos.
COMPUESTO $BaCO_3(\beta)$	Carbonato de bario
Peso atómico	197.35
Estructura cristalina	
Índice de refracción	
Densidad	4.93
Punto de fusión a 900 atm.	a 982 se transforma a $BaCO_3(\alpha)$ .
Punto de evaporación	
Solubilidad en el agua a 18°C (gr. en 100 c. c. )	.0002
Solubilidad en el agua a 100°C (gr. en 100 c. c. )	.0065
Solventes	$NH_4Cl$ , Alcalinos.
$\Delta H_f^\circ$ Kilocalorias / mol.	-29.13
$\Delta G_f^\circ$ Kilocalorias / mol.	-272.2
$S^\circ$ Kilocalorias / mol.	26.8
COMPUESTO $BaCO_3(\gamma)$	Carbonato de bario
Peso atómico	197.35
Estructura cristalina	ortorrómbico
Color	Blanco
Índice de refracción	1.529, 1.676, 1.677
Densidad	4.43
Punto de fusión	a 811°C se transforma a $BaCO_3(\beta)$ .
Punto de evaporación	
Solubilidad en el agua a 18°C (gr. en 100 c. c. )	.0022
Solubilidad en el agua a 100°C (gr. en 100 c. c. )	.0065
Solventes	$NH_4Cl$ , Alcalinos.

COMPUESTO CuO

Peso atómico  
 Estructura cristalina  
 Color  
 Densidad  
 Punto de fusión  
 Calor latente de fusión  
 Punto de evaporación  
 Solubilidad en el agua a 18°C  
 Cgr. en 100 c. c. >  
 Solubilidad en el agua a 100°C  
 Cgr. en 100 c. c. >  
 Solventes  
 ΔHf° Kilocalorías / mol.  
 ΔGf° Kilocalorías / mol.  
 S° Kilocalorías / mol.

Óxido de cobre  
 79.54  
 monocíclico  
 negro  
 6.3-6.49  
 1326  
 446 cal/gr

NH<sub>4</sub>Cl KCN  
 -37.6  
 -31.0  
 22.26

COMPUESTO Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Peso atómico  
 Estructura cristalina  
 Color  
 Densidad  
 Punto de fusión  
 Punto de evaporación  
 Solubilidad en el agua a 20°C  
 Cgr. en 100 c. c. >  
 Solubilidad en el agua a 100°C  
 Cgr. en 100 c. c. >  
 Solventes

Óxido de itrio.  
 225.85  
 cúbica  
 ligeramente amarillo  
 5.01  
 2410

.00018

ΔHf° Kilocalorías / mol.  
 ΔGf° Kilocalorías / mol.  
 S° Kilocalorías / mol.  
 Cp

Soluble en ácidos  
 y alkali.  
 -455.38  
 -434.19  
 23.60  
 24.50

Susceptibilidad Magnética  
 a 293 °C

10 cgs + 44.4

"... Y cuando al físico le resulta imposible averiguar por su cuenta el significado, acostumbra echar mano de otro físico, que a lo mejor esta tan a oscuras como él. Entonces por tanto, el uno le explicará al otro ( discutiendo ) lo que opina que puede significar la expresión matemática. Con frecuencia la ordenación del pensamiento, tratando de presentar lógicamente las cosas -o refutar al otro-, trae la luz. Robert Oppenheimer llamo a estas pláticas " Explicarse uno al otro lo que se ignora "

Barbara Lovett Cline  
Los Creadores de la Nueva Física.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 1- H. Adachi, K. Wasa, Y. Ichikawa, K. Hirochi and K. Setsune  
SUPERCONDUCTING FILMS IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O AND Tl-Ba--Ca-Cu-O  
WHIT TO ABOVE 100 K.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 352-354.
- 2- AMERICAN LAVA CORPORATION.  
 Bulletin No 576
- 3- ASTM Committee E-20 on temperature Measurement.  
ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS .  
 Preparation of thermocouple measuring junctions.  
 Part 44 Appendix A1 of Method E 207.
- 4- G. Balestrino, S. Barbanera and P. Paroli.  
GROWTH OF SINGLE CRYSTALS OF THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  
 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$   
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p. 585-587.
- 5- Barrio Paredes R. A.  
FORMACION DE IMAGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO.  
 Coleccion Cuadernos del Instituto de Investigaciones en  
 Materiales, Vol 3 Edt. U.N.A.M. p. p. 18-19.
- 6- J.G. Bednorz, K. A. Müller.  
*Z. Phys. B* 64, 189 (1986)
- 7- John E. BLENDILL, Carol A. HANDWERKER, Mark D. VAUDIN and Edwin R.  
 Guiller Jr.  
COMPOSITION CONTROL OF THE MICROSTRUCTURE OF  $Ba_2YCu_3O_{6+x}$   
*Journal of Crystal Growth* 89 (1988) 93-100.
- 8- W. A. Bonner, P.A. Morris, G. W. Hull.  
SUPERCONDUCTING YTTRIUM BARIUM CUPERATE: A CRYSTAL GROWTH STUDY.
- 9- E. Bouteloup, M. Hervieu, B. Mercey, H. Murray, G. Poullain,  
 B. Raveau and T. Rouillon. CHARACTERIZATION OF SUPERCONDUCTING  
THIN FILM GROWTH ON SILICON SUBSTRATES.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 418-422.
- 10- P. R. Broussard and S. A. Wolf  
FILM GROWTH OF HIGH TRANSITION TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 340-345.
- 11- L.I. Buravov, L. Ya. Vinnikov, G. A. Emel'chenko, P. A.  
 Kononovich, V. N. Laukhin, Yu. A. Osip'yan, and I. F.  
 Shchegolev.  
ANISOTROPY OF THE RESISTIVITY OF  $YBaCuO$  SINGLE CRYSTALS.  
*Pis'ma Zh. Eksp. Teor.* Vol 47, No 1, 10 January 1988. p. p. 60-63.
- 12- A. B. Bykov, L. N. Domianets, I. P. Zibrov, G. V. Kanunnikov,  
 O. K. Melnikov and S. H. Stishov.  
CRYSTALLIZATION OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS FROM  
NONSTOICHIOMETRIC MELTS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 302-307.

- 13- J. A. Campa, J. M. Gomez de Salazar, E. Gutierrez Puebla, M. A. Monge, I. Rasines and C. Ruiz Valero.  
CRYSTAL GROWTH OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (KEY, Nd, Gd, Yb)  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 334-339.
- 14- T. F. Ciszek, J. P. Goral, C. D. Evans and H. Katayama-Yoshida.  
CRYSTAL GROWTH AND SUPERCONDUCTING PHASE FORMATION FROM Bi-Ca-Cu-O LIQUIDS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 312-317.
- 15- S. J. Collocott, R. Driver, H. K. Welsh and Andrikidis.  
THE HEAT CAPACITY OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$  IN THE RANGE 0.4 TO 20 K  
EVIDENCE FOR AN INTRINSIC T-TERM  
*Physica C* 152, 1988. p.p. 401-407.
- 16- C.A. Costa, M. Ferretti, C. L. Olcese, M. R. Cimberle, C. Ferdeghini, G. L. Nicchiotti, A. S. Siri and C. Rizzuto.  
SYNTHESIS OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  POLYCRYSTALLINE SUPERCONDUCTORS FROM Ba PEROXIDE; FIRST PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 625-627
- 17- C.A. Costa, M. Ferretti, C. L. Olcese  
SINTERING AND MELTING CHARACTERISTICS OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$   
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 392-396.
- 18- K. Char, R. W. Barton, A. F. Marshall, A. Kapitulnik and S.S. Laderman.  
ANALOGY BETWEEN  $Y_2Ba_4Cu_8O_{16-x}$  AND  $Bi_4Ca_2Sr_4Cu_4O_{16-x}$   
*Physica C* 152, 1988. p.p. 475-478.
- 19- E. Chavira, R. Escudero, D. Rios Jara and L. H. Leon.  
HIGH  $T_c$  SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM.  
*Proc. Latin. American Conf. on High Temperature superconductivity,*  
 Rio de Janeiro, May 5-6, 1988.
- 20- J Chunlin, Cui Chuanmeng, Wang Kuihan, Liu Sulan, Zong Gulyi, Zhang Guofan, Qian Cuenfu, Bian Weiming, Fan Zhanguo and Xue Qian.  
DIRECTED REACTION POROCSS PRODUCING SINGLE-PHASE SUPERCONDUCTING COMPOUND  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+\delta}$   
*Solid State Vol.* 65, No 8, 1988, p.p. 859-862.
- 21- C. N. W. Darlington, D. A. O'Connor and C. A. Hollin.  
PREPARATION OF SUPERCONDUCTING CRYSTALS OF YBCO  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 308-311.
- 22- B. N. Das, L. E. Toth, A. K. Singh, B. Bender, M. Osofsky, C. S. Pande, N. C. Koon and S. Wolf.  
GROWTH OF SINGLE CRYSTALS OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$   
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 588-592.

- 23- D. H. Deleuw, C.A.H.A. Mutsaers, C. Langereis, H. C. A. Smoorenburg, and P. J. Rommers.  
COMPOUNDS AND PHASE COMPATIBILITIES IN THE SYSTEM  $Y_{2-x}O_{8-x} - BaO-CuO$   
AT 950 °C.  
 Physica C 152 p.p. 39-49 1988.
- 24- S. R. Dharwadkar, V. S. Jakkal, J. V. Yakhmi, I. K. Gopalakrishnan and R. H. Iyer.  
X-RAY DIFFRACTION COUPLED THERMOGRAVIMETRIC INVESTIGATIONS OF  
 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .  
 Solid State Communications Vol. 64. 1987 No 12, p.p. 1429-1433.
- 25- D. H. DELEUW, C.A.H.A. MUTSAERS, G.P.J. GEELLEN, H.C.A. SMOORENBURG and C. LANGEREIS.  
COMPOUND AND PHASE COMPATIBILITIES IN THE SYSTEM  
 $Y_{2-x}O_{8-x}-(BaO)-SrO-CuO$  AT 950°C.  
 Physica C 152 p.p.508-512.
- 26- A. S. Edelstein, S. B. Qadri, R. L. Holtz, P. R. Broussard, J. H. Claassen, T. L. Francavilla, D. U. Gubser, P. Lubitz, E. F. Skelton and S. A. Wolf.  
FORMATION OF THE STRUCTURE OF THE SUPERCONDUCTING PHASE OF  
 $La-Sr-Cu-O$  BY DC SPUTTERING.  
 Journal of Crystal Growth 85 (1987) p.p.619-622.
- 26- Engelhard .  
METALLO-ORGANICS.  
 Data Sheet. Hanovia Liquid Gold: Engelhard industries division.
- 27- Youichi ENOMOTO, Toshiaki MURAKAMI, Minoru Suzuki and Kazuyuki MORIWAKI.  
LARGELY ANISOTROPIC SUPERCONDUCTING CRITICAL CURRENTS IN  
EPITAXIALLY GROWN  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  THIN FILMS.  
 Japanese Journal of Applied Physics Vol 26, No 7, July 1987.  
 P.P. L1248-L1250.
- 28- Escudero R.  
SUPERCONDUCTORES CERÁMICOS DE ALTA TEMPERATURA.  
 Colección : " Notas de Física" Vol. 10, No. 3 , 1987 IFUNAM p.p.6-20
- 29- R. Feile, J. Kowalewski and W. Assmus.  
POLARIZED RAMAN SCATTERING ON  $YBa_2Cu_3O_7$  , SINGLE CRYSTAL.  
 Physica C 152 ( 1988 ) 491-494.
- 30- Z. Gabelica, E. G. Derouane, J. P. Vigneron, Ph. Lombin, M. Renter, A. A. Lucas, G. Deconninck, F. Bodartand, G. Demortier.  
OXYGEN STOICHIOMETRY OF  $Y_{1-x}Ba_{1+x}Cu_3O_{7-2x}$  SUPERCONDUCTING PHASE  
FORMED AND STABILIZED UNDER VARIOUS ATMOSPHERES: ATG-DTA-DTA.  
 Solid State Communications, Vol. 64, No 9, 1987 , p.p. 1221-1224.
- 31- Galasso. Francis S .  
STRUCTURE PROPERTIES AND PREPARATION OF PEROVSKITE-TYPE COMPOUNDS.  
 Ed: Pergamon Press 1969, Caps. 1,2, and 10.

- 32- H. C. Galos.  
ON THE SELECTION OF METHODS FOR CRYSTAL GROWTH. THE METHODS.  
 The book *Crystal Growth; A tutorial Approach.* Coleccion:  
 North-Holland Series in Crystal Growth Vol. 2 . p.p. 91-159.
- 33- D. Gazit and R. S. Feigelson.  
GROWTH OF  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$  HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING  
FIBERS BY THE PEDESTAL GROWTH TECHNIQUE.
- 34- D. Gazit and R. S. Feigelson.  
LASER-HEATED PEDESTAL GROWTH OF HIGH  $T_c$  Bi-Sr-Ca-Cu-O  
SUPERCONDUCTING FIBERS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.318-330.
- 35- T. H. Geballe .  
PROPERTIES OF HIGH  $T_c$  SUPERCONDUCTORS.
- 36- T. H. Geballe .  
INTRODUCTION TO THE SPECIAL ISSUE ON HIGH- $T_c$  SUPERCONDUCTORS.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 567-568.
- 37- Gilman.  
THE ART AND SCIENCE OF GROWING CRYSTALS  
 Wiley series on the science and technology of materials
- 38- D.S. Ginley, B. Morosin, R. J. Baughman, E. L. Venturini, J.  
 F. Schirber and J. F. Kwak.  
GROWTH OF CRYSTALS AND EFFECTS OF OXYGEN ANNEALING IN THE  
 $\text{Bi-Ca-Sr-Cu-O}$  AND  $\text{Tl-Ca-Ba-Cu-O}$  SUPERCONDUCTOR SYSTEMS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.456-462.
- 39- G. González, D. Ríos Jara and R. Escudero.  
ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS  
SUPERCONDUCTORES  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-8}$ . POR DIFRACCIÓN DE POLVOS.  
 Presentado en el VII Congreso Nacional de Física de Superficies  
 e Interfases. Morelia Mich. 23-25 sep 1987.
- 40- G. González, D. Ríos Jara, L. Baños, T. Akachi and R. Escudero.  
ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS  
SUPERCONDUCTORES  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-8}$ .  
 Presentado en el II Simposio Nacional de Estado Solido en  
 Cuernavaca Mor. 5-8 oct 1987.
- 41- G. González, D. Ríos Jara, T. Akachi , R. Barrios, L. Baños and R.  
 Escudero.  
X-RAY STUDY OF SUPERCONDUCTING  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{9-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  COMPOUNDS.  
 Presentado en el Fall. Meeting MRS 1987 Boston Mass. Nov.30-Dec.5
- 42- G. González.  
SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL COMPUESTO DE  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-8}$ . CON IMPUREZAS  
DE Fe.  
 TESIS DE LICENCIATURA.

- 43- P. A. J. De GROOT, G. P. RAPSON, B. D. RAINFORD, H. T. WELLER, J. R. GRASMEDER and P. C. LANCHESTER.  
OBSERVATION OF SPIN GLASS BEHAVIOUR IN  $Y (Ba_{1-x} La_x)_{2-y} Cu O_{7-z}$ .  
*Physica C* 152, 1988. p. p. 483-485.
- 44- H. C. Guota  
EFFECT STRUCTURAL CHANGES FOR THE PHONONS IN HIGH-Tc  $YBa_2 Cu O_{7-y}$ .  
*Physica C* 152 ( 1988 ) 456-460
- 45- I. Halasz, V. Fulop, I. Kirschner and T. Porjesz.  
THERMOANALYTICAL AND X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATIONS OF  $Ba Cu O$  FOR PREPARATION OF Y-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTORS  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 444-449.
- 46- Han Zheng-he, K. Tsushima, N. Karpe, H. Hedelius, K. Jacobson and K. V. Rao.  
PREPARATION AND ELECTRON PROPERTIES OF REACTIVE MAGNETRON SPUTTER-DEPOSITED  $Bi-Ca-Sr-Cu-O$  THIN FILM HIGH Tc SUPERCONDUCTORS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 303-307.
- 47- J. Hauck, K. Bickmann, B. Bischof, S. Ipta and E. M. Würtz.  
UNUSUAL PROPERTIES OF INTERSTITIAL COPPER OXIDES.  
*Physica C* 152, 1988. p. p. 461-467.
- 48- S. Hayashi, T. Ohno, T. Inoue and H. Komatsu.  
GROWTH OF  $ErBa_2 Cu O_{7-6}$  SINGLE CRYSTALS FROM HIGH TEMPERATURE SOLUTION.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 331-333.
- 49- Shigeyuki HAYASHI, Hiroshi KOMATSU, Tetsuo INQUE, Takashi ONO, Koh SASAKI, Yoji KOIKE and Tetsuo FUKAISE.  
GROWTH OF  $YBa_2 Cu_{3-6} O_{7-6}$  SINGLE CRYSTALS FROM THE HIGH TEMPERATURE SOLUTION.  
*Japanese Journal of Applied Physics* Vol 26, No 7 , July 1987 , P. P. L1197-L1198.
- 50- R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. A. Finger, C. G. Hadjilacos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold and C. W. Chu.  
SUPERCONDUCTIVITY IN THE HIGH-Tc  $Bi-Ca-SrCu-O$  SYSTEM : PHASE IDENTIFICATION.  
*Physical Review Letters* , Vol. 60 Numer. 12, 21 march 1988, p. p 1174-1177.
- 51- R. L. Henry, H. Lessoff, E. H. Swiggard and S. B. Qadri.  
THIN FILM GROWTH OF  $Y_2 Ba_2 Cu O_{7-x}$  FROM NITRATE SOLUTIONS.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p 615-618.
- 52- Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda and T. Murakami.  
SINGLE CRYSTAL GROWTH OF  $(La_{1-x} A_x)_{2-y} Cu O$  (A = Ba OR Sr) AND  $Ba Y_1 Cu O_{7-y}$ .  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p 581-584.

- 53- M. Hikita, T. Iwata, T. Tajima and A. Katsui.  
GROWTH OF SUPERCONDUCTING SINGLE-CRYSTAL  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$   
COMPOUNDS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 282-286.
- 54- Makoto HIKITA, Yokimichi TAJIMA, Hironori KATSUL, Yoshikazu  
 HIDAKA Tsunekazu IWATA and Shigeyuki TSURUHI.  
ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-Tc SUPERCONDUCTING SINGLE-CRYSTAL  
 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .
- 55- S. Hirano and S. Takahashi.  
NaOH SOLUTION HYDROTHERMAL GROWTH AND SUPERCONDUCTING  
PROPERTIES OF  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{x-9}$  SINGLE CRYSTALS.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p. 602-606.
- 56- J. L. Hodeau, C. Chailout, J. J. Capponi and M. Marezio.  
TWINNING IN  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  SINGLE CRYSTALS.  
*Solid State Communications* Vol. 64, No. 11, 1987 p. p. 1349-1352.
- 57- F. Holtzberg.  
GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CRYSTALS OF THE HIGH TEMPERATURE  
SUPERCONDUCTOR.  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ .
- 58- Holloway P.H.  
SURFACE ANALYSIS OF SOLIDS.  
*Centro de Investigacion y Estudios Avanzados del I.P.N.* 1985  
 p. p. 236-237.
- 59- H. Hong, J. Kwo and J-J Yeh.  
HIGH CRITICAL CURRENT SUPERCONDUCTING  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  FILMS BY  
SPUTTERING.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 382-385
- 60- Y.K.Huang, K. Kadowaki, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Bakker, A.A.  
 Henousky, J.J.M. Franse, G.F. Bachtin, H.J.H. Heijligers, H.  
 Barten, J. Van Der Berg, R.A. Zacher and H. W. Zandberger.  
INVESTIGATIONS ON THE PHASE FORMATIONS, PROPERTIES AND SINGLE  
CRYSTAL GROWTH IN THE HIGH-Tc SUPERCONDUCTING  $\text{Ca-Sr-Bi-Cu-O}$   
SYSTEM.  
 (Submitted to *Journal of Crystal Growth Special Issue for the*  
*High-Tc Superconductors*).
- 61- T. W. Huang, N. C. Wu, Y. H. Chou, W. T. Lin, T. C. Wu, T. S.  
 Chin, P. T. Wu, H. H. Yen and Y. C. Chen.  
THE FORMATION OF SUPERCONDUCTING  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  THROUGH SOLID  
STATE REACTION  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 402-409
- 62- J. Hunder, H. Ohlsen and L. Stoll.  
MASS-SPECTROMETER CONTROLLED COEVAPORATION OF Y-Ba-Cu-O THIN  
FILMS ON ALUMINA SUBSTRATES.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 368-372.

- 53- M. Hikita, T. Iwata, T. Tajima and A. Katsui.  
GROWTH OF SUPERCONDUCTING SINGLE-CRYSTAL  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$   
COMPOUNDS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.282-286.
- 54- Makoto HIKITA, Yokimichi TAJIMA, Hkinori KATSUL, Yoshikazu  
HIDAKA Tsunekazu IWATA and Shigeyuki TSURUMI.  
ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-Tc SUPERCONDUCTING SINGLE-CRYSTAL  
 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .
- 55- S. Hirano and S. Takahashi.  
NaOH SOLUTION HYDROTHERMAL GROWTH AND SUPERCONDUCTING  
PROPERTIES OF  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$  SINGLE CRYSTALS.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p.602-606.
- 56- J. L. Hodeau, C. Chaillout, J. J. Capponi and H. Marezio.  
TWINNING IN  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  SINGLE CRYSTALS.  
*Solid State Communications* Vol. 64, No. 11, 1987 p.p.1349-1352.
- 57- F.Holtzberg.  
GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CRYSTALS OF THE HIGH TEMPERATURE  
SUPERCONDUCTOR.  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
- 58- Holloway P.H.  
SURFACE ANALYSIS OF SOLIDS.  
*Centro de Investigacion y Estudios Avanzados del I.P.N.* 1986  
p.p.236-237.
- 59- M. Hong, J. Kwo and J-J Yeh.  
HIGH CRITICAL CURRENT SUPERCONDUCTING Bi-Sr-Ca-Cu-O FILMS BY  
SPUTTERING.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.382-385
- 60- Y.K.Huang, K. Kadowaki, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Bakker, A.A.  
Menousky, J.J.M. Franse, G.F. Bastin, H.J.M. Heijligers, H.  
Barten, J.Van Der Berg, R.A. Zacher and H. W. Zandberger.  
INVESTIGATIONS ON THE PHASE FORMATIONS, PROPERTIES AND SINGLE  
CRYSTAL GROWTH IN THE HIGH-Tc SUPERCONDUCTING  $\text{Ca-Sr-Bi-Cu-O}$   
SYSTEM.  
(Submitted to *Journal of Crystal Growth Special Issue for the High-Tc Superconductors*).
- 61- T. W. Huang, N. C. Wu, Y. H. Chou, W. T. Lin, T. C. Wu, T. S.  
Chin, P. T. Wu, H. H. Yen and Y. C. Chen.  
THE FORMATION OF SUPERCONDUCTING  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  THROUGH  
STATE REACTION  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p.402-409
- 62- J. Hunder, H. Ohlsen and L. Stoll.  
MASS-SPECTROMETER CONTROLLED COEVAPORATION OF Y-Ba-Cu-O THIN  
FILMS ON ALUMINA SUBSTRATES.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p.368-372.

- 63- Hunle D. T. J.  
CURRENT GROWTH TECHNIQUES.  
 The book *Crystal Growth; A tutorial Approach.* Colección:  
 North-Holland Series in Crystal Growth Vol. 2 . p.p. 91-139.
- 64- T. Inoue, S. Hayashi, H. Shimizu and H. Komatsu  
GROWTH CONDITIONS AND TWIN FORMATION IN  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  CRYSTALS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.287-289.
- 65- T. Itoh, M. Uzawa and H. Uchikawa.  
FORMATION OF POLYCRYSTALLINE  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb AND Lu)  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.397-401.
- 66- T. Itoh, M. Uzawa and H. Uchikawa.  
CHEMICAL ANALYSES OF A SUPERCONDUCTING Bi-Sr-Ca-Cu-O CERAMIC BY ELECTRON PROBE X-RAY MICROANALYZER.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.430-433.
- 67- T. Itoh and H. Uchikawa  
PREPARATION AND MICROPROBE ANALYSIS OF TL-Ba-Ca-Cu-O SUPERCONDUCTORS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.414-419.
- 68- Tsunekazu IWATA, Makoto HIKITA, Yukimichi TAJIMA and Shigeyuki TSURUMI.  
STUDY OF CRYSTAL STRUCTURE OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  $\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  COMPOUND.  
 (To be submitted *Journal Crystal Growth*).
- 69- Tsunekazu IWATA, Makoto HIKITA, Yukimichi TAJIMA and Shigeyuki TSURUMI.  
STUDY OF CRYSTAL STRUCTURE OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  $\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p.651-664.
- 70- Tsunekazu IWATA, Yukimichi TAJIMA , Makoto HIKITA.  
CRYSTAL GROWTH OF Ba-Nd-Cu-O COMPOUNDS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.274-277.
- 71- Toshiaki IWAZUMI, Ryozo YOSHIZAKI, Hideaki SAWADA, Hiromoto UWE, Tunesaro SAKUDO and Etsuyuki MATSUURA.  
PREPARATION AND PROPERTY OF  $\text{La}_{4.05}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  SINGLE CRYSTAL.  
*Japanese Journal of Applied Physics* Vol 26, No 4, April 1987, P.P. L386-L387.
- 72- Yasuhiro IYE, Tsuyoshi TAMEGAI, Hiroyuki TAKEYA and Humihiko TAKEI.  
A SIMPLE METHOD FOR ATTACHING ELECTRICAL LEADS TO SMALL SAMPLES OF HIGH-Tc OXIDES.  
*Japanese Journal of Applied Physics* Vol 27, No 4, April 1988 , P.P. L658-L660.

- 72- Yasuhiro IYE, Tsuyoshi TAMEGAI, Hiroyuki TAKEYA and Humihiko TAKEI.  
THE ANISOTROPIC UPPER CRITICAL FIELD OF SINGLE CRYSTAL  
 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$   
 Japanese Journal of Applied Physics Vol 26, No 6, June 1987,  
 P. P. L1057-11059.
- 74- S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. Van Dover, H. E. Davis, G. W. Kammlott and R. A. Fastnacht.  
MELT-TEXTURED GROWTH OF POLY CRYSTALLINE  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  WITH HIGH  
TRANSPORT Jc AT 77 K.  
 Physical Review B. Volume 37 Number 13, 1 may 1988, p. p. 7850-7853.
- 75- A. Junod, A. Bezinge, D. Eckert, T. Graf and J. Müller.  
SPECIFIC HEAT, MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND SUPERCONDUCTIVITY OF  
 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  DOPED WITH IRON.  
 Physica C 152, 1988. p. p. 495-504.
- 76- D. L. Kaiser, F. Holtzberg, B. A. Scott and T. R. McGuire.  
GROWTH OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  SINGLE CRYSTALS.  
 Submitted to Appl. Phys. Lett. (Master Copy).
- 77- D. L. Kaiser, F. Holtzberg, H. F. Chisholm and T. K. Worthington  
GROWTH AND MICROSTRUCTURE OF SUPERCONDUCTING  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$   
SINGLE CRYSTALS.  
 Journal of Crystal Growth 85 (1987) p. p. 593-598
- 78- Hiroshi KATAYAMA-YOSHIDA, Yutaka OKABE, Takashi TAKAHASHI, Taizo SASAKI, Tsuguyoshi HIROOKA, Takashi SUZUKI, Ted CISZEK and Satyen K. DEB.  
GROWTH OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  SINGLE CRYSTALS.  
 Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 26- No. 12 December 1987  
 p. p. L2007- L2009.
- 79- Akinori KATSUI, Yoshikazu HIDAKA and Hideaki OHTSUKA.  
SINGLE CRYSTAL GROWTH OF  $Ba_2NdCu_3O_{7-\delta}$  FROM  $BaCO_3-Nd_2O_3-CuO$   
SOLUTION.  
 Japanese Journal of Applied Physics Vol 26, No 9, September, 1987, P. P. L1521-L1523.
- 80- Akinori KATSUI and Hideaki OHTSUKA.  
SOLUTION GROWTH OF Bi-Sr-Ca-Cu-O COMPOUNDS USING ALKALI  
CHLORIDES.  
 Journal of Crystal Growth 91 (1988) p. p. 261-263.
- 81- A. M. P. Kentgens, A. H. Carim and B. Dam.  
TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OF THIN  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  FILMS ON  
(001)  $SrTiO_3$  PREPARED BY DC TRIODE SPUTTERING.  
 Journal of Crystal Growth 91 (1988) p. p. 355-362.
- 82- Kenward Michael.  
BISMUTH REVEALS THE PLANE TRUTH ABOUT SUPERCONDUCTORS.  
 New Science 10 march 1988.

- 83- K. L. Keester, R. M. Housley and D. B. Marshall.  
GROWTH AND CHARACTERIZATION OF LARGE  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  SINGLE CRYSTALS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p.295-301.
- 84- K. Kitazawa, S Yaegashi, K. Kishio, T. Hsegawa, N. Kanazawa, K. Park and K. Fueki.  
SOLID STATE REACTION MECHANISM TO FORM A 110 K SUPERCONDUCTING PHASE IN Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM.  
*Amer. Ceram. Soc. 90 th Annual Meeting, Cincinnati, Ohio, may 1-5, 1988. To be published in Adv. Ceram. Mater, as a special issue "Sintering of Advanced Ceramics".*
- 85- H. Kløe, W. Brand and J. W. C. de Vries.  
SUPERCONDUCTING FILMS IN THE Y-Ba-Cu-O SYSTEM MADE BY THERMAL DECOMPOSITION OF METAL CARBOXYLATES.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p.346-351.
- 86- T. Konaka, I. Sankawa, H. SSato and N. HIKITA  
NEW PROCEDURE FOR SINGLE CRYSTAL GROWTH OF  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$   
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p.278-281.
- 87- Kozo Osamura and Wei Zhang.  
CRYSTAL STRUCTURE OF TERNARY  $Ba_yYCu_4O_{16-\delta}$  PHASE.  
*Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 26- No.12 December ,1987 p. p. L2094-L2096.*
- 88- Kunihiko Hayashi, Keizo Murata, Kuzuhiro Takahashi, Madoka Madoka Tokumoto, Hideo Ihara, Masayuki Hirabayashi, Norio Terada, Naoki Terada, Naoki Koshizuka and Yoichi Kimura.  
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  $Ba-Y-Cu-O$  SINGLE CRYSTALS.  
*Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 26- No.7 July ,1987 p. p. L1240-L1243.*
- 89- K. Kuwahara, S. Yaegashi, K. Kishio, T. Hasegawa and K. Kitazawa.  
MICROSTRUCTURAL PHASE ANALYSIS OF Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM WITH  $T_c(p=0) \approx 100$  K PREPARED BY LOW TEMPERATURE HEAT TREATMENT.  
*Proc. Latin. American Conf. on High Temperature superconductivity, Rio de Janeiro, May 5-6 , 1988.*
- 90- J. Kwo, H. Hong, R. M. Fleming, T. C. Hsieh, S. H. Liou and B. A. Davidson.  
SINGLE CRYSTAL SUPERCONDUCTING  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  OXIDE FILMS BY MOLECULAR BEAM EPITAXY.  
*Conference Proceeding " Novel Mechanisms of Superconductivity" June 22-26, 1987 Berkeley, C. A..*
- 91- R. A. Laudise and L. F. Schneemeyer.  
INTRODUCTION TO THE SECOND SPECIAL ISSUE OF THE JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH ON HIGH- $T_c$  SUPERCONDUCTORS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p.253-254.

- 02- R. A. Laudise, L. F. Schneemeyer and R. L. Barnes.  
CRYSTAL GROWTH OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS PROBLEMS, SUCCESSES, OPPORTUNITIES.  
*Journal of Crystal Growth* 65 (1987) p. p. 509-576.
- 93- O. Laborde, P. Nonceau, M. Potel, P. Gougeon, P. Padiou, J. C. Levet and Hoel.  
ANISOTROPY IN THE SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF RE Ba<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7</sub>.  
 Presentado en Interlaken ( Switzerland ) Feb. 29- Mar 4 of 1988.  
 Conference de High temperature superconductors materials and mechanisms of superconductivity. Proceedings to appear in *Physica C*.
- 94- A. F. J. Levi, J. H. Vandenberg C. E. Rice, A. P. Ramirez, K. W. Baldwin, M. Anzlowar, A. E. White and K. Short.  
EPITAXIAL ORDER AND RESISTIVITY OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS GROWN ON SrTiO<sub>3</sub>.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 386-391.
- 95- J. Z. Liu, G. W. Crabtree, A. Umezawa and Li Zongquan.  
SUPERCONDUCTIVITY AND STRUCTURE OF SINGLE CRYSTAL Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.  
*Physics Letters A* Volume 121, Number 6, 4 may 1987. p. p. 305-306.
- 96- J. Z. Liu, G. W. Crabtree, L.E. Rohn, Urs Geiser, D. A. Young, W. and K. Kuok.  
CRYSTAL GROWTH AND SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Ca-Sr-Cu-O SYSTEM.  
*Physics Letters A*, Vol. 127, Number 8, 9, 14 march 1988, p. p. 444-446.
- 97- J. Z. Liu, G. W. Crabtree, L.E. Rohn, Urs Geiser, D. A. Young, W. K. Kuok, P. M. Baldo, Jack. H. Williams and D. J. Lam.  
CRYSTAL GROWTH AND SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Ca-Sr-Cu-O SYSTEM.  
 Accepted 11 february 1988 *Physics Letters*.
- 98- P.P. Lottici, G. Antonioli and F. Licci.  
TEMPERATURE DEPENDENCE OF EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE IN THE HIGH-T<sub>c</sub> SUPERCONDUCTING SYSTEM Bi-Ca-Sr-Cu-O.  
*Physica C* 152 p. p. 468-474.
- 99- Zhenhong MAI, Liqun CHEN, Xi CHU, Daoyang DAI, Yongming NI, Yuzhen HUANG, Zhili XIAO, Feiwen GE, and Zhongxian ZHAO.  
THE MICROREGION COMPOSITIONAL VARIATION IN Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> MATERIAL.  
*Physics Letters A*, Volume 127. number 5, 29 February 1988, p. p. 297-299.
- 100- I. N. Makarenko, D. V. Nikiforov, A. B. Bykov, O. K. Mel'nikov, and S. M. Stishov.  
ANISOTROPY OF THE ELECTRICAL RESISTANCE OF SINGLE CRYSTALS OF THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8-x</sub>.  
*Pis'ma Zh. Eksp. Teor.* Vol 47, No 1, 10 January 1988. p. p. 63-67.

- 101- F. Manghi, G. Polla, P. K. de Perazzo and Nieves.  
SINGLE CRYSTAL GROWTH OF La/Sr/Cu/O OXIDES BY FLUX GROWTH METHOD.  
 Proc. Latin American Conf. on High Temperature superconductivity,  
 Rio de Janeiro, May 5-8, 1988.
- 102- D. N. Matthews, T. Puzzer, A. Bailey, N. Mondinos, G. Alvarez, G. J. Russell and K. N. R. Taylor.  
SURFACE TEXTURING OF BULK  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  SAMPLES.  
 Journal of Crystal Growth 91 (1988) p. p. 410-413.
- 103- R. W. McCallum, M. A. Noack, J. D. Verhoeven, E. D. Gibson and H. C. Ku.  
INCONGRUENT MELTING OF THE HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ .  
 (To be presented at Lt18-). The XVIII International Conference on Low Temperature Physics. Kyoto, Japan August 20-26 1987.
- 104- R. W. McCallum, R. N. Shelton, M. A. Noack, J. D. Verhoeven, C. A. Swenson, M. A. Damento, K. A. Gschneidner, Jr. E. D. Gibson, and A. R. Moodenbaugh.  
MICROSTRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY IN HIGH  $T_c$  MATERIALS.
- 105- H. J. V. Henken and A. A. Menousky.  
THE CRYSTAL GROWTH OF  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  (RE=Y AND Er) HIGH- $T_c$  SUPERCONDUCTING COMPOUNDS.  
 Journal of Crystal Growth 91 (1988) p. p. 264-267.
- 106- R. Moret, J. P. Pouget and G. Collin.  
SINGLE CRYSTAL X-RAY STUDY AND PHASE DIAGRAM OF THE TETRAGONAL-ORTHORHOMBIC TRANSITION IN THE HIGH  $T_c$  SUPERCONDUCTOR  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ .  
 Submitted Europhysics Letters 31/3.
- 107- B. Morosin, D. S. Ginley, P. F. Hlava, M. J. Carr, R. J. Baughman, J. E. Schirber, E.L. Venturini and J. F. Kwak.  
STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL CHARACTERIZATION OF POLYCRYSTALS AND SINGLE CRYSTALS IN THE Bi- AND Tl-SUPERCONDUCTOR SYSTEMS: CRYSTAL STRUCTURE OF Tl  $CaBa_2Cu_2O_7$ .  
 Physica C 152, 1988. p. p. 413-423.
- 108- Müller Alex K. and Bednorz Georg J.  
THE DISCOVERY OF A CLASS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS.  
 Science Vol. 237, sep. 4 1987 p. p. 1133-1139.
- 109- Keizo MURATA, Kunihiro HAYASHI, Yoshiaki HONDA, Madoka TOKUMOTO, Hideo IHARA, Masayuki HIRABAYASHI, Norio TERADA and Yoichi KIMURA.  
TEMPERATURE DEPENDENCE OF RESISTIVITY AND ITS ANISOTROPY OF Ba-Y-Cu-O SINGLE CRYSTALS.  
 Japanese Journal of Applied Physics Vol 26, no 12, December, 1987, P.P. L1941-L1943.

- 110- S. Nakahara, G. J. Fisanick, H. F. Yan, R. B. Van Dover, T. Boone and R. Moore.  
ON THE DEFECT STRUCTURE OF GRAIN BOUNDARIES IN  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$   
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 639-651
- 111- K. Nassau and A. E. Miller.  
STRONTIUM TITANATE: AND INDEX TO THE LITERATURE ON PROPERTIES AND THE GROWTH OF SINGLE CRYSTALS  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 373-381.
- 112- M. Neuviva, E. Pollert, L. Matejkova and A. Triska,  
ON THE DETERMINATION OF THE  $CuO-BaCuO_2$  AND  $CuO-YCuO_{2.5}$  BINARY PHASE DIAGRAMS.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 434-438.
- 113- S. S. P. Parkin, E. M. Engler, V. Y. Lee and R. B. Beyers.  
DEPENDENCE OF MAGNETIC PROPERTIES OF PALLETS OF NOMINAL COMPOSITION  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ON PROCESSING CONDITIONS.  
*Physical Review B*, Vol. 37, Number 1, 1 January 1988, p.p. 131-136.
- 114- A. C. Pastor and R. C. Pastor.  
THE PROBLEM OF NONSTOICHIOMETRY IN THE CHEMICAL PREPARATION OF HIGH- $T_c$  SUPERCONDUCTING CERAMICS.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 652-655.
- 115- P. J. Picone, H. P. Jenssen and D. R. Gabbe.  
TOP SEEDED SOLUTION GROWTH OF  $La_3CuO_4$ .  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 576-580.
- 116- P. J. Picone, H. P. Jenssen and D. R. Gabbe.  
PHASE DIAGRAM AND SINGLE CRYSTAL GROWTH OF PURE AND Sr DOPED  $La_2CuO_4$ .  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 463-468.
- 117- Ray. R.  
ROLE OF MATERIALS PROPERTIES IN SELECTING THE BEST METHOD.  
*The book Crystal Growth; A tutorial Approach.* Coleccion: North-Holland Series in Crystal Growth Vol. 2 .p.p. 67-90.
- 118- H. G. Riveros, E. Cabrera, Gamietea and F. Rosenberger.  
COMPUTATIONAL DESIGN OF A HIGH EFFICIENCY MELTING FURNACE.  
*Jornal of Crystal Growth* Vol 53 1981 p.p. 475-482.
- 119- D. Rytz, K.W. Kirby, R. N. Schwartz, B. A. Wechsler and C. C. Nelson  
TOP-SEEDED SOLUTION GROWTH OF  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  SINGLE CRYSTALS.
- 120- D. Rytz, K. W. Kirby, R. N. Schwartz.  
TOP-SEEDED SOLUTION GROWTH OF  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  SINGLE CRYSTALS.  
 Presentado en Interlaken (Switzerland) Feb. 29- Mar 4 of 1988.  
 Conference de High temperature superconductors materials and mechanisms of superconductivity.

- 121- H. J. Scheel and F. Licci.  
CRYSTAL GROWTH OF  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$   
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 607-614.
- 122- L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, R. B. Van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava and D. W. Murphy.  
SUPERCONDUCTIVITY IN  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : SINGLE CRYSTALS.  
*Nature* Vol. 328 13 August 1987, p.p. 601-603.
- 123- L. F. Schneemeyer, R. B. Van Dover, S. H. Glarum, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, B. Batlogg, T. Siegrist, J. H. Marshall, J. V. Waszczak and L. W. Rupp.  
GROWTH OF SUPERCONDUCTING SINGLE CRYSTALS IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM FROM ALKALI CHLORIDE FLUXES.  
*Letters Nature*, Vol 332, 31 march 1988, p.p. 422-424.
- 124- Schönherr Erich.  
THE GROWTH OF LARGE CRYSTALS FROM THE VAPOR PHASE.  
*The Book: Crystals Growth, Properties and Applications. Vol 2*  
 Edit. Springer-Verlag 1980 p.p. 53-114.
- 125- R. N. Shelton, R. W. McCallum, M.A. Damento, Jr K. A. Gschneidner, H. C. Ku, H. D. Yang, J. W. Lynn, W. H. Li and Q. Li.  
EFFECTS OF CRYSTAL ANISOTROPY ON MAGNETIZATION AND MAGNETIC ORDER IN SUPERCONDUCTING  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$   
 (To be presented at ya mada conference XVIII on Superconductivity in Highly Correlated Fermion Systems).
- 126- R. N. Shelton, R. W. McCallum, M.A. Damento and Jr K. A. Gschneidner.  
ANISOTROPIC MAGNETIZATION IN SINGLE CRYSTAL  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   
 (Presented at the Beijing International Topical Meeting on High-Tc. Superconductivity to be published in *Int. J. of Mod. Phys.*)
- 127- T. Shishido, T. Fukuda, N. Toyota, K. Ueki and T. Sasaki.  
CRYSTAL GROWTH OF A NEW ORTHORHOMBIC  $ErBa(Cu,Pt)O_4$  MATERIAL: CRYSTAL CHEMISTRY AND CHARACTERIZATION.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p.p. 599-601.
- 128- M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry and A. W. Sleight.  
CRYSTAL STRUCTURE OF THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$   
*Letters to nature* Vol. 332, 31 march 1988, p.p. 420-422.
- 129- M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight.  
A NEW HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_{8+y}$   
*Science* Vol 229, 26 february 1988.

- 130- S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, D. W. Murphy, S. Miraglia, A. Santoro and F. Beech.  
SUPERCONDUCTIVITY IN LANTHANUM BARIUM CUPRATE PEROVSKITES.  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p. 632-638.
- 131- H. Stubicar, M. Zerjav, N. Stubicar, M. Prester and N. Brnicevic.  
MICROSTRUCTURAL AND MICROHARDNESS STUDY OF THE  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  HIGH TEMPERATURE CERAMIC SUPERCONDUCTING SYSTEM.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 423-429.
- 132- Minoru SUZUKI, Youichi ENOMOTO, Kazuyuki MORIWAKI and Toshiaki MURAKAMI.  
ANISOTROPIC PROPERTIES OF SUPERCONDUCTING  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  SINGLE-CRYSTAL THIN FILMS.  
*Japanese Journal of Applied Physics* Vol 26, no 11, April 1987, P. P. L1921-L1924.
- 133- Minoru SUZUKI, Hgaku ODA, Youichi ENOMOTO, Toshiaki MURAKAMI.  
ANISOTROPIC OPTICAL PROPERTIES OF  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  SINGLE CRYSTAL THIN FILMS.  
*Japanese Journal of Applied Physics* Vol 26, no 12, December 1987, p p L2052-L2054.
- 134- Y. Tajima, H. Hikita, A. Katsui, Y. Hidaka, T. Iwata and S. Tsurumi.  
HIGH  $T_c$  SUPERCONDUCTING SINGLE CRYSTAL  $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .  
*Journal of Crystal Growth* 85 (1987) p. p. 665-668.
- 135- T. Takabatake, M. Ishikawa, Y. Nakazawa and K. Koga.  
SUPERCONDUCTING AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE OXYGEN-VACANCY ORDERED ORTHO-II PHASE OF  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$   
*Physica C* 152, 1988. p. p. 424-430.
- 136- Huminhiko TAKEI, Hiroyuki TAKEYA, Yasuhiro IYE, Tsuyoshi TAMEGAI and Fumiko SAKAI.  
GROWTH OF  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$  SINGLE CRYSTALS WITH SUPERCONDUCTING TRANSITION ABOVE 90 K.  
*Japanese Journal of Applied Physics* Vol 26, No. 9, September, 1987, P. P. L1425-L1427.
- 137- L. Trouilleux, G. Dhalenne, A. Revcolevschi and P. Monod.  
GROWTH AND ANISOTROPIC MAGNETIC BEHAVIOUR OF ALIGNED EUTECTIC-TYPE STRUCTURES IN THE SYSTEM  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  COPPER OXIDE.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p. p. 268-273.
- 138- K. N. R. Taylor, P. S. Cook, T. Puzzer, D. N. Matthews, G. J. Russell and P. Goodman.  
SURFACE MORPHOLOGY OF FLUX-GROWN SINGLE CRYSTALS OF  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ .  
*Journal of Crystal Growth*, 88 (1988) p. p. 541-546.

- 139- K. N. R. Taylor, P. S. Cook, T. Puzzer, D. N. Matthews, G. J. Russell and P. Goodman  
SOME UNUSUAL GROWTH HABITS OF SINGLE CRYSTAL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$   
 Presentado en Interlaken (Switzerland) Feb. 29- Mar 4 of 1988.  
 Conference de High temperature superconductors materials and mechanisms of superconductivity. Proceedings to appear in Physica C.
- 140- K. N. R. Taylor, G. J. Russell, B. Hunter, D. N. Matthews, A. Bailey and J. Dunlop.  
A COMPARATIVE STUDY OF THE  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  AND  $Y_2BaCu_3O_y$  SUPERCONDUCTORS: STRUCTURAL, ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES.  
 Journal of Crystal Growth 85 (1987) p. p. 656-660.
- 141- K. N. R. Taylor, D. N. Matthews, and G. J. Russell .  
SUPERCONDUCTIVITY AT 103 K IN SULPHUR-SUBSTITUTED  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ .  
 Journal of Crystal Growth 85 (1987) p. p. 628-631.
- 142- J. L. Tholence, H. Noel, J. C. Levet, H. Polet, P. Gougeon, G. Chouteau and M. Guillot.  
MAGNETIZATION JUMPS AND CRITICAL CURRENTS IN  $MoBa_2Cu_3O_7$  SINGLE CRYSTALS, UP TO T.  
 Presentado en Interlaken (Switzerland) Feb. 29- Mar 4 of 1988.  
 Conference de High temperature superconductors materials and mechanisms of superconductivity.
- 143- K. Tompa, I. Bakonyi, P. Banki, I. Furo, S. Pekker, J. Vandlik, G. Oszlanyi and L. Mihalý.  
<sup>205</sup>Tl NMR SPIN ECHO INVESTIGATIONS IN MULTI PHASE Tl-Ba-Ca-Cu OXIDE SUPERCONDUCTORS.  
 Physica C 152 p. p. 486-490.
- 144- S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and Holtzberg.  
MEASUREMENT OF ANISOTROPIC RESISTIVITY AND HALL CONSTANT FOR SINGLE  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$   
 Physical Review Letters Volume 59, Number 15, 12 october 1987, p. p. 1769-1771.
- 145- A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, H. W. Weber, W. K. Kwok, L. H. Nunez, T. J. Moran, C. H. Sowers and H. Claus.  
ENHANCED CRITICAL MAGNETIZATION CURRENTS DUE TO FAST NEUTRON IRRADIATION IN SINGLE CRYSTAL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$   
 (Pre Prim).
- 146- A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, T. J. Moran, S. K. Malik, H. Nunez, W. L. Kwok, C. H. Sowers.  
ANISOTROPY OF THE LOWER CRITICAL FIELD MAGNETIC PENETRATION DEPTH AND EQUILIBRIUM SHIELDING CURRENT IN SINGLE CRYSTALL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$

- 147- R. A. Vaile, S. Bosi, T. Puzzer, A. Bailey, J. Cochran, N. Mondinos, K. Sealey, G. J. Russell, D. N. Matthews, M. Aristides and K. N. R. Taylor.  
SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Sr-Ca-Cu OXIDE COMPOSITIONAL DIAGRAM.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 450-455.
- 148- F. F. Y. Wang.  
MATERIALS PROCESSING THEORY AND PRACTICES.  
*Silicon Processing for photovoltaics -1.*  
 Edt. North Holland.
- 149- B. H. Wanklyn and B. j. Garrad.  
CONTROL OF SPONTANEOUS NUCLEATION IN FLUX GROWTH.  
*Nat. Res. Bull* Vol 17. p.p. 903-910 , 1982.
- 150- J. Wijngaarden, K. Heeck, R. Griessen, A. A. Menovsky and M. J. V. Henken.  
CRITICAL FIELD OF SINGLE CRYSTALLINE  $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ .  
*Physica C* 152 ( 1988 ) 523-528.
- 151- J. Wojcik, M. Rosochowska, H. Niculescu and A. Pajaczowska.  
CRYSTAL GROWTH AND THERMAL ANALYSIS OF  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$ .  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.255-260
- 152- T. K. Worthington, W. J. Gallagher, T. R. Dinger and R. L. Sandstrom.  
ANISOTROPY IN SINGLE-CRYSTAL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-6}$ .  
 Master File Copy. Proceeding " Novel Mechanisms of Superconductivity" June 22-26, 1988 Berkeley, C. A..
- 153- T K. Worthington, W. J. Gallagher and T. R. Dinger  
ANISOTROPIC NATURE OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY IN SINGLE-CRYSTAL  $Y_2BaCu_3O_{7-x}$ .  
*Physical Review Letters* Vol 29 Number 10,7 september 1987 p.p. 1160-1163.
- 154- N. Yang, J. H. Kung and P. T. Wu.  
HIGH  $T_c$  SUPERCONDUCTIVITY AND MICROSTRUCTURAL CONTROL OF Y-Ba-Cu-O BY COPPER STOICHIOMETRY.  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p. 439-443.
- 155- A. R. Yavari and P. Lojay.  
HIGH  $T_c$  SUPERCONDUCTIVITY IN RAPIDLY SOLIDIFIED  $BiCaSrCuO$ .  
*Journal of Crystal Growth* 91 (1988) p.p.290-294.
- 156- R. Yoshizaki, Y. Saito , Y. Abe, H. Ikeda.  
SUPERCONDUCTING AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $Bi_{1-x}Sr_xCa_{1-x}Y_xCu_2O_y$  , (  $0 \leq x \leq 1$  ).  
*Physica C* 152, 1988. p.p. 408-412.

- 157- Y. Zhao, H. Zhang, T. Zhang, S.F. Sun, Z. Y. Chen and Q. R. Zhang.  
DOPING EFFECT OF Sr OR Ca ON SINGLE PHASED  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   
*Physica C* 152 ( 1988 ) 513-517.
- 158- Zemansky.  
CALOR Y TERMODINAMICA  
Ed. Aguilar 1973; p.p. 24
- 159- X. Z. Zhou, A. H. Morrish, J. A. Eaton, M Raudsepp and Y. L. Lou.  
GROWTH OF SINGLE-CRYSTAL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$   
*J. Phys. D. Appl. Phys.* 20 ( 1987 ) p.p. 1542-1543.