

14
29)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTRUCTURA Y CRECIMIENTO DE GRANO
EN OXIDOS CERAMICOS
SUPERCONDUCTORES**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
MARIA GUADALUPE GONGORA SOLARES

FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1990



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.

INDICE

	PAGINA
CAPITULO I :	
INTRODUCCION	3
CAPITULO II :	
REVISION BIBLIOGRAFICA	6
1.- TEMPERATURA CRITICA	12
2.- MATERIALES SUPERCONDUCTORES	14
3.- EFECTO MEISSNER	14
4.- CLASIFICACION DE LOS SUPERCONDUCTORES	17
5.- ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA	20
CAPITULO III :	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
1.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS	26
- PROCEDIMIENTO CONVENCIONAL	
Estequiometria	27
Molienda	27
Tratamiento Térmico	27
Compactación	29
Recocido de Sinterización	30
- PROCEDIMIENTO DE PIROLISIS	30

2.- CRECIMIENTO DE GRANO	30
3.- METALOGRAFIA CUANTITATIVA	31
4.- MEDICION DE LA TEMPERATURA CRITICA	32
5.- DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO	33

CAPITULO IV :

RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
1.- ESTRUCTURA GRANULAR	38
2.- DISTRIBUCIONES ACUMULADAS	44
3.- CINETICA DE CRECIMIENTO	49
4.- DIFRACCION DE RAYOS X	54

CAPITULO V :

CONCLUSIONES	59
REFERENCIAS	61

CAPITULO I

INTRODUCCION

CAPITULO I : INTRODUCCION

El fenómeno de superconductividad tiene una enorme aplicación para el presente y el futuro, que permitirá la transportación de vehículos a grandes velocidades y la nula pérdida de energía en la transmisión de la misma; de ahí que sea tan importante el desarrollo de esta rama de la ciencia, que ha impulsado a nuestros científicos a involucrarse en esta actividad.

La ciencia mexicana, ha logrado colocarse por primera vez, al nivel de los grandes centros de investigación internacionales, en el estudio y desarrollo de los nuevos óxidos cerámicos superconductores. El esfuerzo de nuestros científicos está a la altura de los mejores. De ahí, nuestro gran interés por caracterizar la estructura y el crecimiento de grano para dos óxidos cerámicos superconductores : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ytirio) y $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (gadolinio), con los que se han realizado algunos estudios, dando numerosos resultados.

Este trabajo describe la importancia y el desarrollo de estos materiales en las últimas décadas. Se hace un estudio comparativo de las velocidades de crecimiento de grano para las dos composiciones, tomando en cuenta la influencia de los diferentes procedimientos de obtención (convencional y pirólisis). Por medio de una buena preparación metalográfica, se logra obtener fotomicrografías, que revelan la forma y tamaño de grano de los materiales, logrando así, el análisis de sus características.

La estructura de ytrio ha atraído más la atención de los investigadores; pero este trabajo demostró que la velocidad de crecimiento de grano para el sistema de ytrio es menor que la velocidad que presenta el sistema de gadolinio, por lo que se pueden realizar investigaciones más intensas con este tipo de muestras.

CAPITULO II

REVISION BIBLIOGRAFICA

CAPITULO II : REVISION BIBLIOGRAFICA

La superconductividad y los transistores, son los descubrimientos más relevantes de la ciencia en las últimas décadas.

Sus aplicaciones son amplias, debido a que se logran grandes campos magnéticos; a que presentan resistencia cero, evitando la pérdida de energía eléctrica; la respuesta en microcircuitos es muy acelerada. Una de las aplicaciones a futuro, es la levitación de vehículos, que al evitar la fricción permitirá alcanzar grandes velocidades. A continuación se describen las actuales aplicaciones.

INDUSTRIA: En relación al uso de electricidad, la energía eléctrica puede dividirse en dos categorías, la electrónica cuya aplicación es en microcircuitos, particularmente en interconexiones superconductor-semiconductor y en elementos de memoria. Existen computadoras que tienen elementos y dispositivos superconductores; lo que las hace más rápidas que las construidas con materiales normales. En general, las utilizan los departamentos de defensa de las grandes potencias para procesar la información enviada por los satélites.

La otra categoría es la eléctrica, que incluye la generación, almacenamiento y transmisión de la energía eléctrica [1,2,3], se aplica en :

BIOLOGIA : Se sabe que los campos magnéticos intensos afectan el crecimiento de plantas y animales. Así, se han utilizado electroimanes superconductores para generar campos magnéticos intensos, estudiar sus efectos tanto en el crecimiento como en su comportamiento [1] .

QUIMICA : Es un hecho, que los campos magnéticos pueden cambiar las reacciones químicas y ser utilizados en la síntesis o separación de moléculas por medios catalíticos [1] .

MEDICINA : Se han aplicado campos magnéticos para arreglar arterias y secar tumores . Una propuesta es crear un magnetoencefalograma (MEG), detectando campos extremadamente débiles producidos por el cerebro. También se estudia la influencia de los campos magnéticos en las funciones vitales del cuerpo humano [1,2] .

ENERGIA ELECTRICA : Se estima que más del 15 % de la energía generada se pierde en forma de calor . Líneas de superconductor podrían evitar este gasto inútil. Con los superconductores se pueden construir contenedores con una gran capacidad de almacenaje, utilizando la energía en periodos pico [1,2] .

SISTEMAS DE TRANSPORTE : La idea de usar una fuerza magnética para hacer levitar vehículos, ha estado en la mente de los científicos por muchos años, y la posible aplicación de la

superconductividad a éste problema lo ha renovado y actualizado [1,2] .

SEPARACION MAGNETICA : Se aplica para separar materiales ferromagnéticos y paramagnéticos en la industria del caolín, para separar material magnético de arcillas y para la limpieza selectiva del carbón [1,2] .

LIMPIEZA DE AGUAS : Se enfoca a la purificación, recuperación y tratamiento de aguas. Por medio de campos magnéticos las impurezas se ionizan y al fluir a través de éste pueden ser desviadas y apartadas del agua [1,2] . Otra manera de purificarla es haciendo pasar una corriente de ozono.

La superconductividad es el estado de la materia en el que no hay disipación de energía al pasar una corriente eléctrica y además, no permite que el campo de fuerza de un imán penetre en el interior del material (éste fenómeno se conoce como efecto Meissner) [1] . La combinación de efectos eléctricos y magnéticos recibe el nombre de estado superconductor.

El descubrimiento del fenómeno de superconductividad se remonta a principios de siglo. En 1911 en Holanda, el físico Heike Onnes [4] logró licuar helio (4 K) y observó propiedades superconductoras en el mercurio. El alto costo para lograr la baja temperatura del helio líquido influyó enormemente en el desarrollo del estudio de la superconductividad, por lo que el

fenómeno se desarrolló lentamente. Fue hasta 1941 que se encontraron aleaciones de niobio que presentaron temperaturas críticas de 15 °K. Para 1971 los superconductores de temperaturas más altas eran aleaciones de niobio-aluminio y niobio-germanio que alcanzaban la transición a 23 °K, a partir de esta temperatura se lograron grandes avances tecnológicos.

En 1972 los físicos J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer obtuvieron el premio Nobel por su trabajo sobre un modelo teórico para explicar la superconductividad que es conocida como la teoría BCS, que se basa en la existencia de los llamados pares de Cooper [4,5], la cual explica, que los electrones responsables de la conducción eléctrica en un superconductor, interactúan con los átomos de la red cristalina del mismo, esta interacción produce una débil atracción entre pares de electrones, comportándose como una unidad. En la teoría BCS los pares de electrones reúnen tres condiciones [6] :

- 1.- La energía de cada electrón, debe ser cercana a la energía de Fermi.
- 2.- Los electrones se mueven en direcciones opuestas.
- 3.- Los espines de los electrones son opuestos.

Los iones, que tienen carga positiva, presentan repulsiones de tipo coulombiana, esto es, por tener el mismo signo de carga. Los electrones viajan libremente por el metal, a través de los iones positivos [1,5], formando un gas dentro del metal, que enmascara la carga de cada ion positivo. De esta

manera, los iones positivos se sienten atraídos por una nube de carga negativa, y la interacción efectiva entre los iones resulta de atracción. Para separaciones cortas entre iones, la nube electrónica que rodea a cada ion es delgada, de manera que la nube no alcanza a enmascarar la carga del ion, por lo que la interacción es de repulsión.

Un electrón que viaja a través de la red cristalina, va tirando de cada ion positivo a su paso, generando una onda de perturbación en la red. Ahora, un electrón dentro de la red cristalina, moverá hacia él a los iones vecinos, creando localmente, un aumento en la densidad de carga positiva, de tal manera, que al pasar otro electrón por la vecindad, se vería atraído por el desbalance de carga positiva, por lo que la interacción efectiva entre los dos electrones es de atracción.

El mecanismo que brevemente se ha expuesto, es el que se tiene en los superconductores convencionales. Para los superconductores cerámicos, no se sabe con certeza el comportamiento que lleva a la formación de los pares de Cooper.

En septiembre de 1986 K.A. Muller y J.C. Bednorz reportan superconductividad a $30 \text{ }^{\circ}\text{K}$, en un material cerámico de $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_3\text{O}_5(3-y)$ [4]. Inmediatamente de este descubrimiento, muchos grupos de científicos en el mundo se lanzaron a obtener temperaturas de transición más altas. Uno de los grupos más exitosos fué el del doctor Chu de la Universidad de Houston, que a finales del mismo año reportó superconductividad a temperaturas superiores de $52 \text{ }^{\circ}\text{K}$ en el sistema BaLaCuO , pronto encontraron que la temperatura crítica podía ser aumentada aplicando presión al

material [1]. En febrero de 1987 la Universidad de Alabama y la Universidad de Houston observaron superconductividad a 92 °K. En marzo del mismo año, se dió a conocer un compuesto estable y reproducible con temperaturas de transición entre 80 y 90 °K para el sistema YBaCuO . Para abril del mismo año, se dió a conocer el compuesto YBa₂Cu₃O_{7-x} en el rango de 90 a 100 °K [4] . A finales de 1988 se obtiene un material de BiSrCaCuO que alcanza temperaturas de 110 °K. La figura 2.1 muestra esquemáticamente el avance de los materiales superconductores.

Como se mencionó anteriormente, estos materiales presentan un gran campo de aplicación, sin embargo, la aplicación de los óxidos cerámicos ha sido impedida por las limitaciones que tienen sus propiedades de estabilidad química, densidad de corriente crítica y comportamiento mecánico; por lo que es necesario continuar la investigación dirigida hacia estas propiedades.

II.1 TEMPERATURA CRITICA

Es la temperatura a la cual, ocurre la transición del estado normal al estado superconductor en ausencia de un campo magnético aplicado. Cuando un campo magnético está presente, la transición ocurre a una temperatura inferior. Por arriba de la temperatura crítica las propiedades del material son normales, por abajo de la temperatura crítica aparecen las propiedades superconductoras que son [1,6]:

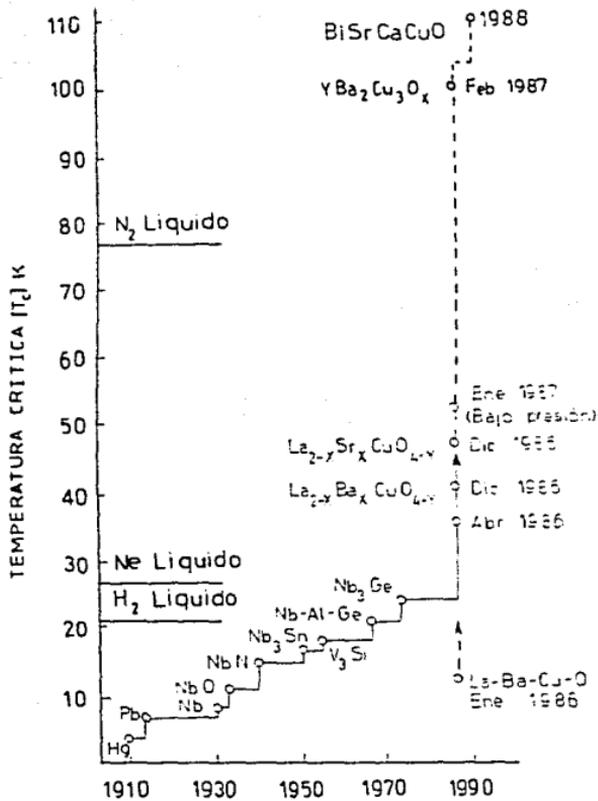


Fig.2.1 Avance de la Tc en los superconductores [4].

- a) Ausencia de cualquier resistencia eléctrica, la resistividad decrece abruptamente a cero.
- b) Un campo magnético que no sea demasiado fuerte, no penetra en el interior de un superconductor en equilibrio térmico.

II.2 MATERIALES SUPERCONDUCTORES

La transición del estado normal al estado superconductor es el cambio que tiene lugar en un intervalo de un diezmilésimo de 1 °K [1] . En la tabla 2.1 se muestran materiales superconductores con sus correspondientes temperaturas de transición. Hay que notar el enorme salto de la temperatura crítica cuando aparecen las aleaciones con tierras raras.

La primera parte de la tabla muestra la serie de superconductores metálicos y la segunda muestra materiales cerámicos. Más adelante se hablará sobre sus diferencias.

II.3 EFECTO MEISSNER

En 1941 los físicos W. Meissner y R.Oschenfeld, encontraron que si un material superconductor es enfriado a una temperatura menor que su T_c y colocado en un campo magnético, cuando ocurre la transición del estado normal al estado superconductor, las líneas del campo magnético aplicado, son

Tabla 2.1 Materiales Superconductores [1].

ELEMENTO	Tc (K)
Wolframio (W)	0.01
Titanio (Ti)	0.39
Osmio (Os)	0.66
Zinc (Zn)	0.88
Aluminio (Al)	1.19
Renio (Re)	1.70
Indio (In)	3.40
Mercurio (Hg)	4.15
Vanadio (V)	5.30
Lantano (La)	5.91
Plomo (Pb)	7.19
Niobio (Nb)	9.46
V ₃ Ga	15.0
Nb ₃ Al	18.80
Nb ₃ Ga	20.30
Nb ₃ Ge	23.30
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90.0
YBa ₄ Cu ₃ O _x	98.0

expulsadas del cuerpo superconductor, como se muestra en la figura 2.2; por lo que no permite que exista un campo de inducción magnética en su interior [1,7]. Una consecuencia de lo anterior, es que el estado de magnetización del material, que pasa por la transición superconductor no depende de los pasos que se hayan seguido para establecer el campo magnético. Esta consecuencia marca la diferencia fundamental entre lo que es un conductor perfecto y un Superconductor. Por conductor perfecto entendemos un material cuya resistencia eléctrica es igual a cero. En tanto que un superconductor, además de presentar resistencia cero, también presenta el efecto Meissner-Oschenfeld. Se puede demostrar que en un conductor perfecto el campo magnético tiene un valor constante esto es, que está congelado en su interior, pero no necesariamente vale cero, lo que significa que su estado de magnetización dependa de los pasos que se hayan seguido para magnetizarlo.

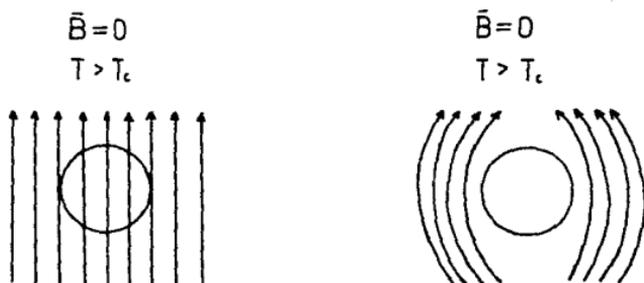


Fig.2.2 Efecto Meissner

II.4 CLASIFICACION DE LOS SUPERCONDUCTORES

Existen diferencias importantes entre los superconductores que permiten clasificarlos en dos grupos. Los metales que presentan bajas temperaturas de fusión, que son mecánicamente suaves, fáciles de obtener en un alto grado de pureza y libres de esfuerzos mecánicos internos, exhiben semejanzas en el estado superconductor. Estos materiales reciben el nombre de superconductores suaves, superconductores Tipo I o superconductores ideales [1,5].

El comportamiento de las aleaciones y de algunos metales de transición es más complejo, particularmente con respecto a la forma como resultan afectados en presencia de un campo magnético además, presentan valores de resistividad eléctrica altos en el estado normal. Estos reciben el nombre de superconductores Tipo II, o si la superconductividad se conserva bajo la influencia de campos magnéticos intensos, se les conoce como superconductores Fuertes o de Campo intenso [1,5].

La gráfica de magnetización contra campo magnético aplicado para un superconductor tipo I, presenta efecto Meissner completo, es decir, diamagnetismo perfecto. (fig.2.3). El valor negativo de $4\pi M$ es debido al diamagnetismo que se presenta en el efecto Meissner. Si se tratara de magnetismo, el valor sería positivo. Cuando se aumenta el campo magnético en el que se encuentra el superconductor, se llega a un valor del campo, en el

cual el material deja de ser superconductor, para pasar al estado normal. Este valor es conocido como campo magnético crítico (H_c), que físicamente representa al valor de campo magnético aplicado en el cual las líneas del campo penetran el cuerpo superconductor.

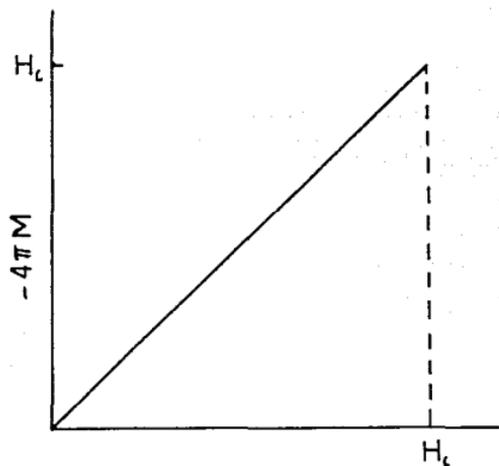
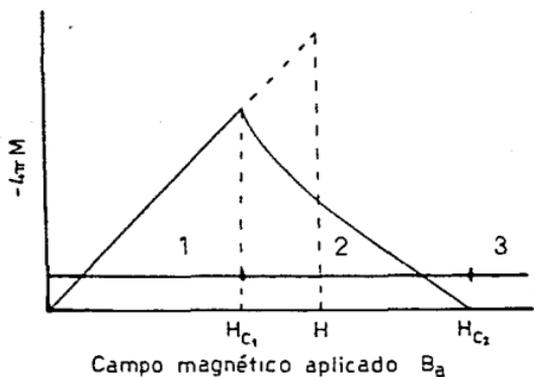


Fig.2.3 Curva de magnetización para un superconductor tipo I.



- Zona 1 estado superconductor
- Zona 2 estado de transición
- Zona 3 estado normal

Fig.2.4 Curva de magnetización para un superconductor Tipo II.

La figura 2.4 es la gráfica correspondiente a un superconductor tipo II y muestra cuando el flujo magnético comienza a penetrar al cuerpo superconductor para un campo magnético inferior (H_{C1}). A partir de H_{C1} el material entra en una etapa de transición que termina cuando llega a H_{C2} , después de este valor el material se comporta como un conductor normal. Entre los valores de H_{C1} y H_{C2} el material mantiene sus propiedades magnéticas pero no al 100 % .

II.5 ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA

La estructura cristalina de los óxidos superconductores es importante. A continuación se hace una recopilación de trabajos que tratan de explicarlas, basandose en difracción de rayos X en polvos, difracción de electrones y análisis de rayos X en monocristales.

Beyer y colaboradores reportan una estructura cristalina ortorrómbica con diferencia de átomos de oxígeno en uno de los planos de cobre entre las capas de los de bario, para el sistema YBaCuO [8] .

Matheiss y Hamann reportan una estructura ortorrómbica del tipo perovskita con diferencias de oxígeno [9] .

Okamura y colaboradores han obtenido monocristales con una estructura cristalina del tipo perovskita que puede ser ortorrómbica con parámetros de red : $a = 3.87 \text{ \AA}$, $b = 3.869 \text{ \AA}$ y $c = 11.715 \text{ \AA}$. O tetragonal , con parámetros de red : $a = 3.8693 \text{ \AA}$, $b = 3.869 \text{ \AA}$ y $c = 11.715 \text{ \AA}$, para el sistema YBaCuO ; la deficiencia de oxígeno fué determinada en los planos de cobre que se encuentran entre las capas de bario [10] .

La estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ es una perovskita con defectos de oxígeno. Los parámetros interplanares son 3.820 \AA , 3.893 \AA y 11.688 \AA , como se muestra en la figura 2.5 [25]. El ytrio y el bario se encuentran ordenados en tres planos de secuencias repetidas. Por medio de estudios de difracción de rayos X de un cristal simple, se encontró que el plano del ytrio es vacante, es decir, existe un cuarto de oxígeno vacante por cada una de las

cuatro esquinas. La otra vacancia esta compartida entre planos basales de cobre [25] .

La ausencia de oxígeno en el plano del ytrio esta compensada por un deslizamiento de la celda. El ordenamiento del oxígeno en los planos basales de cobre muestran una distorsión ortorrómbica ($a \neq b$). Un aumento de temperatura (500 °C) la celda pierde oxígeno, presentando la transición a tetragonal ($a = b$) [4]. El contenido y ordenamiento del oxígeno en una perovskita puede convertirla en un semiconductor o en un metal [27] .

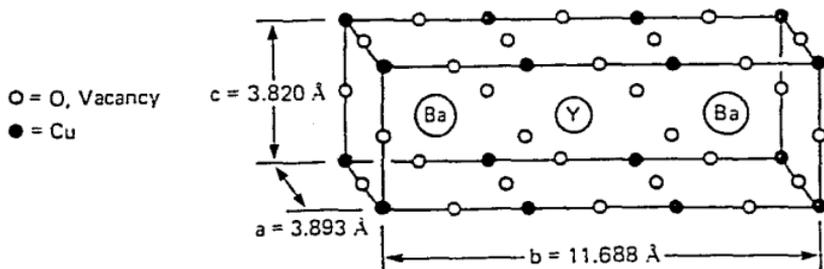


Fig. 2.5. Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$.

La celda unitaria encontrada por Kahara y colaboradores para la estructura cristalina ortorrómbica del tipo perovskita se muestra en la figura 2.6. [11] . Para cada celda unitaria de esta estructura existen vacancias de oxígeno que pueden localizarse en los sitios de $\text{O}(2)$ o de $\text{O}(3)$. Los átomos de gadolinio se

encuentra ocupando las esquinas de la celda. La distancia de unión entre los átomos de $\text{Cu}_{(1)} - \text{O}_{(1)}$ es menor que la distancia de unión promedio para los enlaces ordinarios de Cu-O. En el eje principal de la celda unitaria se encuentra una secuencia de átomos de O-Cu-O, de donde se puede observar que los átomos de cobre solo ocupan sitios sobre el eje principal de la celda, mientras los átomos de oxígeno ocupan sitios en el eje principal y en las caras de la celda. En las aristas de la celda se presentan una serie de átomos de Gd-Ba-Ba-Gd, y en las caras de la celda únicamente existen átomos de oxígeno o una secuencia de átomos de oxígeno-vacancia, dependiendo de la cara que se esté viendo.

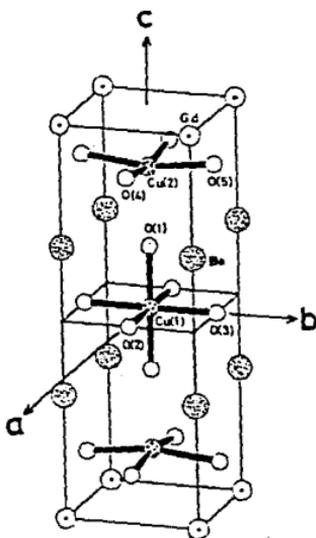


Fig. 2.6. Estructura cristalina de una perovskita de gadolinio.

Se puede concluir que los átomos de oxígeno y las vacancias juegan un papel muy importante en el comportamiento de un superconductor, ya que debido a las vacancias de oxígeno se origina la distorsión de la red cristalina para dar lugar a la fase ortorrómbica, que es la fase responsable de la superconductividad.

Existen dos modelos que explican la distorsión en la red cristalina de los óxidos cerámicos superconductores [12]. En el primer modelo, la red es ortorrómbica con un sitio vacante de oxígeno. Si en este modelo los parámetros de red a y b fueran iguales, existiría una diferencia de energía en el cristal, originando la distorsión en la red al variar las magnitudes de los parámetros; provocando la transformación a fase tetragonal. El segundo modelo parte de una estructura de tipo perovskita, con simetría tetragonal [12], donde los átomos de oxígeno, pierden unión con el cristal, dando lugar a la formación de vacancias. Considerando que la tendencia a salir del cristal, es mayor para los átomos de oxígeno que se encuentran entre los planos de bario, obteniendo así, la transformación de fase tetragonal a ortorrómbica. Al aplicar un análisis de rayos X para los dos modelos, se obtiene el mismo patrón de difracción.

Para determinar la estructura cristalina de los óxidos cerámicos superconductores se utilizan métodos de difracción de rayos X en monocristales [13,14], con los que se ha determinado que la fase responsable de la superconductividad es la

ortorrómbica con vacancias de oxígeno en el plano de cobre, que se encuentre entre los planos de bario. Se ha encontrado que la cantidad de esta fase esta relacionada con la cantidad de oxígeno presente en la red cristalina y con el tratamiento térmico al que se sometió la muestra [15]; presentando una mayor proporción al llevar a la muestra a altas temperaturas (900 °C) y enfriar rapidamente, por lo que se puede decir que, la fase tetragonal es estable a altas temperaturas, y la fase ortorrómbica es estable a bajas temperaturas (25 °C).

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPITULO III : PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se hizo un estudio comparativo de las cinéticas de crecimiento de grano para dos superconductores cerámicos; ytrio y gadolinio, a una temperatura de 900 °C.

La observación de la cinética de crecimiento de grano acelerada, de los superconductores de gadolinio, tiene relevancia para explicar las limitaciones que exhiben los superconductores de ytrio en el proceso de crecimiento de cristales. Con esta investigación se espera mejorar la producción de monocristales.

III.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se utilizaron tres muestras, dos de ellas se prepararon de manera convencional; una es de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y otra de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ la tercera fué preparada por pirólisis y es de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Las finalidades de contar con tres muestras son dos; la primera, es poder comparar la influencia en el crecimiento de grano debido a la preparación utilizando el sistema de ytrio; y la segunda es poder comparar el crecimiento de grano para dos sistemas diferentes preparados de forma convencional. A continuación se describen los dos procedimientos.

PROCEDIMIENTO CONVENCIONAL

ESTEQUIOMETRIA

La composición se obtiene de acuerdo a las siguientes reacciones en estado sólido :



Realizando los cálculos de porcentaje en peso de acuerdo a la estequiometria se tiene:

Para ytrio	Para gadolinio
Y ₂ O ₃ = 15.13 %	Gd ₂ O ₃ = 23.89 %
BaCO ₃ = 52.89 %	BaO ₂ = 44.65 %
CuO = 31.98 %	CuO = 31.46 %

MOLIENDA

Los polvos son mezclados y molidos en un mortero durante 10 minutos, hasta obtener una muestra homogénea.

TRATAMIENTO TERMICO

Se realiza un recocido para polvos en un horno de tubo tipo Lindberg de valija (fig.3.1). El horno consta de un ducto recubierto de material refractario al cual se le introduce un termopar de cromel-alumel, con este se mide la temperatura mediante un multímetro digital. La corriente que circula a través de la resistencia se controla con un variac, que permite

modificar la temperatura dentro del horno.

El recocido de polvos se realiza a 900 °C, en aire y a una atmósfera de presión durante 24 horas. En esta etapa del proceso se lleva a cabo la reacción en estado sólido de óxidos metálicos formandose la fase tetragonal que es estable a temperaturas por arriba de 600 °C [14.15] .

El enfriamiento se realiza dentro del horno, lo que implica que es un enfriamiento lento, en esta etapa se lleva a cabo la transformación de fase tetragonal a fase ortorrómbica.

Terminado el enfriamiento los polvos son molidos de nuevo en el mortero para volver a obtener un polvo homogéneo. Este procedimiento se repite cinco veces.

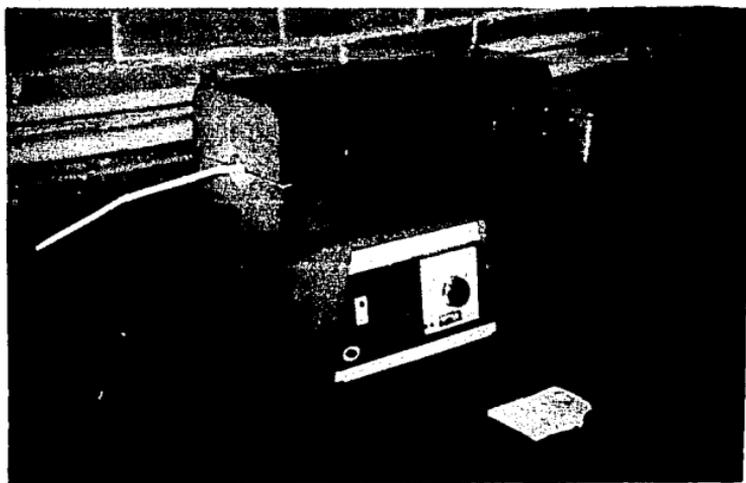


Fig.3.1 Horno tipo Lindberg de valija.

COMPACTACION

Se realiza en una máquina INSTRON 4206, con una presión de 19 MPa durante 15 minutos a temperatura ambiente [16]. Este equipo consta de un cilindro hueco, en el cual se deposita el polvo, y un émbolo que presionará al polvo dentro del cilindro (fig 3.2).

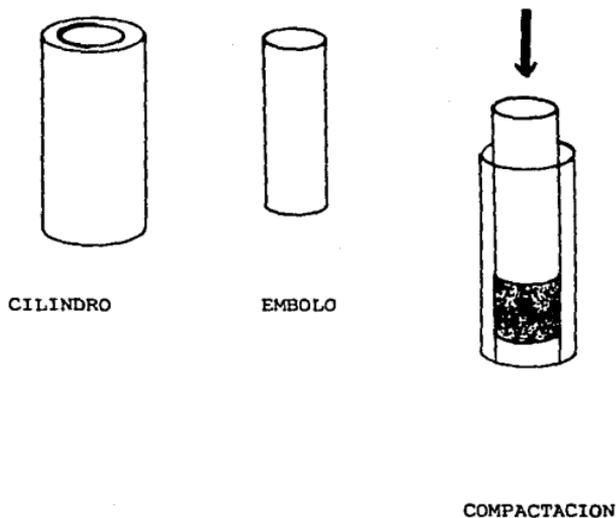


Fig.3.3 Cilindro de compactación.

RECOCIDO DE SINTERIZACION

Después de la compactación se obtiene una pastilla con poca consistencia, por lo que el objetivo este recocido, es tratar que las partículas del polvo se sintericen, de esta manera, las pastillas adquieren mayor consistencia [17].

Este recocido se realiza en el horno descrito anteriormente, el tratamiento térmico se efectuó durante 24 horas a una temperatura de 910 °C, en aire y a presión atmosférica.

El enfriamiento vuelve a ser dentro del horno para que el oxígeno tenga tiempo de difundirse en la red cristalina y se alcance la cantidad necesaria de oxígeno [17].

PROCEDIMIENTO DE PIROLISIS

La metodología de preparación por este procedimiento está en trámites de patente, por lo que no es posible reportarla.

III.2 CRECIMIENTO DE GRANO

Se sabe que la mayoría de los materiales de estructura policristalina son susceptibles a desarrollar crecimiento de cristales, de tal forma que existe la posibilidad de obtener monocristales de tamaño considerable. En los superconductores cerámicos una de las grandes dificultades que se han encontrado,

son las débiles uniones de grano a grano [18], por lo que la posibilidad de generar monocristales presenta una solución a este problema. Estos materiales al tener estructuras cristalinas presentan fenómenos de crecimiento de grano [19,20], es por eso que las muestras se someten a recocidos, con la finalidad de analizar el comportamiento de la microestructura.

La temperatura empleada fué de 950 °C, a presión atmosférica y en medio ambiente, dentro del horno descrito anteriormente.

En total cada muestra fué recocida durante 0.604 Megasegundos (1 semana). El primer recocido fué interrumpido a los 0.086 Ms (24 horas) , el segundo recocido a los 0.172 Ms (48 horas) , el tercer recocido a los 0.258 Ms (72 horas) , y el cuarto se interrumpió a los 0.604 Ms.

III.3 METALOGRAFIA CUANTITATIVA

Las muestras son desbastadas con lija 600 para lograr una superficie plana y eliminar la primera capa que estuvo expuesta al medio ambiente. Enseguida pasa al pulido, donde se utiliza paño de pelo corto y como abrasivo alúmina de 1 y 0.3 micras, el lubricante utilizado es alcohol etílico [21].

Cuando el pulido ha sido terminado, la muestra es limpiada perfectamente por ultrasonido en un baño de alcohol etílico. Ya con la muestra limpia se procede a tomar fotografía, en la cual

se utilizará luz polarizada [21], ya que define los límites de grano, poros y maclas. Estas fotografías son positivadas a 510 aumentos, sobre ellas se hace la cuantificación de los largos y anchos de los granos. La mayoría de los granos presentan forma rectangular, por lo que el cálculo del área se aproximó, realizando el producto de largos por anchos.

Las mediciones se hicieron para cada estadio, y para las tres muestras.

III.4 MEDICION DE LA TEMPERATURA CRITICA

La determinación de la temperatura crítica de un superconductor [7] se hace en un sistema de cuatro puntas. Este dispositivo está formado por un dedo frío, que es enfriado por medio de un compresor de helio, alcanzando su temperatura de ebullición; aquí es donde se coloca la muestra. El dedo a su vez, se encuentra colocado dentro de una cámara de vacío, para evitar que la humedad del medio se condense sobre la muestra y provoque un corto, o que el agua afecte al superconductor. En esta cámara se logra un vacío de 10^{-3} torr mediante una bomba mecánica.

A la muestra se le unen cuatro alambres de cobre por medio de pintura de plata asegurando un buen contacto, cuando la pintura ha secado completamente, la muestra se coloca en el dedo frío. Sobre ella se coloca un termopar de cromel-alumel, evitando el contacto con las uniones para que no interfiera en la medición del voltaje y para garantizar que la temperatura medida es la del

superconductor. Por los extremos de los cables se hace pasar una corriente eléctrica, que proviene de una fuente de poder de 100 mA. A medida que la temperatura disminuye los valores de voltaje se almacenan en una computadora, donde por medio de la ley de Ohm, se obtiene el valor de resistencia, y aparte se obtiene la temperatura y el tiempo. Con estos datos se obtienen gráficas de voltaje contra tiempo, voltaje contra temperatura, y resistencia contra temperatura.

III.5 DETERMINACION DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO

El método con el que se determina la cinética de crecimiento para cavidades [22], puede ser aplicada al crecimiento de granos.

La determinación de la cinética de crecimiento a partir de la medición del cambio en el tamaño promedio de grano, depende del método de medición usado, y de la técnica que se utilice para promediar y obtener las distribuciones de tamaños; esta es la principal desventaja que presenta el método, ya que requiere de una cuidadosa metalografía cuantitativa.

Se hace la evaluación de la curva de distribución, a partir de la gráfica de barras construidas con las mediciones de largos y anchos de los granos para cada tratamiento térmico. Una vez que se han construido las curvas de distribución para cada tiempo del proceso, se aplica el método de evaluación de velocidades de crecimiento de cavidades [23].

El primer paso del método es dividir la distribución de frecuencia $n(r, t_1)$, en segmentos con áreas A^1, A_2, \dots, A_n correspondientes a un número de granos por unidad de volumen N_1, N_2, \dots, N_n y radio $r_1(t_1), r_2(t_1), \dots, r_n(t_1)$ como se muestra en la figura 3.3 .

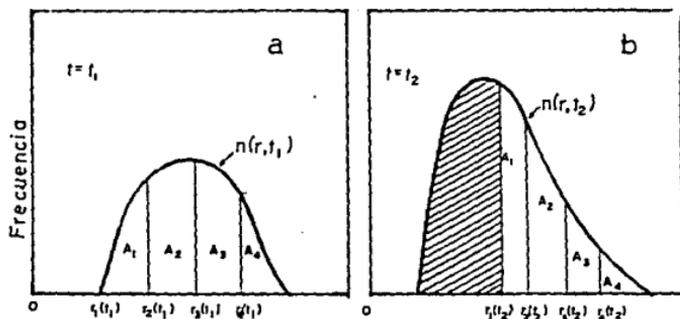


Fig.3.4 Distribuciones divididas en áreas.

Empleando las áreas definidas en la figura 3.3 , se divide la distribución $n(r, t_2)$, comenzando con los tamaño de grano más grande de $n(r, t_1)$, colocando en el extremo derecho de $n(r, t_2)$, que también corresponde al tamaño más grande de esta distribución. Siguiendo este procedimiento aseguramos que A_n en la distribución $n(r, t_1)$ ocupe el último lugar en la distribución $n(r, t_2)$. Esta relación define el radio del grano $r_i(t_2)$, donde $i=1, 2, \dots, n$, de tal forma que la porción sombreada de la

distribución (b), corresponde al número de granos nucleados en el intervalo de tiempo (t_1, t_2) . En resumen podemos determinar el crecimiento de granos con una integral, que se ilustra en la figura 3.4 .

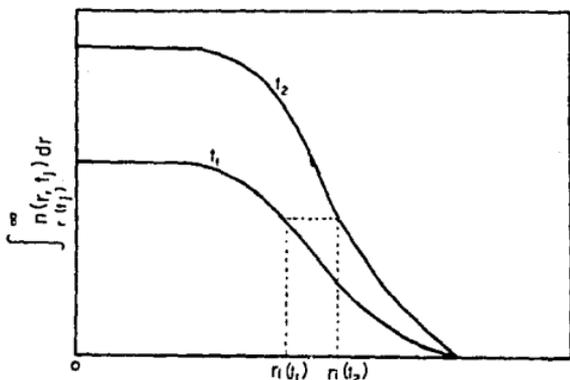


Fig.3.4. Integral de distribución.

Para encontrar la velocidad de crecimiento de grano, a partir de de un par de distribuciones de tamaños, se hacen las siguientes aproximaciones :

$$\int_{r_A(t_1)}^{\infty} n(r, t_1) dr = \int_{r_A(t_1)}^{\infty} n(r, t) dr$$

$$t = \frac{(t_1 + t_2)}{2}$$

$$r(t) = \left[\frac{r_1(t_1) + r_1(t_2)}{2} \right]$$

$$v(t) = \left[\frac{r_1(t_2) - r_1(t_1)}{(t_1 - t_2)} \right]$$

El error en los valores de $r_1(t_j)$ depende de las mediciones de las areas de grano para determinar $n(r, t)$.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

CAPITULO IV : RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV.1 ESTRUCTURA GRANULAR

La figura 4.1 presenta las estructuras de las muestras recién preparadas, antes de iniciar la serie de recocidos; es evidente la diferencia de tamaño de grano con la que parte cada muestra; la muestra de $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ presenta el tamaño más grande, le sigue la muestra de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ pirólisis y por último la muestra de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ convencional. De ahora en adelante, las muestras se nombrarán como gadolinio, ytrio pirólisis e ytrio convencional.

La muestra de gadolinio al recocerse por 24 horas presenta un buen avance en el crecimiento de grano. Para el tratamiento de 48 horas existe un aumento de grano, pero este, no es tan notorio como el que presentan los dos siguientes tratamientos. La secuencia de fotografías de la figura 4.2 (a-d) muestran el avance en el crecimiento de grano para esta muestra.

Para ytrio pirólisis el crecimiento de grano es menor que el que presenta gadolinio, el comportamiento de crecimiento es gradual, es decir, no existe una gran diferencia de tamaños entre los cuatro tratamientos. En la figura 4.3 (a-d) se muestra la serie de recocidos para esta estructura.

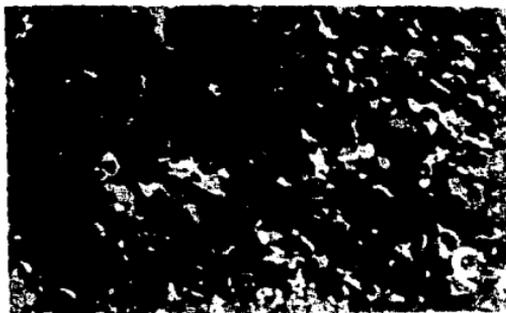
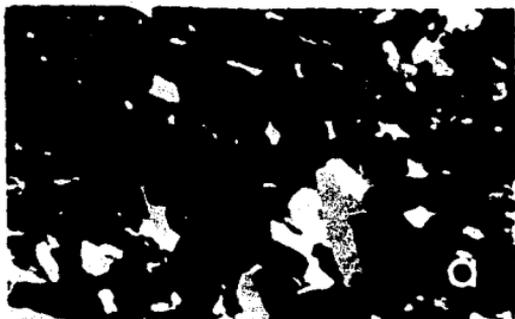


Fig.4.1 Muestras de llegada. (a) gadolinio (b) ytrio pirólisis (c) ytrio convencional.

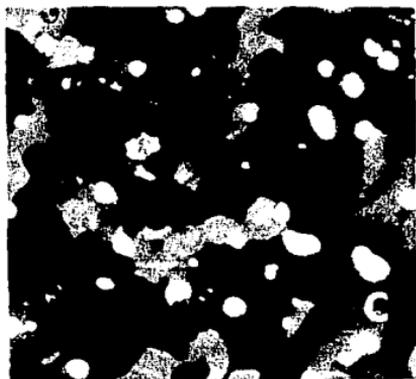
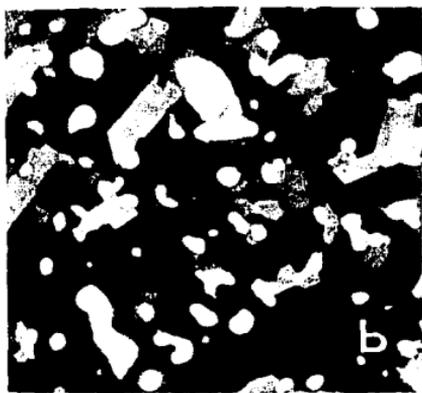
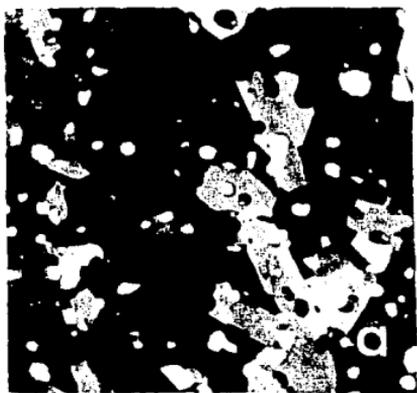


Fig.4.2 Muestra de gadolinio después de los recocidos de
(a) 24 Hr, (b) 48 Hr, (c) 72 Hr, (d) 168 Hr.

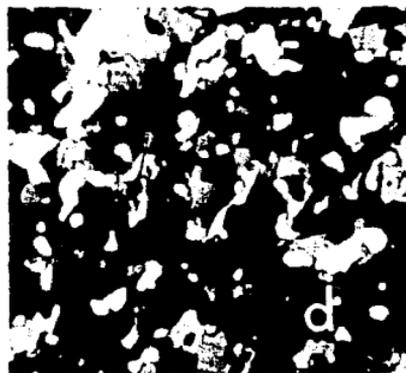


Fig.4.3 Muestra de ytrio pirolisis después de los recocidos de (a) 24 Hr, (b) 48 Hr, (c) 72 Hr, (d) 168 Hr.

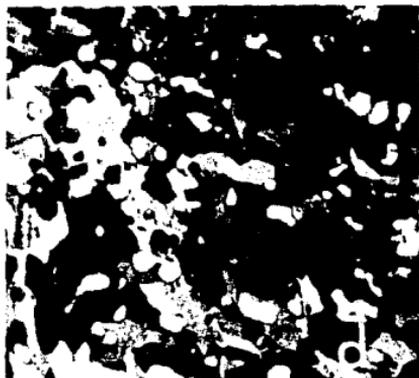
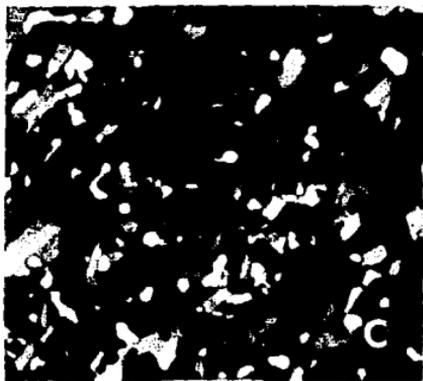


Fig.4.4 Muestra de ytrio convencional después de los recocidos de (a) 24 Hr, (b) 48 Hr, (c) 721 Hr, (d) 168 Hr.

La muestra de ytrio convencional, presenta un comportamiento similar al comportamiento de la muestra de ytrio pirólisis solo, que por partir de tamaños de grano todavía más pequeños, el crecimiento es menor; esto se muestra en la secuencia de la figura 4.4 (a-d).

La figura 4.5 muestra el crecimiento de grano de cada material durante los cuatro recocidos. Se observa que el crecimiento de grano para cada muestra, presenta un comportamiento con tendencia exponencial. En la gráfica nos damos cuenta que para el tiempo cero, gadolinio presenta un valor mayor en el área que las dos muestras de ytrio. Entre las muestras de ytrio existen diferencia del tamaño del área para los recocidos de 24, 48 y 72 horas, sin embargo, las muestras de llegada y 168 horas son similares.

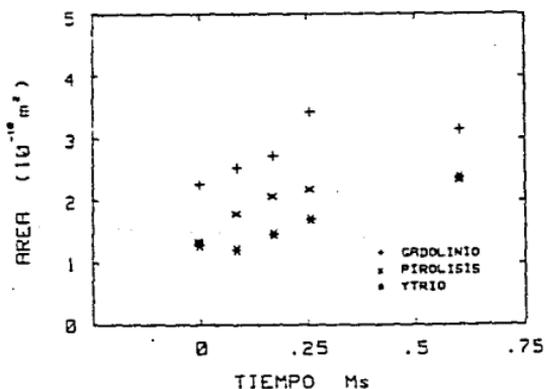


Fig.4.5 Dependencia del Área de grano con respecto al tiempo.

IV.2 DISTRIBUCIONES ACUMULADAS

La evolución de las distribuciones acumuladas de grano, se muestra en las figuras 4.6 para gadolinio, 4.7 para ytrio pirólisis y 4.8 para ytrio convencional; donde la curva (a) corresponde a la muestra de llegada, la curva (b) a la muestra después del recocido de 24 Hr, la curva (c) a la muestra después del recocido de 48 Hr, la curva (d) a la muestra después del recocido de 72 Hr, y la curva (e) a la muestra después del recocido de 168 Hr. También se encuentran señaladas las áreas críticas de grano (A.C.G.), que corresponde al área de intersección entre las curvas de dos tratamientos. Para granos con áreas menores que el ACG, la velocidad de crecimiento es negativa, es decir, los granos son disueltos, pasando a formar parte de los granos más grandes; para áreas mayores que el ACG, la velocidad de crecimiento es positiva.

La figura 4.6 corresponde a la distribución acumulada para gadolinio, en ella se observa que hay una diferencia notable entre cada tratamiento, indicando que, en la curva (a) tenemos mayor número de granos por m^2 , es decir, los granos son más pequeños. Conforme avanzan los tratamientos disminuye el número de granos por m^2 , por lo que al final del proceso se obtienen granos más grandes.

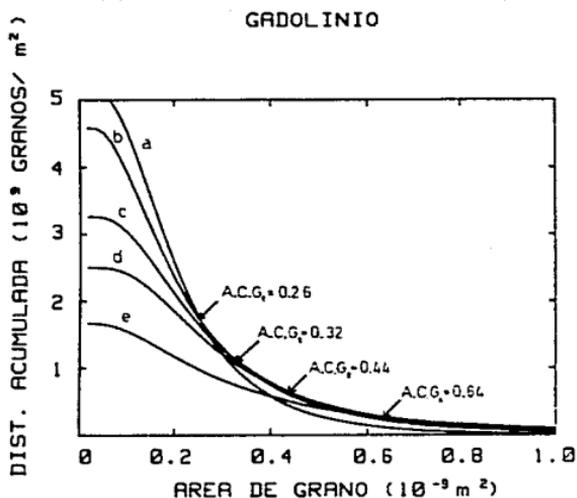


Fig.4.6 Evolución de la distribución acumulada para la muestra de gadolinio.

La figura 4.7 corresponde a la muestra de ytrio pirólisis, en ella se observa que la cantidad de granos pequeños por unidad de área, para cada distribución acumulada, se modifica en valores no sustanciales, como en el caso de gadolinio. Aún partiendo de granos de menor tamaño, la muestra presenta un comportamiento semejante al la muestra de gadolinio, sin alcanzar los tamaños de grano de ésta. Sin embargo, la evolución de los

granos son idénticas. Se observa que la forma de las distribuciones no cambia, en el último recocido la población de tamaños de grano pequeño aún es predominante.

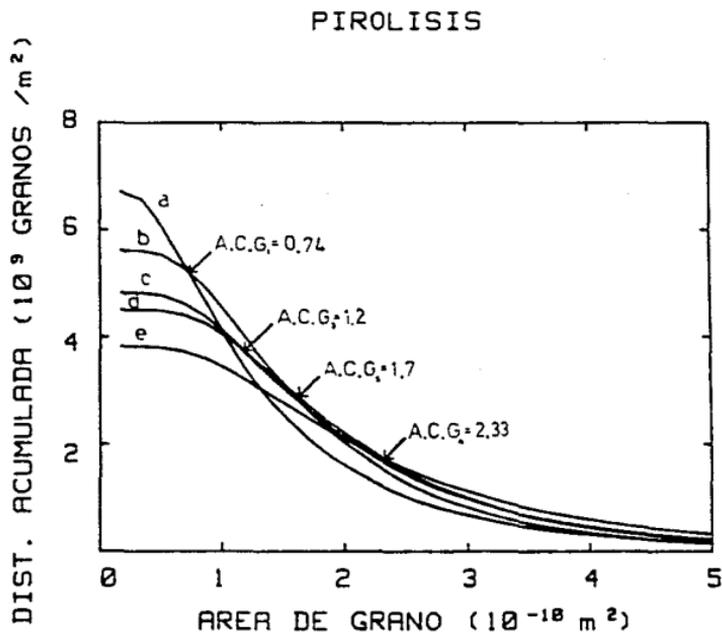


Fig.4.7 Evolución de la distribución acumulada para la muestra de ytrio pirólisis.

La figura 4.8 presenta la muestra de ytrio convencional, en ella se observa, que el rango de distribución acumulada se modifica en valores mayores que los que presenta ytrio pirólisis, sin alcanzar el tamaño final de gadolinio. Existe una notable diferencia entre esta distribución y las mencionadas anteriormente, ya que las intersecciones se inician por la derecha. En este caso, los granos grandes controlan el crecimiento, pero conforme avanzan los recocidos se activa el crecimiento de los granos más pequeños.

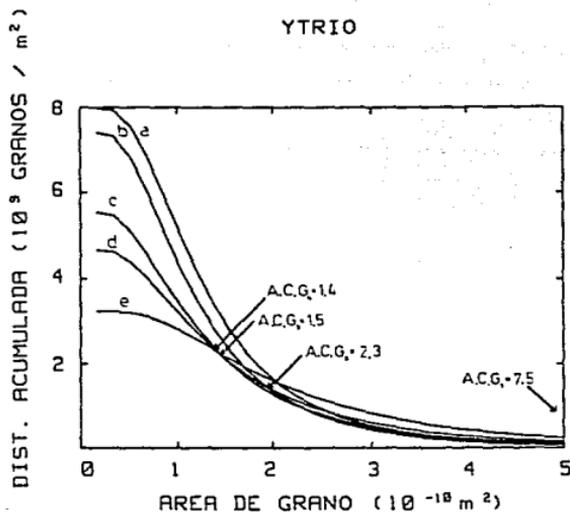


Fig.4.8 Evolución de la distribución acumulada para la muestra de ytrio convencional.

La tabla 4.1 presenta las areas críticas de grano para cada tratamiento. Se observa que para la muestra de gadolinio, el valor de ACG es ascendente para cada intersección, lo cual indica que el crecimiento se inicia de granos pequeños hacia granos grandes. El mecanismo de crecimiento es dominado por la desaparición de granos pequeños, que son absorbidos por granos de mayor tamaño, a partir del cual vuelven a crecer.

Tabla 4.1 Areas Criticas de Grano

DISTRIBUCION	TIEMPO (Hr)	A . C . G . (10^{-10} m ²)		
		GADOLINIO	PIROLISIS	YTRIO
a-b	0-24	2.6	0.74	7.5
b-c	24-48	3.2	1.7	2.3
c-d	48-72	4.4	1.2	1.5
d-e	72-168	6.4	2.33	1.4

Para pirólisis se observa que en el primer recocido se inicia el crecimiento a partir de granos pequeños; en el segundo recocido crecen los granos grandes a expensas de los granos pequeños; en el tercer recocido se observa que ha disminuido el ACG , esto quiere decir, que el crecimiento ahora parte de tamaños de grano menores que el obtenido en el recocido anterior, el cambio negativo en el ACG , es debido a que en ese tiempo (48

- 72 Hr) se activa el crecimiento competitivo entre granos chicos y granos grandes, de tal forma, que predomina el crecimiento de los granos pequeños. En el último recocido el crecimiento sigue dependiendo de los granos pequeños que restan después de los tratamientos anteriores.

La muestra de ytrio convencional presenta un comportamiento invertido al que tiene las dos muestras anteriores, de tal forma, que el área crítica del primer recocido es mayor que las siguientes. El crecimiento se inicia a partir de tamaños de grano grandes a expensas de granos pequeños; el segundo recocido presenta un área crítica menor que la del primer recocido y sigue disminuyendo para los otros dos tratamientos. El ACG₄ de ytrio convencional, no logra alcanzar tamaños tan pequeños como el ACG₁ de ytrio pirólisis, debido a que los granos grandes han consumido la mayoría de los granos pequeños.

IV.3 CINÉTICA DE CRECIMIENTO

Para obtener los datos de crecimiento que se grafican en las figuras 4.9 para gadolinio, 4.10 para ytrio pirólisis y 4.11 para ytrio convencional, se realiza una integral gráfica de las distribuciones acumuladas para dos tiempos, como se explicó en la sección III.5.

La primera curva de velocidad de crecimiento fue obtenida de la intersección de las curvas (a) llegada y (b) 24 Hr de las

curvas de distribución acumulada de las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 para cada muestra. De la misma forma se hizo para las intersecciones entre las curvas de 24-48 Hr, 48-72 Hr y 72-168 Hr

La figura 4.9 presenta las velocidades de crecimiento de granos para gadolinio, en ella se puede observar que al aumentar el tamaño del Área disminuye la velocidad de crecimiento, esto indica que el crecimiento tiende a estabilizarse. En los dos primeros crecimientos se tienen altas velocidades, presentando rectas con pendientes mayores. En el tercer crecimiento los granos pequeños pasan a formar parte de los granos mayores, esto sucede antes de pasar el cero de las ordenadas, pasando el cero su velocidad disminuye notoriamente. En el cuarto tratamiento se observa que la cantidad de granos pequeños es mínima, por lo que los granos grandes ya no tienen con que seguir creciendo, provocando que la velocidad disminuya más, surgiendo así, una competencia entre granos grandes.

La figura 4.10 presenta las velocidades de crecimiento para granos de ytrio pirólisis. En ésta muestra el crecimiento con tendencia estabilizante, es más evidente que en la muestra de gadolinio. El primer tratamiento alcanza tamaños de grano pequeños, conforme avanzan los tratamientos se alcanzan tamaños de grano mayores.

La figura 4.11 presenta las velocidades de crecimiento para granos de ytrio convencional. En ésta grafica se observa un

comportamiento inverso al de gadolinio. El primer recocido no presenta velocidad de crecimiento, ésto se debe a que ya ha llegado a los tamaños de grano más grandes, y se visualiza en la gráfica por la recta horizontal. En el segundo recocido la velocidad de crecimiento aumenta, después tiende a estabilizarse. El tercer recocido alcanza la mayor velocidad de crecimiento, el último recocido presenta una velocidad de crecimiento menor que el recocido anterior, el comportamiento de estabilización es más notorio que en los dos tratamientos anteriores a éste.

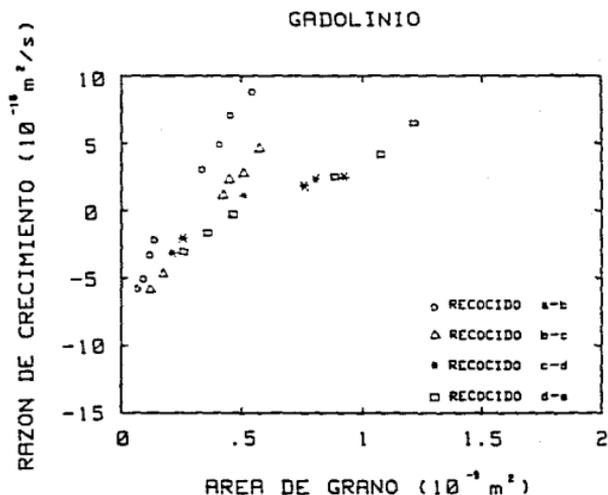


Fig.4.9 Velocidad de crecimiento en función del Área de grano para la muestra de gadolinio.

PIROLISIS

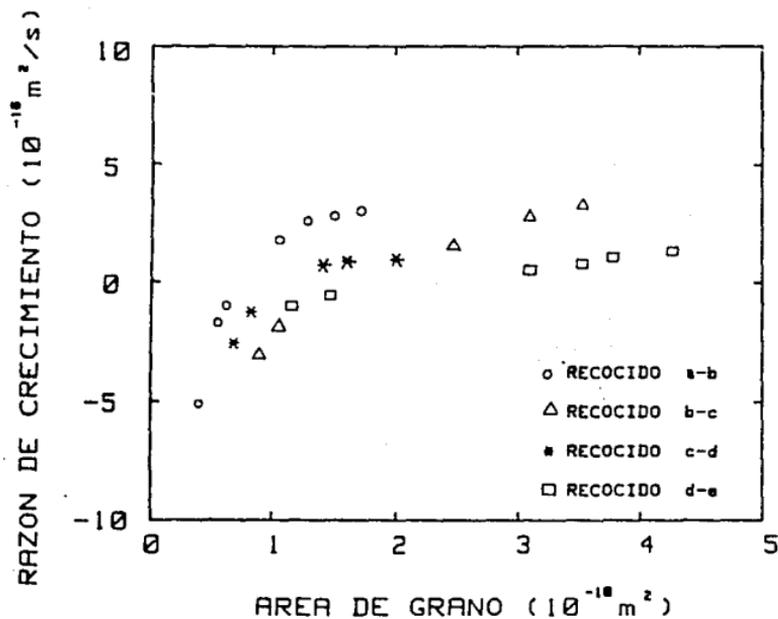


Fig.4.10 Velocidad de crecimiento en función del área de grano para la muestra de ytrio pirólisis.

YTRIO

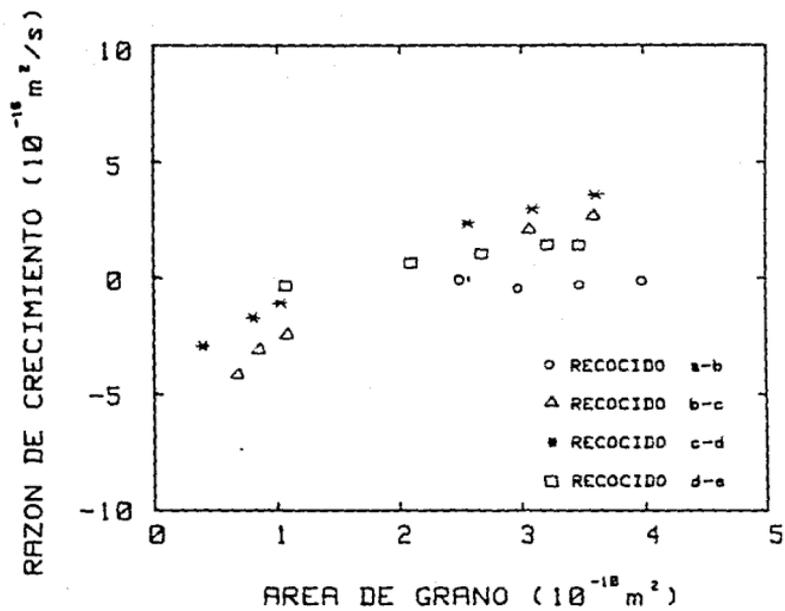


Fig.4.11 Velocidad de crecimiento en función del área de grano para la muestra de ytrio convencional.

IV.4 DIFRACCION DE RAYOS X

Fueron analizadas por difracción de rayos X [24] las tres muestras de llegada, con el fin de observar la influencia en la de fase superconductoras debido al tipo de preparación.

La figura 4.12 muestra el patrón de difracción para ytrio pirólisis. El pico de mayor intensidad, es el del plano 101 [25], que corresponde a la fase superconductoras. Este patrón presenta todos los picos, que se encuentran reportados en la literatura [25], solo con un ligero corrimiento.

La figura 4.13 es el patrón de difracción para ytrio convencional. Se observa que el pico del 100 % de fase superconductoras, es mayor que el pico que presenta ytrio pirólisis, esto puede ser, por que esta difractando una mayor cantidad de partículas orientadas en ese plano. Este pico presenta un corrimiento a la derecha, que corresponde a una desviación del 3.59 % con respecto al valor reportado en la bibliografía [25], esto puede deberse al tipo de preparación; donde pudo haber alguna contaminación.

La figura 4.14 presenta el patrón de difracción de gadolinio. Esta es la muestra que concide más con la reportada en la bibliografía [25], en cuanto a intensidad y a la posición del pico del 100 % de fase conductoras, sin embargo, no presenta todos los picos, lo cual puede deberse al tipo de preparación.

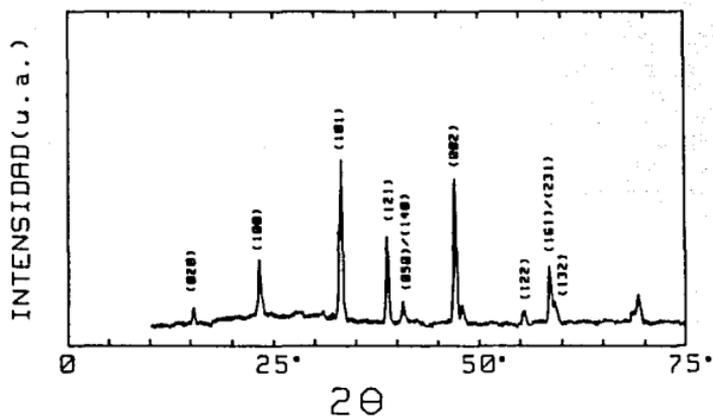


Fig.4.12 Patron de difracción para la muestra de ytrio pirólisis llegada.

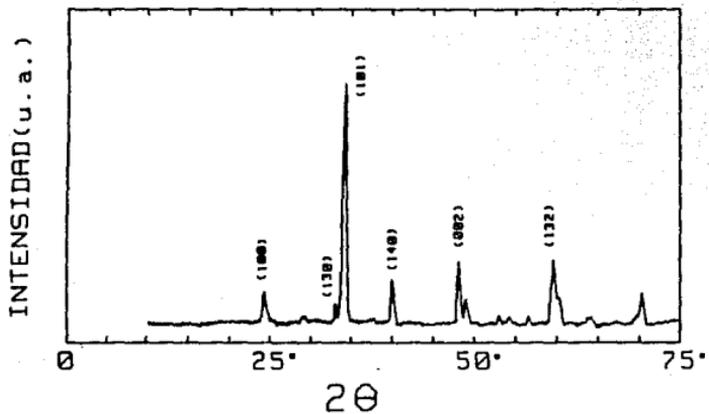


Fig.4.13 Patrón de difracción para la muestra de ytrio convencional llegada.

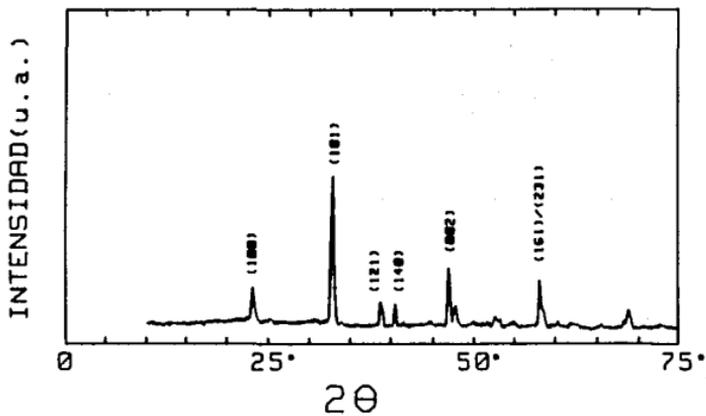


Fig.4.14 Patron de difracción de la muestra de gadolinio llegada.

La tabla 4.2 muestra los valores de hkl, 2θ y la distancia interplanar de los picos más sobresalientes de las tres muestras con las que se trabajó, comparandolas con los valores reportados en la bibliografía [25].

Tabla 4.2 Valores obtenidos de los patrones de difracción.

YTRIO DATOS REPORTADOS			YTRIO PIROLISIS		YTRIO CONVENCIONAL		GADOLINIO	
hkl	2θ	$d(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$
020	15.13	5.852	15.4	5.753	15.4	5.753		
100	22.80	3.897	23.1	3.850	23.1	3.850	23.0	3.866
101	32.82	2.727	33.1	2.706	34.0	2.636	32.9	2.722
050	38.48	2.338	38.7	2.326	39.7	2.270	37.6	2.392
002	47.57	1.910	47.7	1.906	47.9	1.899	47.5	1.914
122	55.82	1.646	55.2	1.663				
161	58.20	1.584	58.4	1.580			58.2	1.585
132	58.80	1.569	59.0	1.565	59.5	1.553	58.6	1.575

CAPITULO V
CONCLUSIONES

CAPITULO V : CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el método de preparación influye en el tipo y cantidad de fases, sin existir diferencias notorias en cuanto a la superconductividad.

Los óxidos cerámicos de ytrio pirólisis e ytrio convencional presentan comportamientos diferentes en su cinética de crecimiento, pero los tamaños de grano finales que se alcanzan son de magnitudes similares. Esto se reafirma de los resultados de difracción de rayos X, ya que los valores de las distancias interplanares son aproximados. Las muestras de ytrio preparadas por métodos distintos presentaron los mismos picos reportados en la literatura, con pequeñas desviaciones. Esto indica que el método de preparación es independiente de los resultados obtenidos.

El óxido cerámico de gadolinio presenta la cinética de crecimiento más alta de las tres muestra con las que se trabajó, ya que en principio parte de tamaños de grano mayores a los tamaños de las dos muestras de ytrio, que al recocerse incrementará notoriamente su tamaño.

Los superconductores estudiados demostraron que los métodos convencionales de crecimiento de grano tienen poco futuro para la producción de monocristales, además de que los recocidos afectan a la temperatura crítica del material. Los caminos más

seguros para explotar las propiedades eléctricas y electrónicas de estos materiales son su producción por técnicas de crecimiento unidireccional de películas delgadas para incrementar la densidad de corriente.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES

- Es necesario determinar la influencia del recocido sobre la temperatura crítica del superconductor.
- Sería conveniente realizar un estudio a fondo en las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas de óxidos cerámicos superconductores.
- Probar las técnicas de crecimiento unidireccional, y comparar con las técnicas convencionales.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. L.F. Magaña, Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 1988.
2. Kurt H. Miska, *Journal of Metals*, Jan 1988.
3. D.U. Gubser, *Journal of Metals*, Jan 1988.
4. Edward M. Engler, Submitted Chemistry, 7/8/87.
5. J.M. Ziman, Cambridge University Press, 1972.
6. C.S. Pande, A.K. Singh and A. DasGupta, *Journal of Metals*, Jan 1988.
7. L. Vazquez, Tesis Facultad de Química, 1987.
8. R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom, Preprint.
9. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Preprint.
10. F.P. Okamura, S. Suero, I. Nakai and A. Ono, *Mater. Res. Bull.*
11. Y. Oda, I. Nakada, T. Kohara and K. Asayama, *Jpn J. Appl. Phys.*, 26 No 5, 1987.
12. S. Sato, I. Nakada, T. Kahara and Y. Oda, *Jpn J. Appl. Phys.*, 26 No 5, 1987.
13. T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak, Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
14. H.W. Zandbergen, R. Gronsky, M.Y. Chu, L.C. Dejonghe, G.F. Holland and A. Stacy. Submitted to *Proc. MRS*, Fall Meeting, Boston 1987.
15. A. Ono and T. Tanaka, Submitted to *Jpn J. Appl. Phys.*
16. D. Shi, D.W. Capone II, K.C. Goretta, K.Zhang and G.T. Goundey. U.S. Government Argonne National Laboratory,

Argonne, IL 60439, U.S.A.

17. R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, V.Y. Lee, M.L. Ramirez, R.J. Savoy and R.D. Jacowitz, Submitted Solid State Physics, 5/27/87.
18. L. Martinez, J.L. Albarran, S. Valdes and J. Fuentes, Physica C 152, 1988.
19. L. Martinez, L. Vazquez, J.L. Albarran, J. Fuentes, E. Carrillo, A. Mendoza, E. Orozco, J.G. Pérez Ramirez, R. Pérez, L. Cota, J.L. Boldu and M. José Yacaman, Materials Science and Engineering, A 110, 217, 1987.
20. D. Shi, K. Zhang and D.W. Capone II. Argonne National Laboratory, Argonne, IL. 60439.
21. J.D. Livingston, A.R. Gaddipati and R.H. Arendt, MRS, Boston Dec 1987.
22. W.W. Mullins, J. Appl. Phys, 28, 331, 1987.
23. L. Martinez and W.D. Nix, Scripta Metall, 15, 757 (1982).
24. B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Second edition, 1978.
25. R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler and R.J. Savoy. Appl. Phys. Lett. 50 (26), Jun 1987.

REFERENCIAS COMPLEMENTARIAS

26. D. Shi, D.W. Capone II, K.C. Goretta, K. Zhang and G.T. Goudey. Argonne National Laboratory, Argonne, Il. 60439.
27. E.M. Engler, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R.B. Beyers, G. Lim, P.M. Grant, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, J.E. Vazquez and R.J. Savoy, American Chemical Society, 1987.
28. Xiaojun YU and M. Sayer, Physica C 159 (1989).
29. M. Sarikaya, B.L. Tiel and I.A. Aksay, J. Mater. Res. Vol. 2 No 6, Nov-Dec 1987.
30. H.M. O Bryan and P.K. Gallagher, J. Mater. Res. Vol.3, No 4, Jul-Aug 1988.
31. R. Ramesh and G. Thomas, J. Mater. Res. Vol.4, No 3, May-Jun 1989.
32. R. Pérez, J.G. Pérez Ramirez, M. Avalos, J. Reyes, L. Martinez, E. Orozco, E. Carrillo, A. Mendoza, J.L Albarran, J. Fuentes, J.L Boldú and M. José Yacamán. American Society of Electron Microscopy, Annual Meeting 1987. Baltimore, Ma. U.S.A.
33. J. van den Berg, C.J. van der Beek, P.H. Kes, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, H.W. Zandbergen, F.P.F. van Berkel and D.J.W. Ijdo, Submitted to Europhysics Letters, 1987.
34. A.F. Marshall, R.W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh and R.H. Hammond, Submitted Phys Rev.
35. Yoshitami Saito, Takashi Noji, Akihiko Endo, Naoaki Higuchi, Kenji Fujimoto, Tokuju Oikawa, Atsuhiko Hattori and Kazuyuki

Furuse. Japanese Journal of Applied Physics, vol 26, No 5,
May, 1987.

36. H. Rosen, E.M. Engler, T.C. Strand, V.Y. Lee and D. Bethune
Research Report, 1987.
37. Frank Herman, Submitted Solid State Physics, 8/6/87.
38. H. Rosen, E.M. Engler, T.C. Strand, V.Y. Lee and D. Bethune,
Submitted Physics, 4/22/87.
39. Ira Bloom, B.S. Tami and M.C. Hash, J. Mater. Res. Vol. 4,
No 5, Sep-Oct 1989.