

PMM/T - 26/95

IT/T - 6/95



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE
INTERFASES
FORMADAS
DURANTE LA
FABRICACIÓN
DE PELÍCULAS
GRUESAS
SUPERCONDUCTORAS
SOBRE DIFERENTES
SISTRATOS**

Enrique Nicolás Nieva

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**Estudio de interfases formadas durante la fabricación
de películas gruesas superconductoras
sobre diferentes sustratos (*)**

por Ing. Enrique Nicolás Nieva

**Director
Dra. Delia Arias
Co-Director
Lic. Virgilio Goldbeck**

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1995

INDICE

ABSTRACT	i
RESUMEN	ii
OBJETIVOS	iv

CAPITULO I	1
------------------	---

INTRODUCCION

1 . 1 - Algunos Aspectos Fenomenológicos y Teóricos	3
1 . 2 - Superconductor de Alta Temperatura Crítica	12
1 . 3 - Aplicaciones	19

CAPITULO II	21
-------------------	----

PROCESO DE FABRICACION DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

II . 1 - Método de Fabricación	21
II . 2 - Materiales de Partida	22
II . 3 - Reacciones	23
II . 4 - Proceso de Tres Etapas	26
II . 5 - Caracterización del Producto Obtenido	29
II . 5 . a - Microestructura	30
II . 5 . b - Identificación de Fases Mediante Técnicas de Rayos X	33
II . 5 . c - Microanálisis	33
II . 5 . d - Propiedades Superconductoras	34

CAPITULO III	43
ESTUDIO DE INTERFASES ENTRE EL CERAMICO	
SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y OTROS MATERIALES	
III . 1 - Método Experimental	45
III . 1 . a - Sustratos	45
III . 1 . b - Películas	47
III . 1 . c - Tratamientos Térmicos	48
III . 1 . d - Observación de las Interfases	49
III . 1 . e - Ensayos de Bajas Temperaturas	50
III . 2 - Resultados	51
III . 2 . a - Sustratos Metálicos	51
III . 2 . b - Sustratos Cerámicos	68
III . 2 . c - Sustratos Cerámicos con Intercapa Metálica	75
CAPITULO IV	
91	
DISCUSION Y CONCLUSIONES	
IV . 1 - Discusión de los Resultados	92
IV . 1 . a - Sustratos Metálicos	92
IV . 1 . b - Sustratos Cerámicos	93
IV . 1 . c - Sustratos Cerámicos con Capa Intermedia Metálica	95
IV . 2 - Conclusiones	98
REFERENCIAS	100
AGRADECIMIENTOS	103

ABSTRACT

High critical temperature ceramic superconductor of the yttrium-barium-copper-oxygen (YBCO) system was manufactured, trying to arrive at the final composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Dense slabs of the material were prepared through a 3-step thermal treatment, with maximum temperatures at 910, 915 and 920 °C respectively. In order to add oxygen to the product, this gas was blown on the slabs during cooling down of the third step.

The samples were observed by optical and electron scanning microscopy, phases being identified by X-ray diffraction and compositions measured by electron microprobe analysis. The final product was a ceramic of medium porosity, the desired composition and low impurity content. Electrical resistance vs. temperature experiences showed the onset of the superconducting transition at 94.7K, 1.4K wide. *ac* magnetic susceptibility measurements confirmed the samples had the magnetic properties of the superconducting state.

A part of the same YBCO ceramic was prepared and painted on different metallic and ceramic substrates. They were submitted to sintering heat treatments in order to get thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films. The film-substrate interfaces were observed in the optical and scanning electron microscopes, phases identified with EDAX (Energy Dispersive X-rays Analysis) and compositions measured with electron microprobe analysis. Superconducting properties of the films were analysed through measurements of electrical resistance vs. temperature.

The sample on which the YBCO film was deposited on an alumina substrate with a previously deposited thin film of silver exhibited properties which apparently make them more suitable for a possible technological application.

RESUMEN

Se fabricó el superconductor cerámico de alta temperatura crítica del sistema ytrio-bario-cobre-oxígeno (YBCO) buscando la composición final $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. El material se produjo en forma de pastillas densas utilizando un tratamiento térmico de tres etapas. Las temperaturas máximas alcanzadas en cada etapa fueron sucesivamente 910, 915 y 920 °C. Durante el descenso de temperatura de la última etapa se hizo circular oxígeno sobre las pastillas con el objeto de lograr una buena oxigenación del producto.

Se realizaron observaciones con microscopio óptico y con microscopio electrónico de barrido. Se identificaron fases con rayos X y se midieron composiciones con microsonda electrónica. El producto final resultó un cerámico de mediana porosidad, con la composición buscada y con una baja proporción de impurezas. Se hicieron mediciones de resistencia eléctrica vs. temperatura en las que se observó la temperatura de "onset" de la transición superconductora a 94,7K, y el ancho de transición de 1,4K. También se hicieron mediciones de susceptibilidad magnética *ac* que confirmaron, en las muestras, las propiedades magnéticas del estado superconductor.

Con el mismo cerámico YBCO fabricado, debidamente procesado, se preparó una pasta de consistencia adecuada y se la depositó sobre diferentes sustratos metálicos y cerámicos pintando con una espátula. Se realizaron distintos tratamientos térmicos de sinterizado sobre las probetas preparadas con el propósito de obtener películas gruesas densas de composición $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Se analizaron las interfases producidas durante el sinterizado por el contacto de la película con los sustratos. Se realizaron observaciones con microscopio óptico y con microscopio electrónico de barrido. Se identificaron fases con EDAX (Energy Dispersive Analysis X-ray) y se midieron composiciones con microsonda electrónica. Se analizaron las propiedades superconductoras de las películas en base a mediciones de resistencia eléctrica vs. temperatura.

Se encontró que las probetas que mejor respondieron a los requisitos mínimos necesarios para una posible aplicación tecnológica, fueron aquéllas en las que se depositó la película de YBCO sobre un sustrato de alúmina sobre el que previamente se había depositado una capa delgada de plata.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es lograr una primera aproximación al diseño de sistemas de película gruesa con materiales cerámicos superconductores de alta temperatura crítica (SATC), aplicables a dispositivos que aprovechen las especiales propiedades de estos novedosos materiales.

Se ha elegido para este estudio el cerámico en base a ytrio, bario, cobre y oxígeno, de composición $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, que sin ser de los SATC el que presenta mayor temperatura de transición superconductora, es uno de los más estudiados hasta el presente y además simple de procesar.

Para la elección de los materiales usados como sustratos para las películas gruesas se tuvieron en cuenta algunas características del comportamiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ en contacto con los mismos. Se consideró también, en vista de una posible aplicación tecnológica, la conveniencia de probar como sustratos materiales de posible utilización industrial.

La presentación del trabajo se estructura de la siguiente manera:

- En el CAPITULO I se presenta, a modo de introducción en el tema, una recopilación de algunos de los aspectos teóricos y fenomenológicos, y las características más relevantes de estos materiales superconductores.
- En el CAPITULO II se detalla el proceso de fabricación del cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ en forma de pastillas densas. Se presentan los resultados del análisis de las características microestructurales y las propiedades superconductoras del producto obtenido.
- En el CAPITULO III se presentan los resultados de las observaciones realizadas sobre distintos sistemas cerámico superconductor / sustrato.
- En el CAPITULO IV se realiza la discusión de los resultados, y se presentan las conclusiones.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de una nueva clase de material superconductor que posee una relativa alta temperatura crítica T_c (temperatura de transición del estado normal al estado superconductor), realizado por Bednorz y Müller [1] en el año 1986, se produjo en el mundo científico un gran interés por investigar, caracterizar y resolver los principales problemas básicos y tecnológicos relacionados con este nuevo tipo de materiales.

El fenómeno de la superconductividad había sido observado por primera vez en el año 1911 por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes [2] en el mercurio a temperaturas por debajo de los 4K. Onnes observó cómo desaparecía totalmente la resistencia eléctrica de este metal al enfriarlo a temperaturas cercanas al cero absoluto, usando helio líquido como fluido refrigerante.

Sin embargo, la ausencia de resistencia al flujo de la corriente eléctrica no era la única característica extraordinaria que se observaría. En 1933 dos físicos alemanes, Walter Meissner y Robert Ochsenfeld [3], descubrieron que un superconductor podía también expeler el campo magnético de su interior cuando se enfriaba por debajo de la temperatura de transición. Este efecto es conocido hoy como *efecto Meissner*.

Durante muchos años no se encontró una teoría satisfactoria que predijera las observaciones. Se propusieron teorías fenomenológicas (como la de London, y la de Ginzburg-Landau) que formulaban una serie de ecuaciones con las cuales se podía describir parcialmente el fenómeno. Recién en 1957 John Bardeen, Leon N. Cooper y J. Robert Schrieffer

desarrollaron una teoría, la conocida como BCS, que da una explicación microscópica aceptable de la superconductividad.

A partir del descubrimiento de Onnes en 1911 se investigó el fenómeno de la superconductividad en distintos materiales, principalmente en metales de uso común y aleaciones, pero sin avances importantes en lo que respecta a conseguir más altos valores de temperatura de transición. Metales puros como el plomo, el niobio, el indio o el cadmio son superconductores que fueron investigados desde un comienzo y que presentan bajos valores de T_c . Entre los superconductores investigados antes del descubrimiento de los SATC (que llamaremos superconductores convencionales), los mayores valores de T_c se lograron en las aleaciones especiales denominadas A-15. Una de ellas, el Nb_3Ge , alcanza el estado superconductor a los 23.3K [4].

La importancia del trabajo de Bednorz y Müller radica no solo en el hecho de haber logrado un salto hacia más altos valores de T_c , sino que además, el sistema en el cual trabajaron, **La-Ba-Cu-O**, con el que alcanzaron una T_c aproximada de 35K, fue la base de las investigaciones posteriores que permitieron avances más sorprendentes. Pocos meses más tarde del anuncio de estos resultados, el grupo de Chu y colaboradores [5], de la Universidad de Houston logró obtener una T_c de alrededor de 92K trabajando con el sistema **Y-Ba-Cu-O**.

En posteriores investigaciones con los sistemas **Bi-Sr-Ca-Cu-O** [6] y **Tl-Ba-Ca-Cu-O** [7], se han observado valores de T_c de 110K y 125K respectivamente. Simultáneamente fueron descubiertos nuevos compuestos orgánicos con valores de T_c más altos (8 a 10K). A estos descubrimientos siguió el hallazgo de las propiedades superconductoras en fullerenos (moléculas de 60 o más átomos de carbono) dopados con potasio (K_3C_{60} , con $T_c=18K$) y en fulleridos como el Cs_2RbC_{60} con $T_c=33K$. Recientemente se ha encontrado en un material de base cuprato dopado con mercurio y procesado a altas presiones, una transición superconductora alrededor de los 150K.

I . 1 - Algunos Aspectos Fenomenológicos y Teóricos

Una sencilla descripción del comportamiento de un superconductor convencional puede ser representada mediante el diagrama de fases campo magnético aplicado vs. temperatura (Figura I-1a). Se puede observar en la Figura I-1 que el material se conserva en el estado superconductor dentro de una región determinada por valores máximos de temperatura y campo. Esta región corresponde al *estado Meissner*, en donde se registra tanto un valor de resistencia eléctrica cero como expulsión del campo magnético del interior del volumen del material. Para campo cero el valor límite de temperatura del estado superconductor es la temperatura crítica de campo cero T_{c0} . Para temperatura cero el valor límite de campo del estado Meissner es el campo crítico H_{c0} .

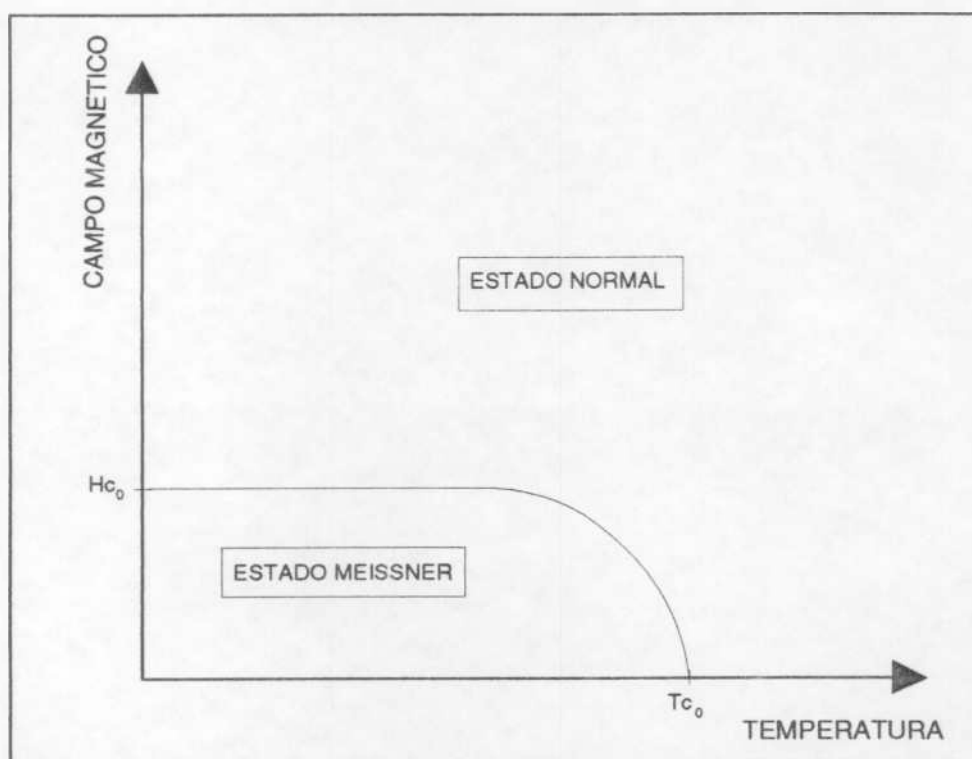


Figura I-1a - Diagrama de fases H-T de un superconductor convencional.

Como se mencionó antes, a lo largo de las investigaciones acerca de la superconductividad, se desarrollaron algunos modelos fenomenológicos para interpretar el comportamiento de estos materiales. Los dos modelos más relevantes fueron los desarrollados por London, y por Ginzburg-Landau.

F. y H. London [8] sugirieron que el comportamiento de un metal superconductor podría ser correctamente descrito por un par de ecuaciones (ecuaciones de London) que juntas describirían la electrodinámica de la corriente eléctrica circulante en el estado superconductor (supercorriente). Estas ecuaciones no fueron deducidas de propiedades fundamentales y no "explican" el fenómeno. Son restricciones de las ecuaciones ordinarias del electromagnetismo, y fueron introducidas en la medida que el comportamiento deducido de estas leyes estaba de acuerdo con lo observado experimentalmente. Por su parte, la teoría del modelo de Ginzburg-Landau [9] es una alternativa a la teoría del modelo de London pero, a diferencia de ésta que es puramente clásica, usa conceptos de mecánica cuántica.

El gran paso hacia adelante en el desarrollo de una teoría microscópica de la superconductividad fue dado en 1957. Bardeen, Cooper y Schrieffer desarrollaron una teoría, llamada posteriormente teoría BCS [10], la cual explica el comportamiento microscópico del estado superconductor para los metales superconductores convencionales.

Según esta teoría las supercorrientes se deben a electrones que viajan apareados a través del material. Estos pares electrónicos (conocidos como *pares de Cooper*) se forman por la interacción entre electrones y fonones de la red cristalina. Esta particular interacción no sólo neutraliza la repulsión entre las dos partículas de carga eléctrica de igual signo, sino que produce una fuerza de atracción entre ellas que depende fuertemente de la temperatura. Efectivamente, por arriba de cierta temperatura las fluctuaciones térmicas destruyen los *pares de Cooper* y por lo tanto desaparece el estado superconductor.

En el estado superconductor el material tiene resistencia eléctrica cero pues los electrones apareados no interaccionan con átomos ni impurezas de la red cristalina, por lo que no se verifica un "scattering" (dispersión) de los pares del mismo modo en que se produce en

una corriente de electrones en un conductor convencional.

Numerosos experimentos han comprobado la existencia de estos pares en el estado superconductor. Un experimento clave es la medición del *efecto Josephson ac*, el que se manifiesta a través de una corriente de electrones de efecto túnel oscilatoria que se produce cuando se aplica una tensión continua a una juntura de materiales superconductor / normal / superconductor. La frecuencia de esta corriente es proporcional al voltaje multiplicado por la carga de los portadores de la supercorriente. Las mediciones comprobaron que la carga de estos portadores es $2e$.

De acuerdo con las teorías reconocidas, la respuesta de los superconductores a los campos magnéticos está determinada por dos longitudes microscópicas características. Una de ellas es la longitud λ , que representa la profundidad de penetración dentro del superconductor de un campo magnético aplicado. Es la distancia desde la superficie hacia el interior del material a la cual se verifica que decaen totalmente las corrientes inducidas por un pequeño campo magnético aplicado. Estas corrientes inducidas crean, a su vez, un campo magnético que cancela precisamente el campo aplicado en el resto del material. Esta longitud tiene que ver con la fuerza del efecto Meissner. En superconductores convencionales puede variar de cientos a decenas de miles de angstroms.

La otra longitud característica es la longitud de coherencia ξ . Representa el hecho que la densidad de superelectrones, que están circulando por una región superconductora, no cambia abruptamente con la distancia desde el límite entre la región superconductora y una región normal, sino que sólo puede cambiar en forma apreciable dentro de una distancia determinada (Figura I-1b). Esta distancia representaría entonces la interfase más angosta posible entre una región superconductora y una región normal. En superconductores convencionales típicos esta distancia varía entre los cientos y los miles de angstroms.

La relación entre estas dos distancias define dos diferentes categorías de materiales superconductores: tipo I y tipo II.

En los superconductores tipo I la longitud de coherencia es mayor que la profundidad de penetración. Por debajo de T_{c0} , cuando el campo magnético aplicado supera cierto valor crítico (H_c) que depende del material, penetra en el volumen destruyendo totalmente el estado superconductor. Son por lo general materiales de baja temperatura crítica y campo crítico, y por lo tanto de bajo interés tecnológico. El diagrama de fases H-T representado en **Figura I-1a** corresponde a un superconductor de este tipo.

En **Figura I-1b** se representa la situación simplificada de una interfase entre una región normal (en la cual hay un campo magnético aplicado $< H_c$), y una región superconductora, para un material tipo I. Tal como se dijo antes, se ve que en el límite entre ambas regiones no hay un cambio brusco en el comportamiento dentro del superconductor. El campo magnético penetra la distancia λ dentro del mismo, y la densidad de superelectrones n_s se incrementa suavemente sobre una distancia que corresponde a la longitud de coherencia ξ .

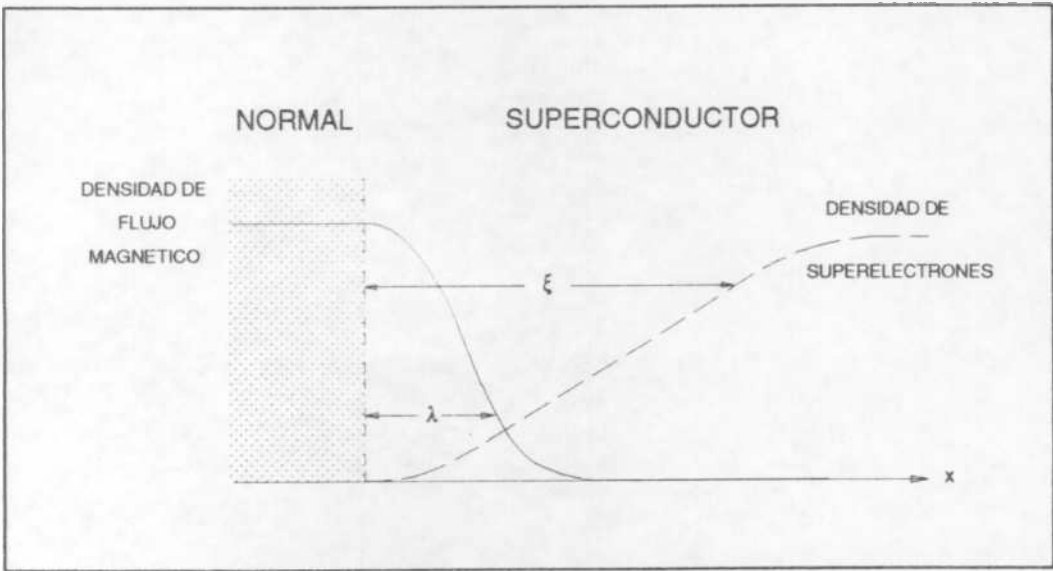


Figura I-1b - Profundidad de penetración λ , y longitud de coherencia ξ , en la interfase entre una región superconductora y una región normal.

En Tabla I-1 se presentan los valores de T_{c0} y H_{c0} para algunos elementos superconductores tipo I.

	T_{c0} [K]	H_{c0} [Gauss]
Aluminio	1,2	99
Cadmio	0,5	30
Galio	1,1	51
Indio	3,4	276
Iridio	0,1	20
Plomo	7,2	803
Mercurio α	4,2	413
Mercurio β	4,0	340

	T_{c0} [K]	H_{c0} [Gauss]
Osmio	0,7	63
Renio	1,7	201
Rutenio	0,5	66
Tantalio	4,5	830
Talio	2,4	171
Torio	1,4	162
Estaño	2,7	306
Zinc	0,9	53

Tabla I-1: Valores de temperatura crítica ($H=0$), y de campo crítico ($T=0$), para algunos elementos superconductores tipo I.

Por otra parte, en el caso que $\lambda > \xi$ resulta un comportamiento superconductor tipo II. En este caso el material se mantiene superconductor aún después de que cierto valor de campo aplicado penetra en el volumen del material. Estos materiales tienen mucho mayor interés tecnológico por las mayores corrientes que pueden transportar y por los mayores campos magnéticos que pueden soportar.

En la década del 50 el físico ruso Alexei A. Abrikosov desarrolló una teoría acerca del comportamiento de un superconductor tipo II en un campo magnético. Se puede representar en un diagrama de fases H vs. T (campo aplicado y temperatura). Por el particular comportamiento frente a los campos magnéticos quedan definidos dos campos críticos: el campo crítico inferior H_{c1} , y el campo crítico superior H_{c2} , ambos dependientes de T (Figura I-2a).

Al igual que en los superconductores tipo I existe la fase correspondiente al *estado Meissner*, en donde el campo es expulsado totalmente del cuerpo del superconductor.

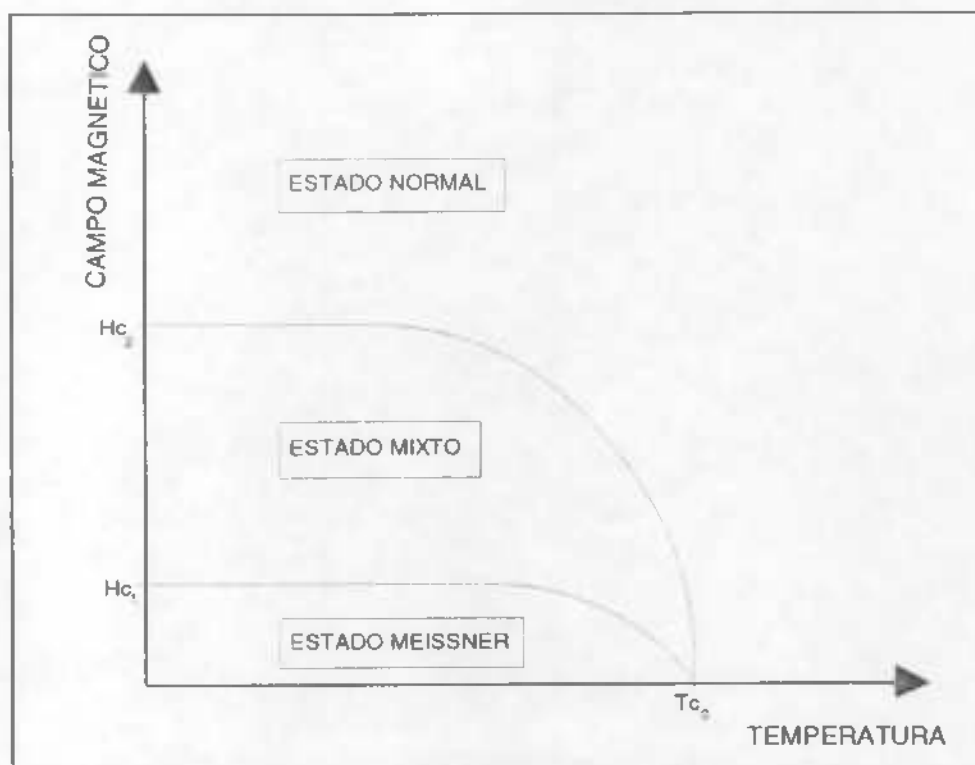


Figura I-2a - Modelo de Abrikosov. Diagrama de fases $H - T$ donde se observa el comportamiento de un superconductor tipo II convencional ante la presencia de un campo magnético.

Encontrándose el superconductor en el *estado Meissner*, si se aumenta el campo aplicado por arriba del valor crítico inferior, el campo magnético comienza a penetrar en forma de líneas de flujo discretas, que tienen un valor constante por lo que son considerados cuantos de flujo. Estas líneas, que se conocen como vórtices, se acomodan en una particular disposición formando una red de patrón triangular.

En este caso el material se encuentra en el *estado mixto*, en el cual las propiedades varían con la posición en una forma periódica. Hacia el centro de cada vórtice la densidad de superelectrones n_s cae totalmente a cero, por lo que a lo largo del centro de cada vórtice se

está en presencia de un núcleo de material en estado normal.

En **Figura I-2b** se puede ver la representación de una distribución de vórtices dentro del *estado mixto* en un superconductor tipo II, cuando se aplica un campo magnético apenas superior al H_{c1} . Se puede ver también en la misma figura: la variación de n_s , y de la densidad de flujo magnético con la posición.

Los vórtices pueden representarse entonces como formados por un "núcleo normal" de radio $\sim \xi$, rodeado por un vórtice de supercorrientes que permiten al campo magnético extenderse hasta un radio $\sim \lambda$.

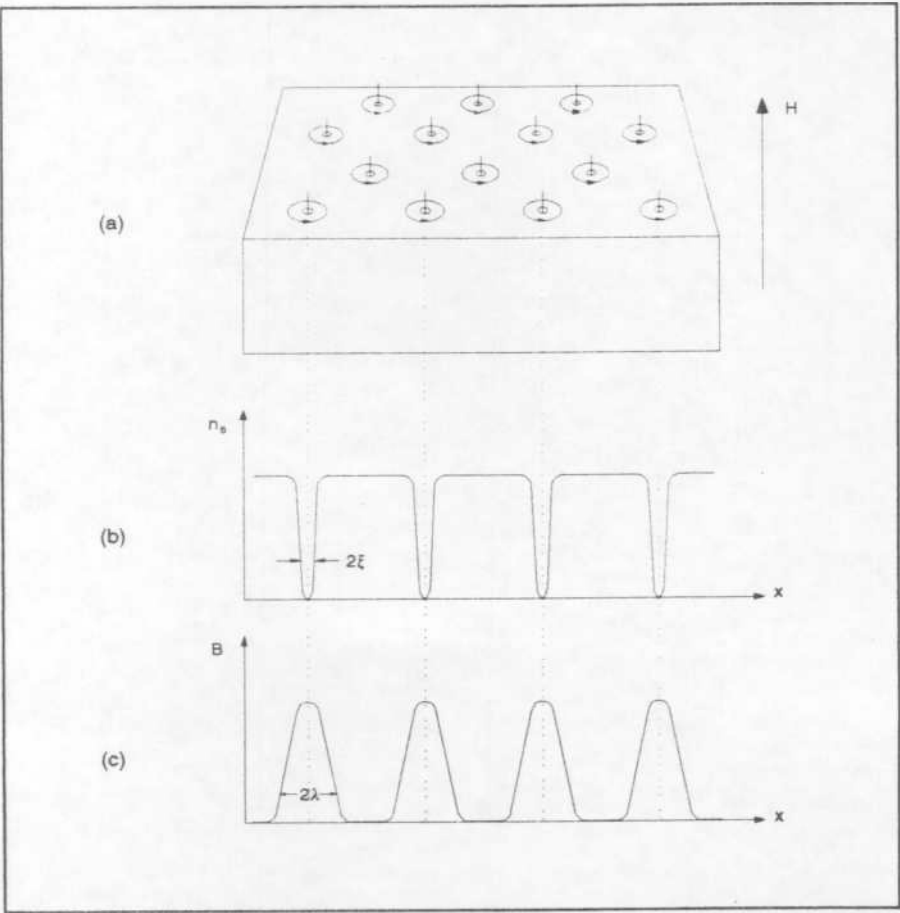


Figura I-2b - Estado mixto de un superconductor tipo II, en un campo magnético aplicado apenas superior al campo crítico inferior H_{c1} . (a) Red de vórtices; (b) variación de la densidad de superelectrones con la posición; (c) variación de la densidad de flujo magnético.

Al incrementarse el campo magnético aplicado, la densidad de vórtices aumenta "debilitando" el estado superconductor hasta que éste desaparece totalmente. En este momento el campo magnético penetra totalmente en el material. Por otro lado, al aumentar la temperatura los vórtices comienzan a desplazarse de sus posiciones produciendo disipación, hasta que llegan a impedir el flujo de las supercorrientes destruyendo también de este modo el estado superconductor.

En **Tabla I-2** se muestran valores de T_{c_0} y H_{c_2} de elementos y compuestos de este tipo.

Compuesto	T_{c_0} [K]	H_{c_2} [mT] medidos a 4,2K
Nb ₃ -Re	10	8.400
Ti-Nb	9	11.000
Nb ₃ Sn	18	23.000
Nb ₃ Ge	23,3	38.000
Nb ₃ Ga	20,3	34.000
PbMo ₆ S ₈	15,3	60.000

Tabla I-2: Valores de temperatura crítica ($H=0$), y de campo crítico superior H_{c_2} ($T=0$), para algunos compuestos superconductores tipo II.

Los superconductores de alta temperatura crítica (SATC) presentan, tal como su nombre lo indica, altos valores de T_c ; además, los valores de campo crítico superior son tan elevados (>100 Tesla) a temperaturas cercanas al cero absoluto que se pueden medir sólo en las cercanías de la temperatura crítica.

Estos materiales pueden considerarse superconductores tipo II, sin embargo muestran que no responden totalmente al modelo de Abrikosov. Las discrepancias surgen cuando son ensayados bajo campos magnéticos de magnitudes similares a las que soportarían en una

aplicación tecnológica. En estas condiciones muestran resistencias eléctricas aún más elevadas que el mismo cobre (comparados ambos a la misma temperatura).

Las investigaciones muestran un comportamiento irregular de la red de vórtices dentro del "estado mixto", la cual no sería una estructura totalmente rígida sino que mostraría también una "fase líquida" de vórtices (fase líquida en el sentido de que no hay un patrón periódico en la distribución de los vórtices, sino que hay un ordenamiento solo de corto alcance). Esta fase que es resultado de las características especiales de este nuevo tipo de materiales se debe a las enormes fluctuaciones térmicas a que están sometidas las líneas de flujo, bajo ciertas condiciones de campo y temperatura. El movimiento de los vórtices debido a estas fluctuaciones disipa energía e introduce resistencia eléctrica en el material. Al hacer descender la temperatura esta fase especial de vórtices se "congela" y las líneas de flujo se ven impedidas de moverse de sus sitios de red regular. En este momento se observa entonces que la resistencia eléctrica desaparece.

Esto es lo que se observaría si la muestra estuviera totalmente "limpia". Pero, los materiales usualmente poseen una gran densidad de defectos e impurezas químicas donde los vórtices tienden a anclarse, con el objeto de minimizar energía. Lo que se observaría entonces al "condensar" los vórtices sería un patrón irregular de líneas de flujo. En consecuencia se forma una "fase amorfa", un "estado vítreo" de vórtices.

El anclaje de líneas de flujo es deseable pues previene el movimiento de las mismas, permitiendo una mayor corriente de carga en los materiales. Este modelo "vítreo" de vórtices ha permitido predecir el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura, la corriente y el campo magnético.

La afirmación de que las interacciones electrón-fonón, causantes de la superconductividad "convencional", no pueden ocurrir por arriba de los 40K, ha originado nuevas propuestas acerca del origen de la superconducción en los cupratos superconductores de alta T_c . Muchas conservan el marco de la teoría BCS pero proponen otros mecanismos para la formación de los pares. Otros modelos incluyen novedosos conceptos y un significativo

apartamiento a la teoría BCS.

Otra variable que debe ser tomada en cuenta, sobre todo pensando en las aplicaciones tecnológicas de estos materiales, es la densidad de corriente crítica J_c . En pocas palabras puede definirse como la máxima corriente que puede soportar el material sin perder su estado superconductor. Las mediciones normalizadas de esta variable se realizan a 77K para los superconductores de alta temperatura crítica.

1.2 - Superconductor de Alta Temperatura Crítica

El material bajo estudio en el presente trabajo es uno de los primeros de la familia de SATC en ser sintetizado y aplicado con distintas técnicas a dispositivos variados. Corresponde a un compuesto del sistema cerámico ytrio-bario-cobre-oxígeno (YBCO).

Es importante señalar algunas de las características principales de estos cerámicos, en particular las correspondientes a la fase superconductora. El conocimiento de estos detalles es necesario para entender los aspectos fundamentales del proceso de síntesis.

La fase superconductora de mayor T_c de este sistema ha sido aislada e identificada como la de composición $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [11], con $0 \leq x \leq 0,15$. Este compuesto es llamado comúnmente 123. El subíndice $7-x$ del oxígeno indica que el contenido del mismo en la estructura es variable (está influenciado por las variables del proceso de síntesis).

La estructura cristalográfica de la fase superconductora puede definirse como una perovskita [12] deficiente en oxígeno y de simetría ortorrómbica. La misma fue determinada en sucesivos trabajos usando difracción de rayos X en polvos y en monocristales [13], y difracción de neutrones [14]. Los parámetros de red encontrados son los siguientes:

$$a = 3,82 \text{ \AA} ; b = 3,89 \text{ \AA} ; c = 11,68 \text{ \AA}.$$

La estructura se puede representar básicamente como un apilamiento de planos atómicos: $\text{CuO} - \text{BaO} - \text{CuO}_2 - \text{Y} - \text{CuO}_2 - \text{BaO} - \text{CuO}$ (Figura I-3), en donde los rasgos más importantes para las propiedades superconductoras son, por un lado la presencia de los planos bidimensionales CuO_2 en los cuales tiene lugar la superconducción, y por otro lado el ordenamiento de las vacancias de oxígeno en los planos CuO que producen "cadenas" Cu-O-Cu unidimensionales a lo largo del eje b . Estas cadenas, junto con los otros planos intercalados, actuarían como "reservorios" de carga para la superconducción. Este modelo se denomina "modelo de transferencia de carga" [15].

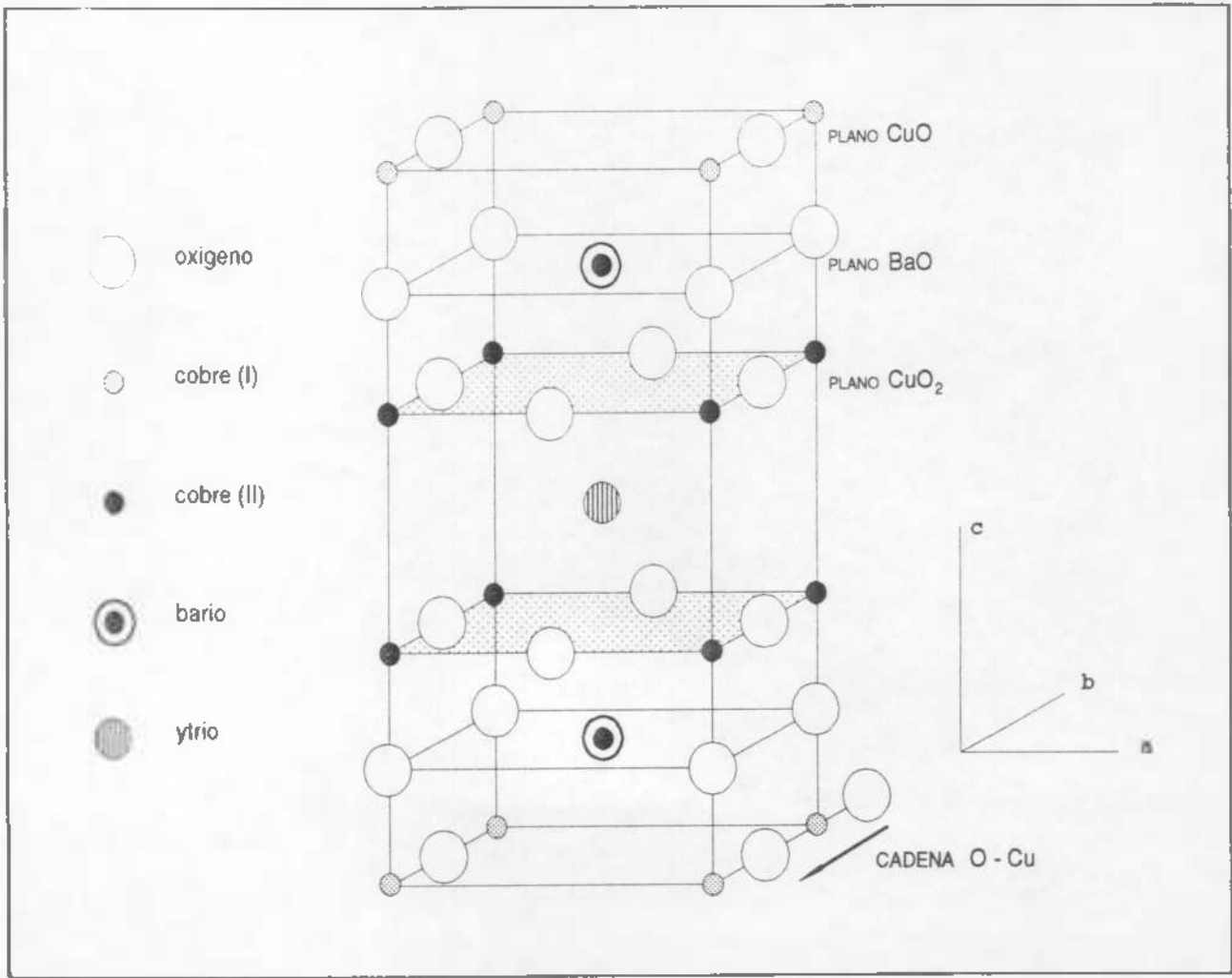


Figura I-3 - Celda unitaria ortorrómbica del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Los datos experimentales disponibles permiten encontrar algunos rasgos comunes entre el YBCO y otros de los nuevos superconductores descubiertos, a pesar de algunas diferencias sustanciales en estructura cristalina y propiedades físicas. Estos rasgos podrían resumirse en: (a) baja sensibilidad de T_c a la naturaleza química de la tierra rara sustituida por el ytrio, indicando la escasa interacción entre estos iones y los electrones conductores (excepto en el caso en que es reemplazado por praseodimio); (b) sensibilidad de T_c a la sustitución de cobre, y; (c) gran sensibilidad de T_c al contenido de oxígeno.

Como se acaba de decir, cambios en el contenido de oxígeno en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ afectan fuertemente sus propiedades superconductoras. Según los modelos propuestos, los sitios de oxígeno asociados con esta variación corresponden a los de las cadenas unidimensionales del eje b antes mencionadas. Es así cómo, cuando hay siete átomos de oxígeno por celda unitaria, dichas cadenas estarían completas con los átomos de oxígeno formando una estructura totalmente ordenada. A medida que se produce una desoxigenación de la estructura, los sitios de las cadenas se van vaciando, el grado de orden se va reduciendo, y hay un número finito de átomos de oxígeno moviéndose a sitios entre las cadenas y sobre los sitios del eje a , sobre el plano basal. Eventualmente, cuando los átomos de oxígeno remanente están igual y aleatoriamente distribuidos entre estos dos sitios, la estructura se transforma de ortorrómbica en tetragonal.

Los dos casos extremos corresponderían a dos materiales muy diferentes en su comportamiento. En el caso de $x=1$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$), el material se comporta como un aislante, no superconductor y de simetría cristalográfica tetragonal.

Por su parte para $x=0$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), el compuesto presenta las siguientes características de interés: simetría cristalográfica ortorrómbica, superconductor con T_c alrededor de 92 K, y con comportamiento macroscópico metálico por arriba de T_c .

Entre estos dos valores extremos de contenido de oxígeno en la estructura, se observa una variación muy particular de los valores de T_c . Ver **Figura I-4**.

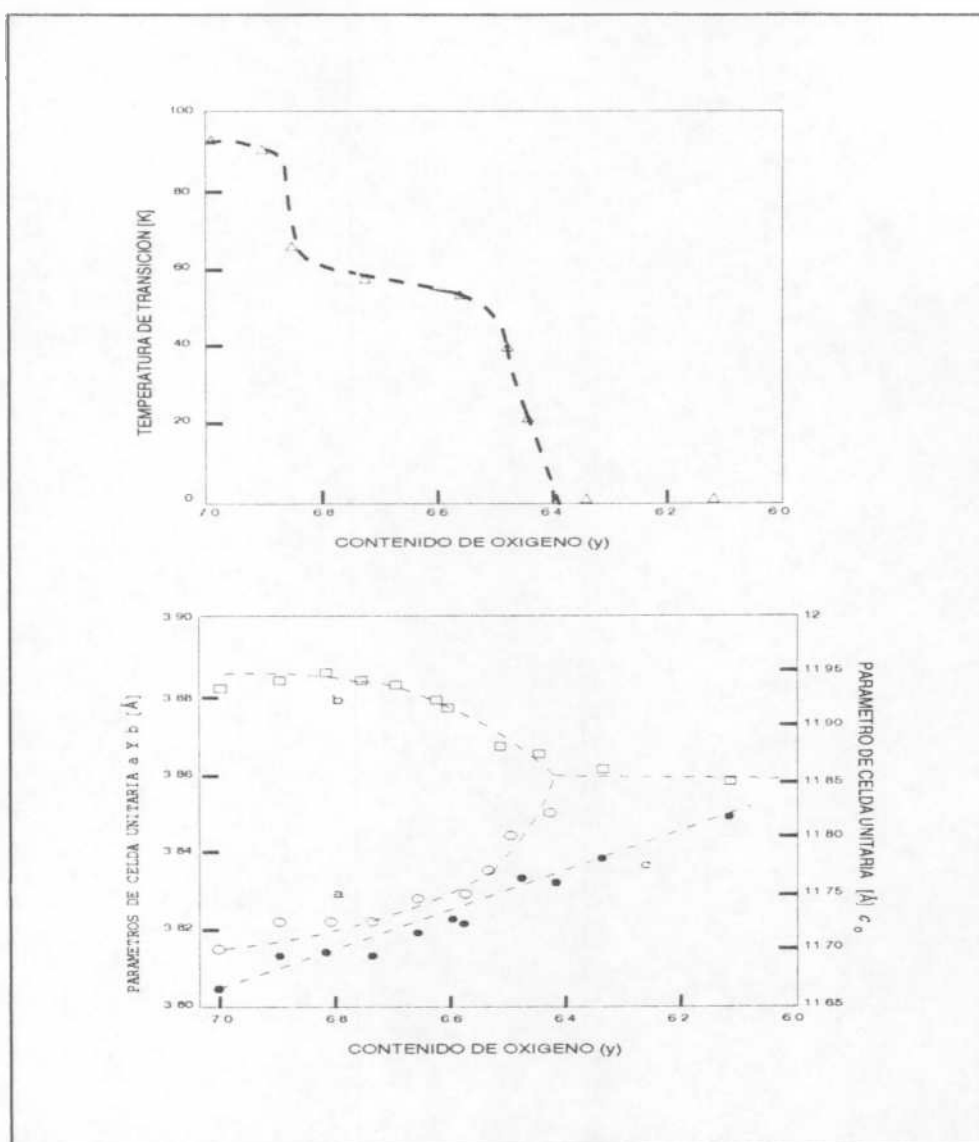


Figura I-4 - En el gráfico superior se observa cómo cambia sustancialmente la temperatura de transición del compuesto $YBa_2Cu_3O_y$, al variar el contenido de oxígeno. El material presenta tres zonas bien definidas: mantiene un alto valor de T_c hasta $y \approx 6.85$, luego decae y se observa una meseta con valores de T_c entre 50 y 60 K aproximadamente. A partir de $y \approx 6.5$ se verifica una brusca caída del valor de T_c hasta que desaparece totalmente la superconductividad para valores de $y < 6.4$. En el gráfico inferior está representada la variación de los parámetros de red de la celda unitaria del mismo compuesto en función también del contenido de oxígeno. Se puede ver claramente cómo cambia la simetría cristalográfica de tetragonal a ortorrómbica a partir de un contenido de oxígeno superior a $y \approx 6.4$. También se observa un aumento en el parámetro c . De ref. [16].

Tal como se dijo antes, partiendo de un producto totalmente oxigenado y al ir produciéndose una desoxigenación del compuesto, los átomos de oxígeno abandonan las cadenas **Cu-O-Cu** de la celda ortorrómbica, originando un reacomodamiento en el plano basal $a - b$, haciendo ambos ejes equivalentes, y causando por lo tanto que la celda unitaria de la estructura se convierta en tetragonal. Por debajo de $\sim 6,4$ (índice de oxígeno en la fórmula del compuesto) la estructura es totalmente tetragonal, y por arriba de $\sim 6,5$ es ortorrómbica, con el nivel de distorsión aumentando suavemente a medida que aumenta el contenido de oxígeno. No hay evidencia de que ocurra un pronunciado colapso en la simetría de la fase entre estos valores recién mencionados, sino más bien parece ser que el cambio estructural es el resultado del decrecimiento lineal de la distorsión ortorrómbica.

Esta transición es totalmente reversible y se produce a una temperatura que depende de la presión parcial de oxígeno. En un trabajo de Tarascón y Bagley [16] se observó la transición a los 740 °C para una presión parcial de oxígeno de una atmósfera. Por arriba de esta temperatura la celda unitaria se vuelve tetragonal y, muestras templadas desde este estado no exhiben propiedades superconductoras. Por ello es muy importante, en la fabricación del material, diseñar el descenso de temperatura lo más lento posible para evitar la retención de la fase tetragonal. La regla general dice que a mayor presión parcial, mayor temperatura de transición ortorrómbica-tetragonal (Ver Figura I-5). Esto debe tomarse con cuidado pues existe un límite superior de oxigenación con presiones parciales elevadas a partir del cual las propiedades superconductoras desmejoran.

Un resultado de la transformación tetragonal-ortorrómbica es la aparición de líneas de maclas paralelas a (110) [17]. Surgen del "acomodamiento" de las tensiones desarrolladas durante la transformación. Otra característica importante observada es que entre los 400 y los 500 °C se produce la mayor pérdida o absorción de oxígeno en las muestras [18]. En Figura I-6 se puede apreciar claramente este efecto.

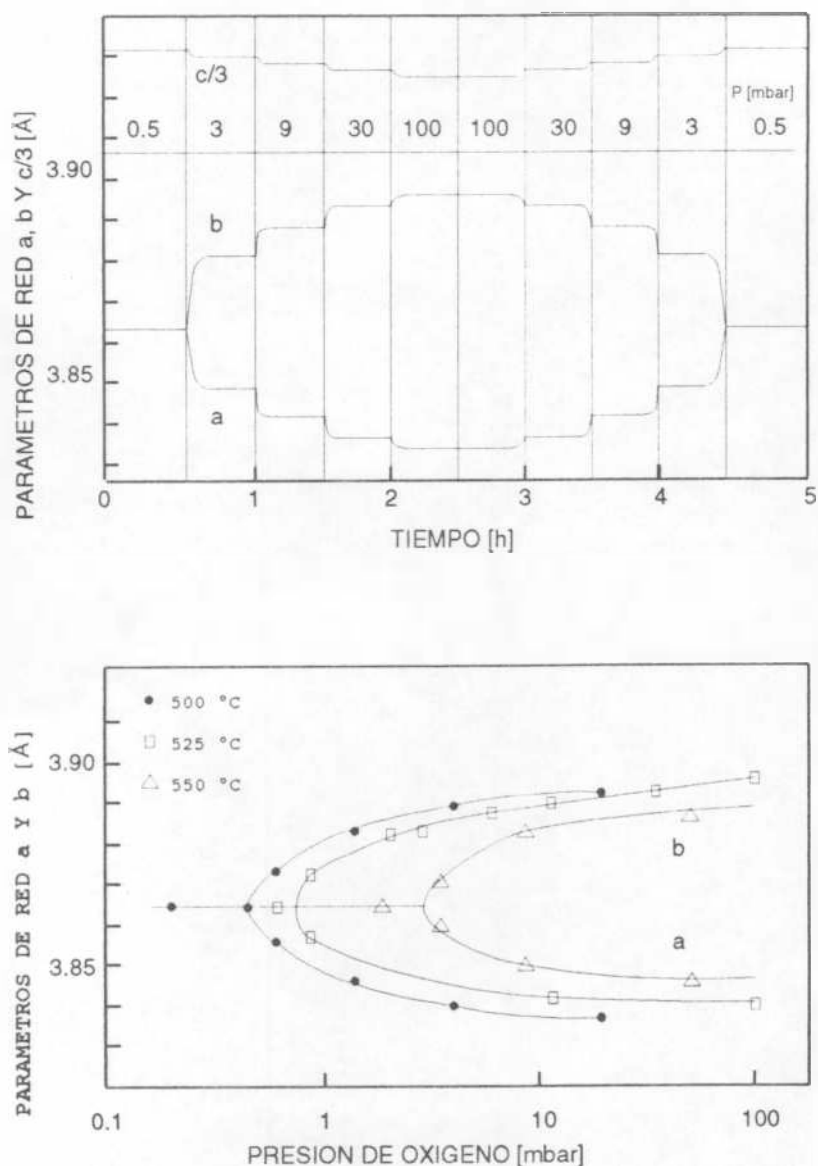


Figura I-5 - Influencia de la presión parcial de oxígeno en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. En el gráfico de arriba se observa la forma en que varían los parámetros de red a , b , y $c/3$ al variar la presión parcial en escalones cada cierto intervalo de tiempo y manteniendo la temperatura constante en 525 °C. En el gráfico de abajo por su parte, se muestra cómo evolucionan los parámetros de red a y b al aumentar la presión parcial. Las curvas corresponden a tres valores de temperaturas mantenidas constantes durante la experiencia [16].

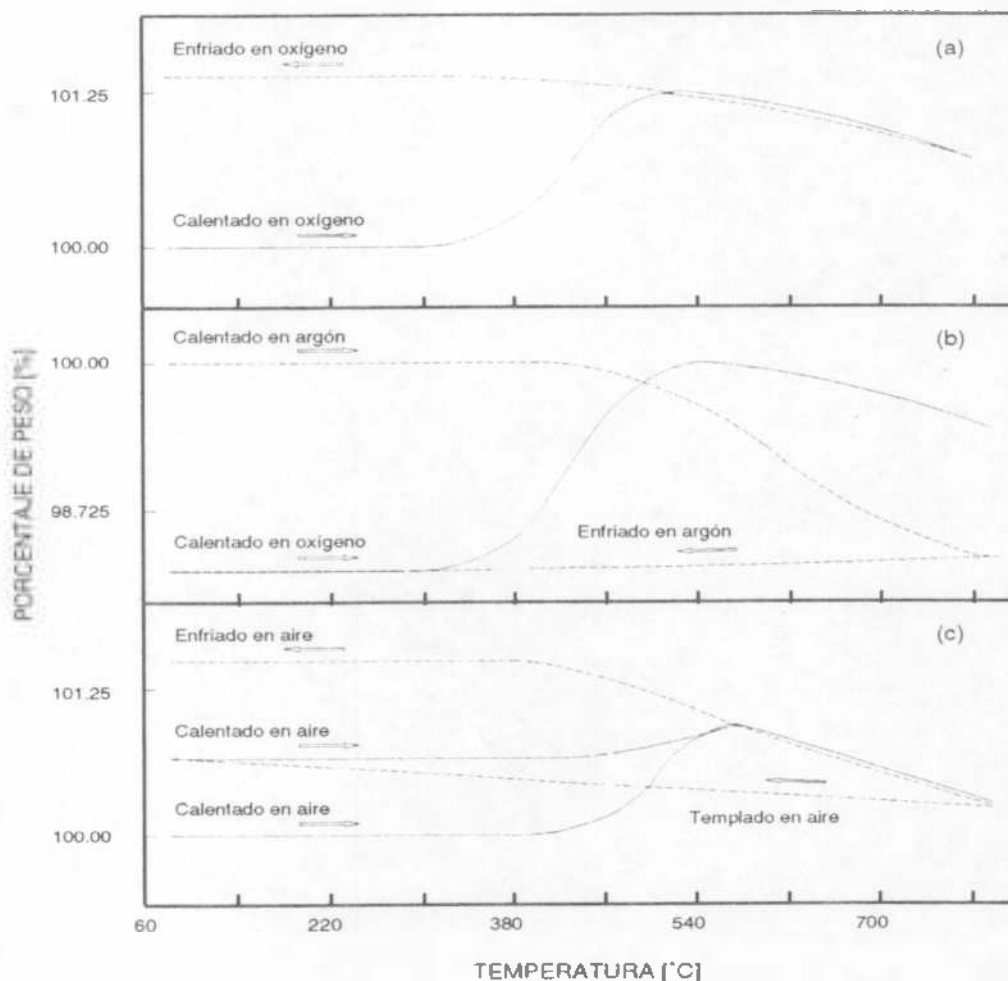


Figura I-6 - Ganancia y pérdida reversible de oxígeno en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ calentando y enfriando en distintas atmósferas, mostradas en trazos de una termogravimetría. En (a) la muestra tratada en vacío, o sea previamente desoxigenada, es calentada y enfriada en atmósfera de oxígeno a bajas velocidades de subida y descenso de temperaturas. En (b), la misma muestra, también tratada en vacío, es calentada en atmósfera de argón, luego enfriada también en argón y finalmente re-calentada en oxígeno. En (c), la misma muestra tratada en vacío es ahora: calentada en aire, templada en aire, re-calentada en aire y enfriada lentamente en aire. Todas estas experiencias [18] muestran cómo se verifica la mayor absorción de oxígeno por parte del compuesto entre los aproximadamente 400 y 550 °C. También muestra la importancia de la velocidad de enfriamiento en el proceso de oxigenación.

I . 3 - Aplicaciones

Las dos características principales de los superconductores, resistencia eléctrica cero y expulsión total del campo magnético, fueron las que pusieron en la mira desde un principio a estos materiales en función de las interesantes aplicaciones tecnológicas que prometían. Un salto muy importante se dio a partir del descubrimiento de los nuevos SATC. Efectivamente, estos materiales podían ser fácilmente enfriados con nitrógeno líquido (punto de ebullición: 77K), con lo cual se superaban los escollos del uso del helio líquido como fluido refrigerante (muy caro), o del hidrógeno líquido (p. de e.: 20,3 K), más económico que el helio pero más peligroso.

El procesamiento de estos materiales en distintas formas ha permitido a la industria desarrollar distintos dispositivos que aprovechan sus propiedades.

Por ejemplo, el éxito alcanzado en la fabricación de películas delgadas (thin films) ha permitido el diseño de dispositivos electrónicos usando esta tecnología. Estas películas se obtienen por distintas técnicas: deposición laser, "sputtering", CVD (deposición química en fase vapor) y otras. Las propiedades pueden ser fácilmente controladas y se logran densidades de corriente críticas elevadas (del orden de 10^5 a 10^6 A/cm²). Los dispositivos electrónicos que se fabrican pueden ser de carácter pasivo o activo. La electrónica basada en esta técnica gana en velocidad, bajo ruido, bajas pérdidas eléctricas y alta eficiencia para una amplia variedad de aplicaciones en comunicaciones electrónicas y procesamiento de señales.

Por otro lado, se ha avanzado también en el procesamiento de cables y cintas de material superconductor, de modo de obtener productos que puedan soportar los requerimientos para una aplicación utilitaria. Esto es, productos durables que soporten el proceso de manufactura, y que tengan capacidad para conducir altas corrientes bajo campos magnéticos intensos a 77 K. Hasta el momento se han logrado fabricar cables con densidades de corriente crítica de 10^4 a 10^5 A/cm².

Las aplicaciones en el campo de la energía a partir de las cintas y cables pueden ser

variadas: pueden incluir motores, electrónica de potencia, transporte y almacenamiento de energía, entre otras.

Otra aplicación que está ganando terreno, debido a la sencillez de su tecnología y a los interesantes resultados que se obtienen, es la aplicación de películas gruesas de cerámicos superconductores a la tecnología de circuitos híbridos, fundamentalmente en la aplicación en distintas variedades de filtros de señal.

CAPITULO II

PROCESO DE FABRICACION DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

En el presente capítulo se describe el proceso de fabricación de pastillas densas del cerámico YBCO. Los datos obtenidos de la caracterización de este producto fueron útiles para el posterior análisis comparativo con los resultados obtenidos en la fabricación de películas gruesas del mismo material.

II . 1 - Método de Fabricación

Para la preparación del material superconductor de alta temperatura crítica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ se utilizó un proceso convencional de fabricación de cerámicos.

El método empleado para fabricar el material en forma de pastillas densas fue el de *sinterizado* de polvos previamente compactados. El término *sinterizado* designa los cambios geométricos que se producen cuando un conjunto de partículas es llevado a una temperatura elevada, y dejada en ésta un tiempo determinado. Durante este proceso se consigue el enlace y la densificación de los polvos finos.

El principio físico es sencillo. Dos partículas en contacto forman un sistema en no-equilibrio termodinámico debido a que su energía superficial no es mínima. Llevado a alta temperatura el sistema trata de minimizar esa energía, y se forman cuellos o puentes de materia entre las partículas. La formación de estos cuellos se debe a la transferencia de materia desde un lugar de la partícula hacia otro, originando cambios en las formas y medidas de los poros

(poros: espacios libres de materia sólida entre partículas). Estos cambios en la porosidad pueden llevar a convertir un material poroso en un material más denso después del sinterizado.

Se partió de la base de un proceso de fabricación empleado previamente por este mismo autor [19]. A diferencia con ese proceso, que consistía en un tratamiento térmico en cuatro etapas, se optó por diseñar un proceso de solo tres etapas (dos de pre-reacción, y una de sinterizado). Se cambiaron los perfiles de los programas de temperatura-tiempo del tratamiento térmico y se redujeron los valores de temperatura máxima en cada etapa.

Para la realización de los procesos de fabricación, y para el diseño de los programas del tratamiento térmico se tuvo cuidado con las variables que influyen en el contenido final de oxígeno. Fundamentalmente fue necesario controlar la atmósfera en que se realizó la etapa de oxigenación, la programación y control de la temperatura, y las velocidades de calentamiento y enfriamiento en el horno.

II . 2 - Materiales de Partida

Para la fabricación de las muestras se utilizaron como materiales de partida: OCu (óxido de cobre), Y_2O_3 (óxido de ytrio), y BaO_2 (peróxido de bario).

Un detalle que tiene que ser tenido en cuenta para obtener la relación deseada entre iones 1 : 2 : 3, es un correcto conocimiento de los contenidos de **Y**, **Cu** y **Ba** en los óxidos de partida. Mientras se tenía certeza del contenido de **Y** y **Cu** en los óxidos de ytrio y de cobre utilizados (se usó materia prima de alta pureza), no ocurría lo mismo con el compuesto de bario disponible, que es mayoritariamente peróxido pero que también incluye en su composición óxido de bario BaO , y moléculas de H_2O . Para conocer con precisión el contenido del elemento bario en el compuesto que provee al mismo en la fórmula final se hizo necesaria la determinación química de su factor gravimétrico.

Un compuesto de bario también muy utilizado como materia prima es el carbonato de

bario (CO_3Ba). En el presente trabajo se optó por utilizar el bario en forma de peróxido. Algunas de las razones experimentales de esta elección pueden resumirse en los siguientes puntos:

- (a) se simplifican sustancialmente las reacciones. Las velocidades de reacción son mucho más rápidas; esto puede ser entendido comparando la relativa estabilidad del carbonato respecto a la del peróxido;
- (b) asegura la ausencia de carbonatos en el compuesto final, los cuales ubicándose en los bordes de grano pueden limitar la corriente crítica intergrano [20];
- (c) no se requieren caminos de escape para productos gaseosos desde el interior del volumen, los cuales afectarían la porosidad del producto final (usando carbonatos se producen reacciones del siguiente tipo: $\text{CO}_3\text{Ba} + \text{OCu} \rightarrow \text{BaCuO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$) [20];
- (d) se ha observado que a una misma temperatura y tiempo de sinterizado se obtiene un producto final con por lo menos un 15 % menos de fase 123 usando carbonato [21];
- (e) se ha informado que el uso del peróxido produce muestras más densas y homogéneas en forma reproducible [22].

La síntesis y el manipuleo de estos materiales es dificultoso, por su reactividad con los compuestos de los crisoles, por la gran hidratación de los compuestos ricos en bario, y por la inestabilidad misma del material en presencia de agua (se han observado y estudiado reacciones tales como: $2 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{Ba}(\text{OH})_2 + 5 \text{CuO} + \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ [23]). Es por estas razones que tanto los productos intermedios como los finales son mantenidos en lo posible en desecadores o en recipientes con vacío.

II . 3 - Reacciones

Durante la reacción principal, que es una reacción en estado sólido, además de producirse la fase 123 como producto final, se producen una serie de reacciones intermedias,

pudiendo quedar además compuestos sin reaccionar. El producto final, a menos que el proceso sea delicadamente refinado, contiene heterogeneidades locales.

La naturaleza y cantidad de estas fases está estrechamente relacionada con la cinética del conjunto completo de reacciones. Existe una gran dificultad en determinar composiciones químicas en polvos sintetizados debido a la abundancia de fases en equilibrio, en no-equilibrio y fases metaestables [24-26], y también debido a la heterogeneidad de sus composiciones en el volumen del material, así como la pobre solubilidad y frecuente coprecipitación de los componentes en los medios usados en los análisis químicos. Como dificultad adicional surge el hecho que la cinética de reacción de los polvos está fuertemente afectada por una serie de parámetros específicos tales como el tamaño de grano, la distribución del tamaño de grano, la forma del grano, el área de contacto entre los granos en función del tiempo, la presión de vapor y la velocidad de evaporación [27].

De acuerdo con la estructura del sistema $Y_2O_3 - BaO - CuO$ [28, 29], con la fase 123 pueden coexistir las fases OCu (simetría cristalina monoclinica), $BaCuO_2$ (cúbica) y la fase de composición Y_2BaCuO_5 , conocida como "fase verde" o fase 211, , de simetría ortorrómbica [30]. Ver Figura II-1.

La fase $BaCuO_2$ (cuprato de bario), se forma durante el proceso (surge de la reacción del BaO_2 con el OCu), y se ha informado que se la encuentra en pequeñas cantidades en el producto final, aún cuando la pesada de óxidos de partida sea muy cuidadosa como para obtener una exacta relación 1 : 2 : 3 de los iones de ytrio, bario y cobre [31].

Se ha encontrado que la reacción de formación del compuesto 123 comienza aproximadamente a los 800 °C [21], y se ha sugerido que su formación involucra tres sucesivas etapas [32]:



Los tres compuestos que ocupan el lado izquierdo en la reacción (3) son justamente las

"impurezas" más frecuentemente detectadas en muchos polvos o películas preparadas por diversas técnicas [33-37].

También se ha observado, por arriba de los 800 °C, la presencia de la fase $Y_2Cu_2O_5$. Ha sido explicada como originándose de la reacción del 123 que ya está formado, y el CO_2 presente en el aire durante el calentamiento [38]. Su determinación se ve por lo general dificultada en análisis de rayos X por el solapamiento de sus picos principales de difracción con algunos picos de la fase 123.

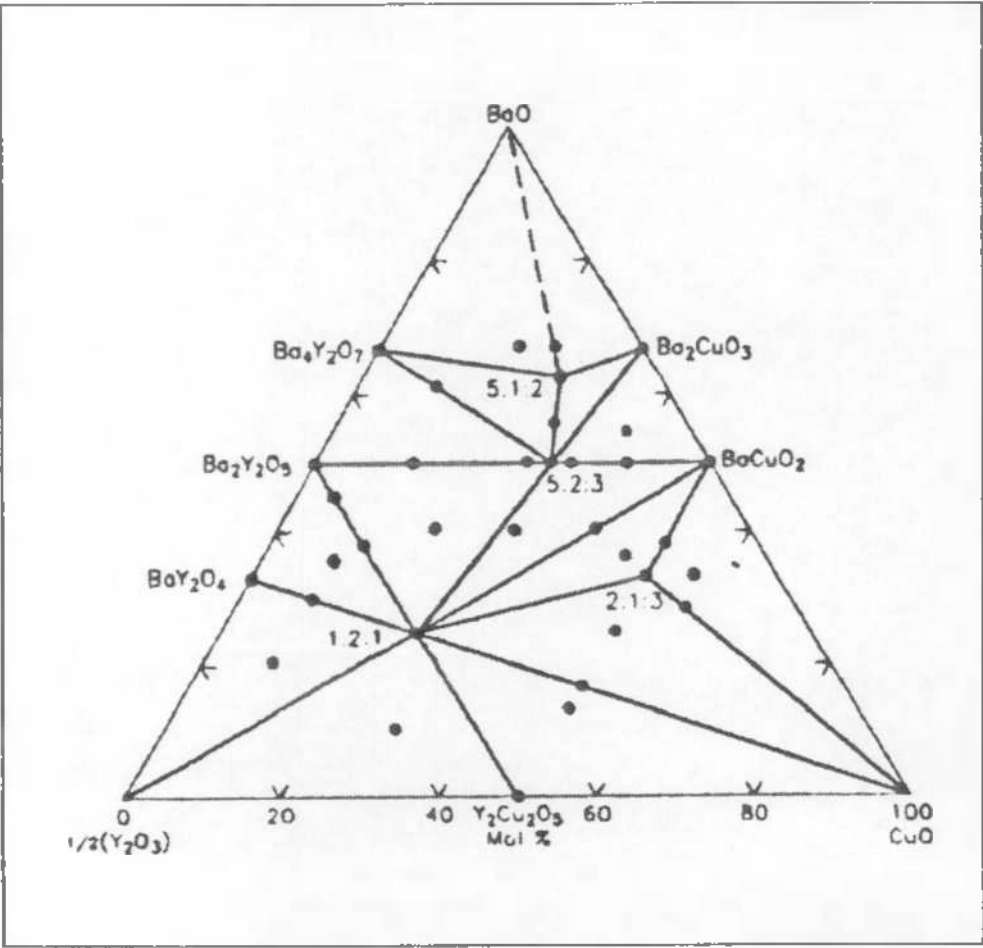


Figura II-1 - Diagrama de fases ternario del sistema BaO-Y₂O₃-CuO a ~900 °C en aire [39].

2:1:3 = Ba₂YCu₃O_{7-x}; 1:2:1 = BaY₂CuO₅; 5:2:3 = Ba₅Y₂Cu₃O₈; 5:1:2 = Ba₅YCu₂O₈.

II . 4 - Proceso de Tres Etapas

A continuación se expone un detalle de los distintos pasos por los que pasaron los polvos durante su procesamiento:

1 - En primer lugar fueron cuidadosamente pesados los óxidos de partida con el objeto de obtener la correcta relación entre iones del compuesto buscado $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. La materia prima usada fue: óxido de cobre [reactivo grado analítico, Mallinckrodt], óxido de ytrio [pureza 99,99%, Alfa], peróxido de bario [reactivo grado analítico, Mallinckrodt].

Los polvos luego de ser pesados en una balanza digital fueron finamente molidos y mezclados en mortero de ágata hasta obtener una mezcla lo más homogénea posible. Luego fueron prensados en una matriz de acero inoxidable con una presión uniaxial de 3 ton/cm^2 . Se obtuvieron de este modo pastillas de $\sim 12,5 \text{ mm}$ de diámetro y $\sim 3 \text{ mm}$ de alto con un alto grado de compactación. Esta densificación previa que sufren los polvos es importante para acelerar el proceso de reacción en estado sólido que se produce durante el sinterizado. Sirve además para reducir la reacción con el material del crisol durante el tratamiento térmico.

2 - Las pastillas preparadas fueron colocadas en una navecilla de alúmina, y ésta a su vez situada en el centro del horno en el cual se llevó a cabo el tratamiento térmico.

El equipo utilizado para los tratamientos fue: un horno horizontal tubular CHEVENARD-JOUMIER con un tubo de alúmina de 65 mm de diámetro por 600 mm de largo, un controlador PID de temperatura programable DIGITRONIK DCP216 YAMATAKE-HONEYWELL, un regulador de potencia de estado sólido, y una termocupla Pt-10% Rh.

Para llevar a cabo la etapa del tratamiento en la cual se requería atmósfera de oxígeno, se diseñó especialmente un dispositivo consistente en un tubo de cuarzo transparente cerrado en uno de sus extremos, y con un capuchón con tres conectores al exterior en el otro extremo, dentro del cual fuera posible colocar las navecillas (Figura II-2). En Figura II-3 se representa un esquema de la instalación completa de tratamientos térmicos.

Figura II-2 - Dispositivo de cuarzo diseñado para los tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno.

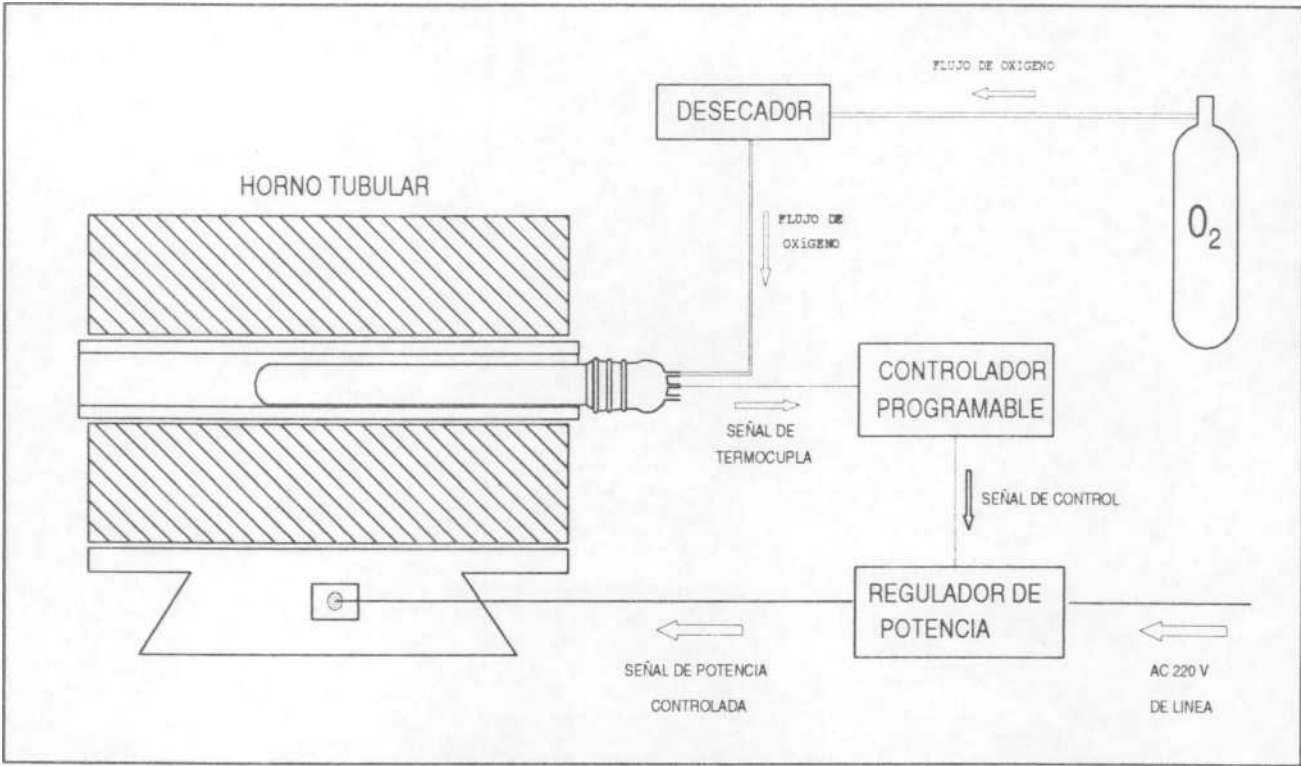
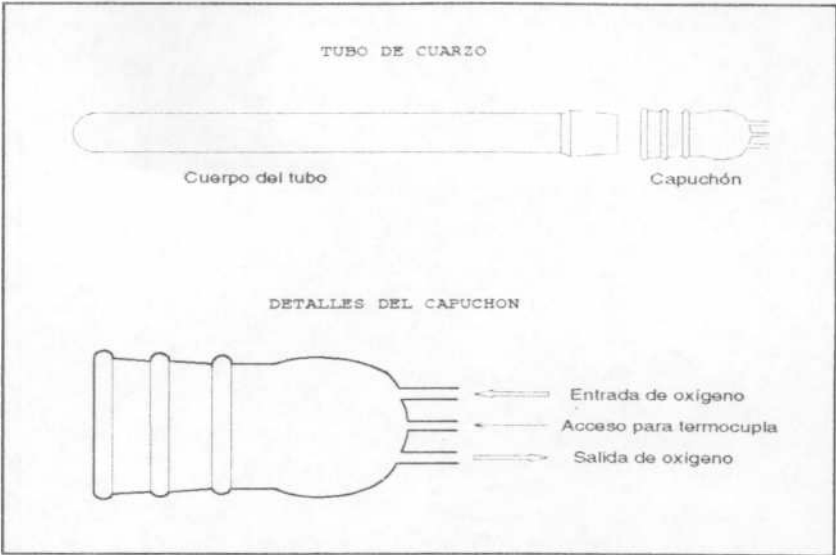


Figura II-3 - Instalación usada para los tratamientos térmicos. El dispositivo de cuarzo es colocado dentro del horno tubular con la navecilla en su interior coincidiendo con el centro del horno. El bifilar de la termocupla se introduce también en el tubo a través de un orificio en el capuchón del tubo. La señal de la termocupla es tomada y analizada por el programador PID. De éste sale a su vez la señal que controla el flujo de potencia hacia el arrollamiento calefactor del horno. El oxígeno proveniente del cilindro pasa previamente por un desecador antes de ingresar al tubo de cuarzo.

3 - Se inició la primera etapa del tratamiento térmico. Al llegar a 550 °C en descenso se retiró la navecilla del horno y se dejó enfriar al aire, hasta temperatura ambiente. En **Tabla II-1** se muestra un esquema de los programas correspondientes a esta etapa, y a las posteriores.

Tramo	1 ^{era} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{era} etapa	
	T _r [°C]	Tiempo	T _r [°C]	Tiempo	T _r [°C]	Tiempo
1	Ta→200	1h	Ta→200	1h	Ta→150	26'
2	620	2h 20'	620	2h 20'	600	1h 52'
3	890	1h 30'	885	1h 30'	800	1h
4	900	5'	905	10'	890	30'
5	910	10'	915	10'	910	10'
6	910	8h	915	12h	920	10'
7	550	1h 12'	550	1h 13'	920	40h
8	Ta	10'	Ta	10'	480	7h 20'
9					480	12h
10					30	3h 45'

Tabla II-1

4 - Las pastillas sometidas a la primera etapa del tratamiento térmico fueron retiradas de la navecilla de alúmina, finamente molidas en mortero de ágata buscando homogeneizar al máximo la mezcla, y vueltas a prensar con la misma presión uniaxial (3 ton/cm²) en la misma matriz empleada en el paso 1. Las nuevas pastillas así obtenidas se colocaron nuevamente en el horno en la navecilla correspondiente y se sometieron a la segunda etapa del tratamiento térmico. Una vez completado el mismo, al llegar a 550 °C en descenso de temperatura se retiró la navecilla del horno y se dejó enfriar al aire, hasta temperatura ambiente.

5 - Las pastillas obtenidas de la segunda etapa del tratamiento fueron nuevamente molidas y prensadas siguiendo exactamente los mismos pasos y parámetros del paso anterior. La navecilla con las pastillas se colocó en este caso dentro del tubo de cuarzo diseñado para permitir el pasaje de un flujo constante de oxígeno sobre la muestra. El gas comenzó a circular una hora antes del comienzo del descenso programado de temperatura. En el programa correspondiente a esta tercera etapa se fijó además, durante el descenso de temperatura, una extensa meseta a 480 °C. Esto se explica teniendo en cuenta lo dicho en el capítulo anterior acerca del rango de temperatura al cual se producía la mayor absorción de oxígeno por parte del material (Figura I-6, página -18-).

En última etapa se trató de completar las reacciones iniciadas en las dos anteriores. Al mismo tiempo se intentó lograr una óptima oxigenación del producto final con el objeto de obtener buenas propiedades superconductoras en el mismo. La temperatura máxima a que se llegó fue más alta que en las etapas anteriores, y se cuidó especialmente la velocidad de descenso de temperatura del tratamiento. Se hizo muy lentamente, y con un flujo constante de oxígeno previamente deshumedecido, a presión atmosférica.

II . 5 - Caracterización del Producto Obtenido

Las propiedades de los materiales cerámicos en general, dependen no sólo de la composición y la estructura de las fases presentes sino también del arreglo espacial o distribución de las mismas. Esta distribución de las fases o microestructura en los productos finales depende a su vez: de los materiales crudos utilizados, de las relaciones de equilibrio de fases, de la cinética de los cambios de fase, del crecimiento de grano, del sinterizado, y de la técnica de fabricación. Las características de la microestructura que pueden ser determinadas pueden ser: el número e identificación de las fases presentes incluida la porosidad, las cantidades relativas entre las fases presentes, y las características de cada fase tales como forma, tamaño y orientación.

El estudio de la microestructura e identificación de fases del material fabricado se hizo utilizando microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microsonda electrónica analítica (MEA), y técnicas de rayos X.

Para estas tareas las muestras cerámicas se incluyeron en resina utilizando el producto ARALDITE CY248. El proceso de inclusión se llevó a cabo en vacío. Una vez endurecida la resina se pulieron los portamuestras con las muestras incluídas hasta papel 600 en forma manual, y luego en pulidora mecánica a 350 rpm con pasta de diamante de 3, 1 y 1/4 μm . No se realizó ningún tipo de ataque a la superficie pulida. Para el análisis de rayos X se prepararon los polvos moliendo finamente en mortero de ágata.

II . 5 . a - Microestructura

El aspecto microestructural de las muestras es el típico observado para este tipo de compuestos preparados mediante técnicas cerámicas convencionales. En **Figura II-4** se presentan micrografías del producto obtenido.

Se distinguen claramente en las mismas los granos rectangulares orientados al azar de la fase mayoritaria **123**. Se pueden apreciar también dentro de estos granos las líneas características de maclas, las cuales, como se dijo antes, se originan al producirse el reacomodamiento de la estructura cristalina durante la transición tetragonal a ortorrómbica.

Se vio, entre algunos de los granos rectangulares correspondientes a la fase **123**, una fase de forma irregular que aparece como "pegando" los granos de la fase principal.

Se observaron tres tipos de poros en la microestructura: poros atrapados dentro de los granos de la fase **123**, poros entre las junturas de dos o más granos **123**, y poros más grandes que los anteriores originados por un pobre empaquetamiento de los granos rectangulares de la fase superconductora. En **Figura II-5** se presentan dos imágenes obtenidas con MEB, en donde se pueden ver los tres tipos de poros.

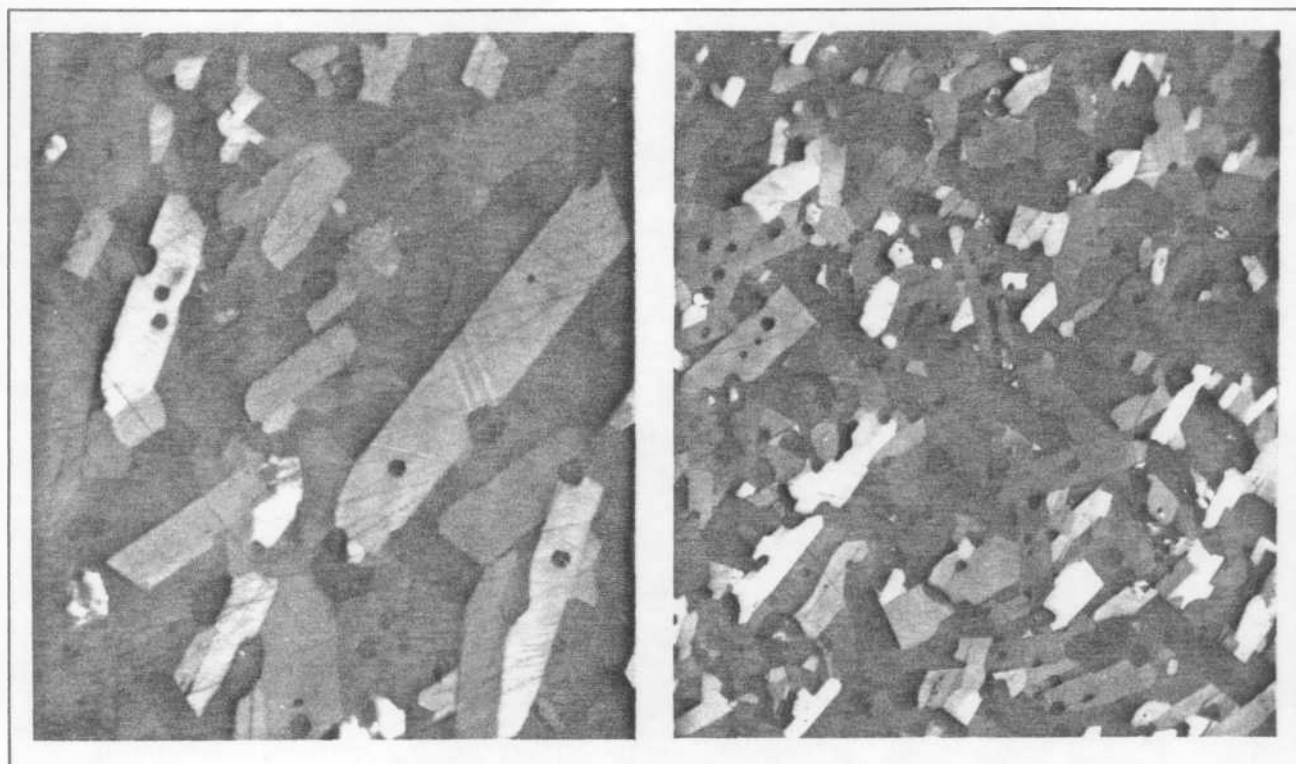


Figura II-4 - Micrografías (luz polarizada) del compuesto de YBCO fabricado. Izquierda: 1000x, derecha: 500x.

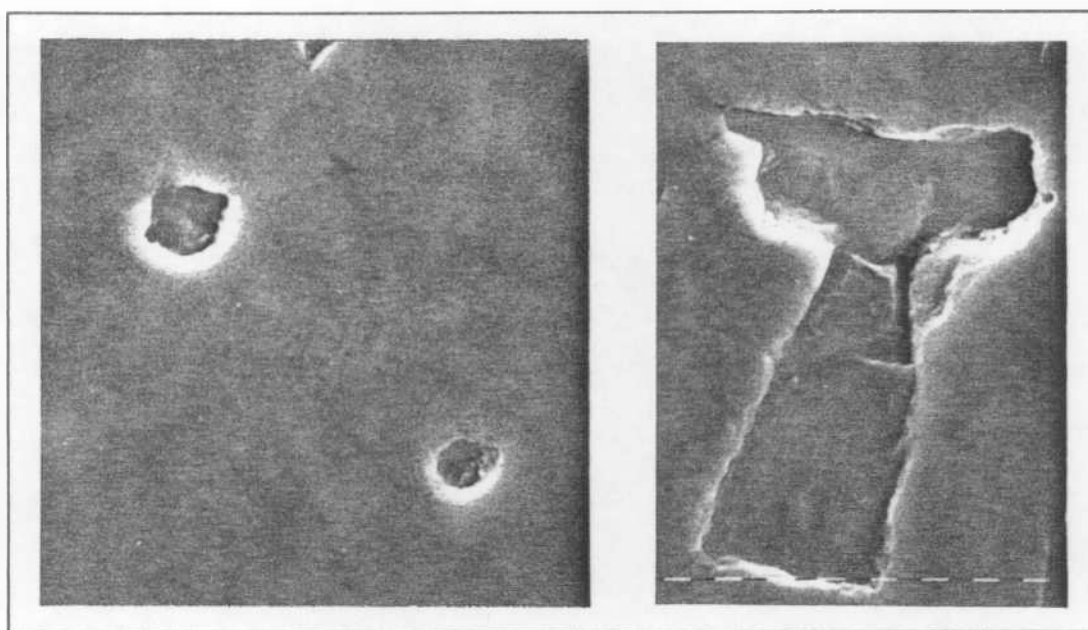


Figura II-5 - Micrografías obtenidas con MEB. Imagen izquierda (3200x): poro entre juntas (arriba, izquierda), y poro dentro de grano 123 (abajo, derecha). Imagen derecha (3200x): poro debido a pobre empaquetamiento.

La porosidad es una propiedad de los cerámicos sinterizados en general. Puede ser caracterizada por la fracción de volumen que ocupan los poros, su tamaño, forma, y distribución comparada con las otras fases. Este factor afecta fuertemente las propiedades y usos de los cerámicos y es resultado principalmente de los procesos de fabricación. Las propiedades mecánicas, por ejemplo, están fuertemente influenciadas por la porosidad. Un aumento de ésta significa una desmejora sensible de aquéllas.

Los poros pueden ser abiertos (conectados a la superficie) o cerrados (no conectados a la superficie). Los abiertos afectan propiedades tales como la permeabilidad y superficie expuesta a reacciones catalíticas y ataque químico.

Las etapas del proceso de densificación durante el sinterizado son similares para casi todos los materiales cerámicos. Durante el sinterizado la fracción de volumen (%) ocupada por poros disminuye. Algunos poros son eliminados directamente y otros se transforman de abiertos en cerrados. Al principio prácticamente toda la porosidad es abierta, hasta valores de porosidad total (poros abiertos más poros cerrados) de aproximadamente 15%. Luego la porosidad cerrada comienza a crecer y la abierta a caer. A partir de un 4 o 5% de porosidad total, la abierta prácticamente desaparece.

En el caso específico del proceso de formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ la porosidad ayuda a la provisión del oxígeno en todo el volumen produciendo un material bien oxigenado y bastante homogéneo en fase 123.

Para calcular la porosidad de la muestra se realizó un estudio microestructural cuantitativo. Para ello se hizo uso de la práctica recomendada por la norma ASTM E 562-83 [40] , y se obtuvo un valor para la fracción de volumen ocupado por los poros.

Se midió una porosidad de $14,2 \pm 2,3\%$ en el producto final. Este valor está dentro de los valores esperados, de acuerdo fundamentalmente al tamaño de grano poco reducido de la mezcla de polvos con que se inicia la primera etapa del tratamiento térmico, y de los tamaños sucesivos que se observan en las moliendas que preceden a las etapas siguientes. El tamaño de partícula promedio de los polvos antes de cada prensado fue de unos 150 - 200 micrones.

Se puede concluir, teniendo en cuenta el valor de porosidad calculado en el producto final, que la porosidad es prácticamente totalmente abierta.

II . 5 . b - Identificación de Fases Mediante Técnicas de Rayos X

Una de las técnicas empleadas para la identificación de las fases cristalinas presentes en los productos fabricados fue la de rayos X. Se utilizó un instrumento PHILIPS con difractómetro tipo PW3710 BASED, con ánodo de cobre (radiación alfa 1 = 1,54060 Å).

Para llevar a cabo la identificación se realizó un análisis comparativo con diagramas patrones de un compuesto de igual composición de alta pureza [41], y con patrones de la mayoría de los compuestos binarios y ternarios del sistema.

En Figura II-6 se observa el difractograma obtenido para la muestra fabricada. Del análisis del mismo se puede concluir que el producto obtenido es mayoritariamente un compuesto 123 ortorrómbico. Todos los picos importantes registrados en el diagrama corresponden a esta fase. Los dos picos principales, que registran intensidades relativas de 100% y 48%, corresponden a los espaciados 2,726 Å y 2,751 Å respectivamente (en los diagramas se sitúan en $2\theta = 32,8^\circ$ y $2\theta = 32,5^\circ$ respectivamente). Se registra escasa presencia de fases minoritarias, al menos dentro de la sensibilidad de la técnica.

II . 5 . c - Microanálisis

Utilizando técnicas de microanálisis con MEA, se comprobó la relación 1 : 2 : 3 entre los iones de ytrio, bario y cobre dentro de los granos visualizados como característicos de esta fase. En la zona intergranular, sobre la fase mencionada anteriormente se midieron zonas enriquecidas de cobre. Fue identificada en esta región la fase cristalina OCu.

Los resultados comparativos entre este nuevo proceso de tres etapas y el empleado

anteriormente [19] muestran que no hay variaciones sustanciales desde el punto de vista microestructural respecto a la calidad del producto obtenido.

Para el análisis cuantitativo se utilizó una microsonda electrónica CAMECA SX 50.

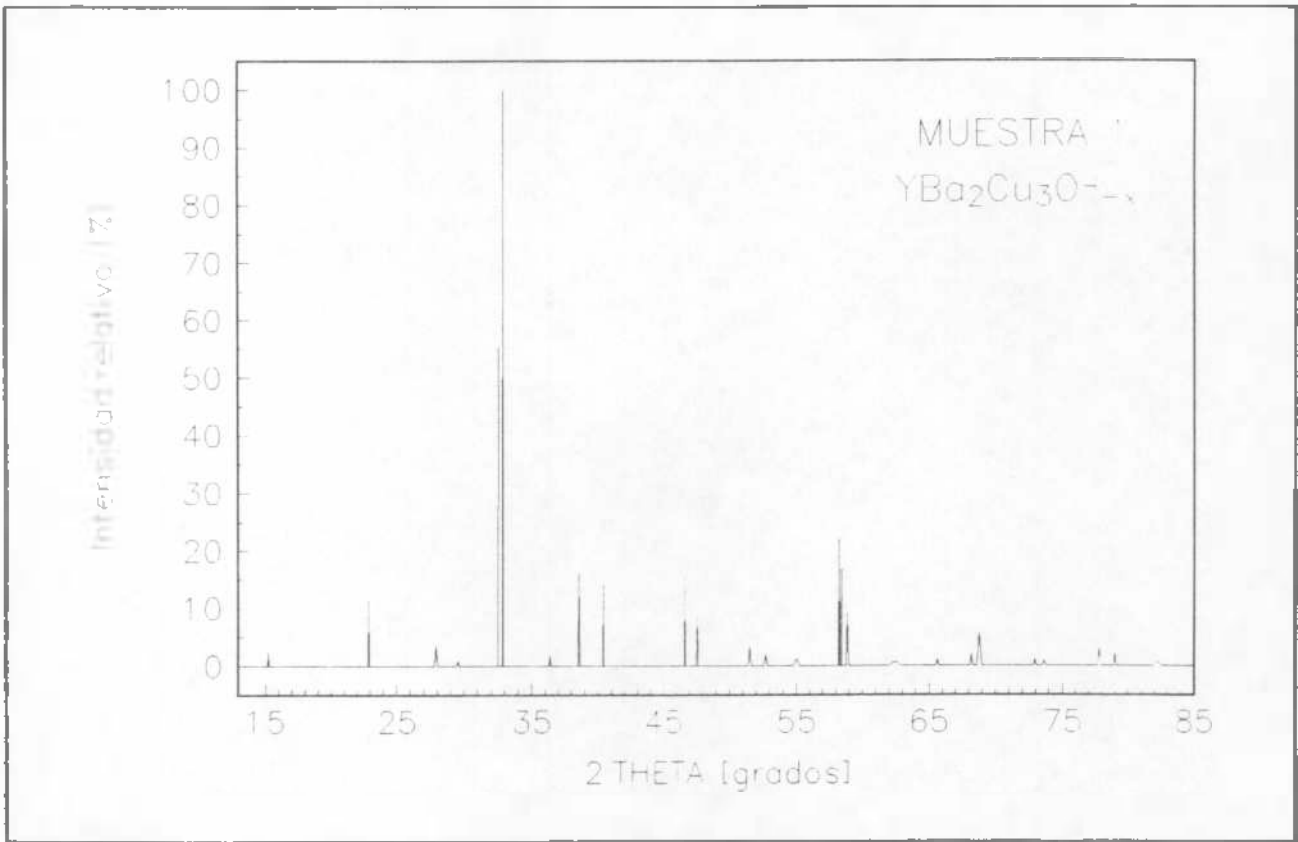


Figura II-6 - Diagrama de rayos X obtenido para el compuesto YBCO fabricado.

II . 5 . d - Propiedades Superconductoras

Para estudiar las propiedades superconductoras del material fabricado se hicieron dos tipos de ensayos: (a) de resistencia eléctrica *dc* en función de la temperatura, y, (b) de

susceptibilidad magnética *ac* en función de la temperatura. Para los ensayos se utilizó un criostato de flujo continuo. El fluido criogénico utilizado fue nitrógeno líquido.

(a) Para la determinación de la resistencia eléctrica *dc* de la muestra en función de la temperatura se utilizó el método de cuatro terminales. El mismo consiste básicamente en realizar cuatro contactos eléctricos sobre la muestra, hacer circular una pequeña corriente por un par de ellos, y medir la caída de tensión en el otro par (Figura II-7). Cuando se establece un camino de circulación de supercorriente en la muestra, la manifestación experimental del fenómeno es una caída de la resistencia óhmica a niveles muy bajos.



Figura II-7 - Conexiones sobre la muestra para aplicar el método de los cuatro terminales de medición de resistencia eléctrica.

Para llevar a cabo el ensayo, en primer término se cortó una fracción de muestra y se le dio forma de barra de 0,5 x 2 x 10 mm. Se aplicaron los contactos sobre la barra usando

pintura de plata. La temperatura se midió haciendo uso de un resistor calibrado de platino PT100, utilizando también el método de los cuatro terminales.

Las experiencias se realizaron con corriente continua proveniente de una fuente de corriente calibrada, con inversión periódica para reducir la influencia de voltajes sumados por gradiente térmico sobre las muestras. El valor de corriente usado fue de $I = 1 \text{ [mA]}$. No se aplicó campo magnético sobre la muestra. La caída de tensión se midió con un milivoltímetro. En Figura II-8 se muestra un esquema de la instalación de medición de resistencia eléctrica a bajas temperaturas.

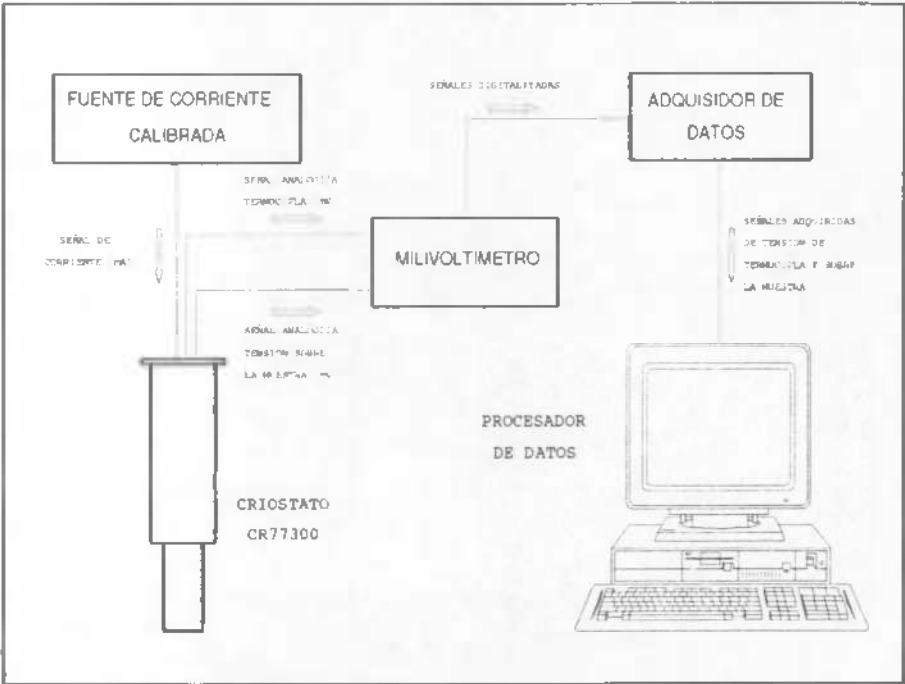


Figura II-8 - Instalación para ensayos de caracterización de materiales superconductores.

Se midió la resistencia eléctrica ($R = U_{\text{medido}} / I_{\text{calibrada}}$) en descenso de temperatura en el rango de T_{amb} hasta $T \sim 80\text{K}$; y en ascenso de temperatura hasta $\sim 100\text{K}$.

Dentro del criostato, la muestra se pegó a un bloque de cobre (donde iba ubicado el

termómetro) con grasa Apiezon N para hacer contacto térmico. Si la muestra está desacoplada térmicamente del termómetro, la diferencia en los valores medidos al recorrer la transición en un sentido y otro (enfriamiento y calentamiento) se debe a este desacople. Los resultados presentados en este trabajo fueron los valores promedio de los obtenidos en descenso y ascenso de temperatura.

Los datos relevantes que se obtienen de las curvas de resistencia vs. temperatura se resumieron de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

T_{onset} = temperatura a la cual se produce el quiebre de la curva de resistencia al comienzo de la transición superconductora.

$T_{90\%}$ = dentro de la zona de transición, temperatura a la cual se registra un valor de resistencia óhmica del 90% con respecto a la resistencia medida en el "onset".

$T_{50\%}$ = ídem para un 50%.

$T_{10\%}$ = ídem para un 10%.

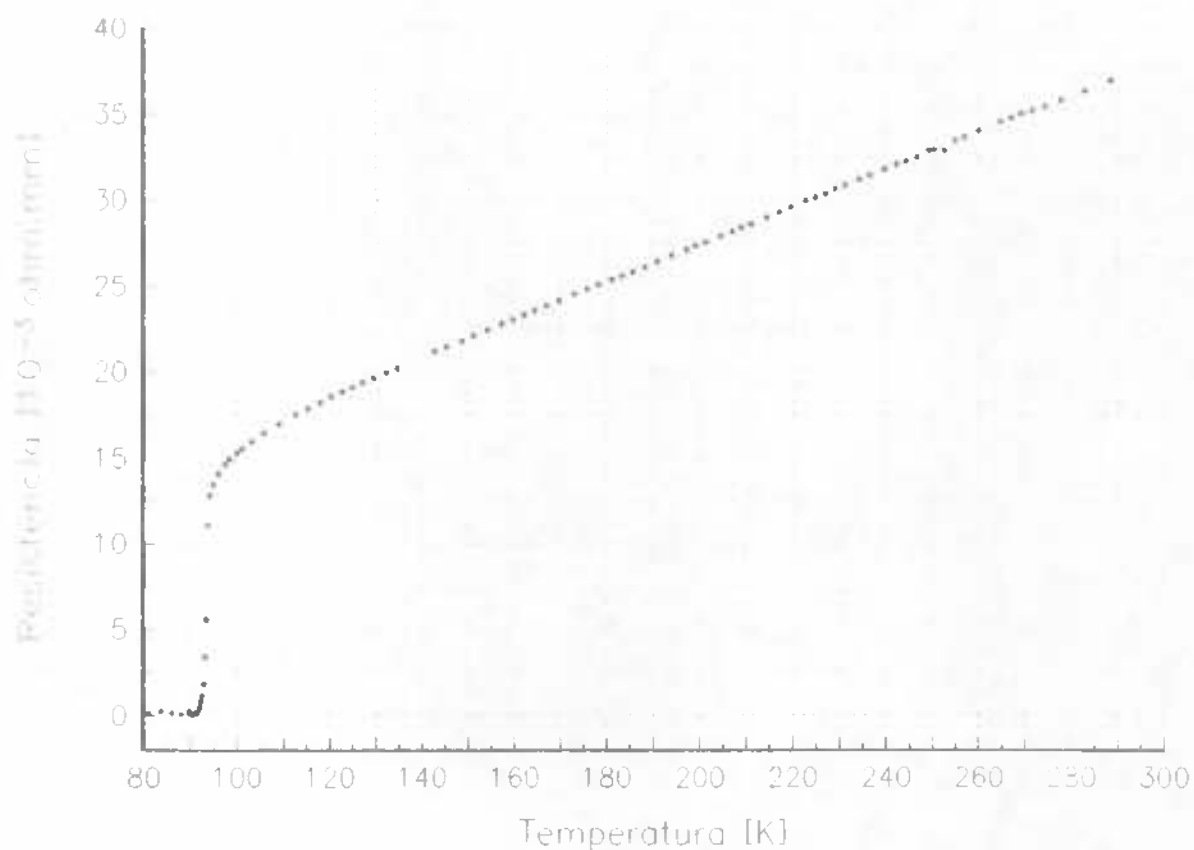
$\Delta T = T_{90\%} - T_{10\%}$, ancho de la transición.

$T_{R=0}$ = temperatura a la cual se registra un valor de resistencia óhmica cero, obviamente en función de la sensibilidad de los instrumentos de medición empleados.

En Figura II-9a se muestra la curva resultante del ensayo descrito. Se observa una nítida transición al estado superconductor. Se registró el "onset" de la transición a 94,7K, mientras que el ancho de transición medido fue 1,4K.

En Figura II-9b se presentan con más detalle las curvas de resistencia en descenso y ascenso de temperatura en la zona de la transición superconductora.

MUESTRA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
 Temperatura de Sinterizado 920°C



T_{onset} [K]	$T_{90\%}$ [K]	$T_{50\%}$ [K]	$T_{10\%}$ [K]	$T_{R=0}$ [K]	ΔT [K]
94,7	93,8	93,4	92,4	91	1,4

Figura II-9a - Resistencia eléctrica en función de la temperatura, y datos obtenidos de la curva.

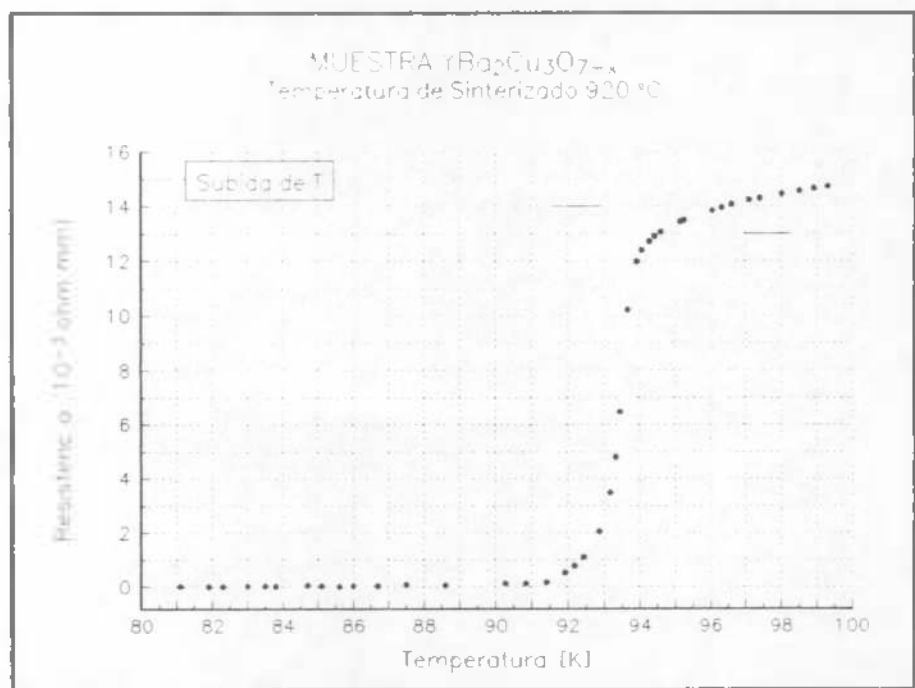
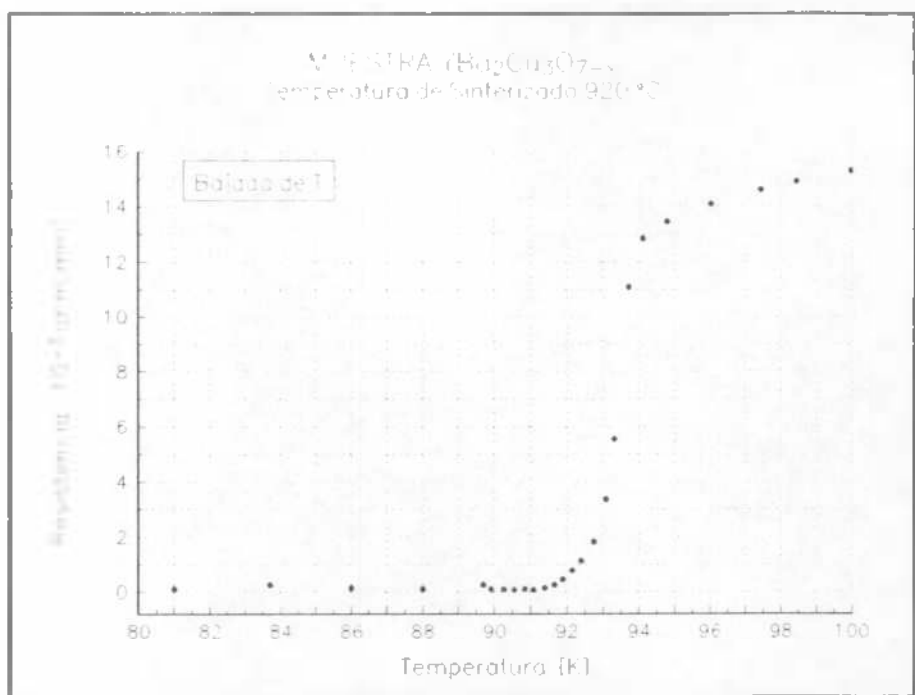


Figura II-9b - Resistencia en función de la temperatura. Curvas de descenso de temperatura (superior), y de ascenso de temperatura (inferior).

(b) Ensayos de susceptibilidad magnética *ac*: Esta técnica está basada en el principio de que la manifestación magnética del estado superconductor es la exhibición de un apantallamiento magnético, o sea la expulsión en mayor o menor medida de un campo magnético aplicado . La respuesta de apantallamiento se considera como una respuesta intrínseca del material.

Para los ensayos se utilizó una instalación similar a la descrita para ensayos de resistencia eléctrica, pero con algunas variantes. En este caso no se hace circular corriente por la muestra sino que la misma se coloca dentro de un susceptómetro de bobinas coaxiales especialmente diseñado. Se utiliza un pequeño campo alterno *ac* como excitación, y la respuesta se detecta inductivamente en el puente de inductancias mutuas del susceptómetro.

La respuesta se puede analizar en función de la temperatura, de la amplitud y la frecuencia de la señal *ac* aplicada, así como de la amplitud de una señal continua *dc*. En nuestro caso se estudió la susceptibilidad magnética de la muestra en función de la temperatura con una pequeña señal *ac* de excitación.

Como primer paso se cortaron las muestras en forma de barritas de 4 x 4 x 7 mm , y se colocaron en posición dentro de un susceptómetro especialmente diseñado.

La frecuencia de la señal de excitación utilizada fue de 5,01 KHz, y la amplitud de 1 [Volt]. Se midieron las componentes en fase y en cuadratura ($\chi = \chi' + i\chi''$) de la susceptibilidad magnética *ac* de las muestras . La aplicación de la señal de excitación así como la medición de la respuesta se hizo a través de un amplificador "Lock-in" SR510 STANFORD RESEARCH SYSTEMS. La medición de temperatura se realizó con un resistor calibrado de platino PT100, con el método de los cuatro terminales. Se hizo el enfriamiento inicial hasta completar visiblemente la transición y se hizo el ajuste de fase en estas condiciones.

Está generalmente aceptado que se puede modelar la mayoría de las propiedades electromagnéticas del cerámico superconductor sinterizado como un arreglo de granos superconductores anisotrópicos aislados, conectados débilmente entre ellos a través de junturas túnel tipo Josephson [42]. Entre los granos superconductores se encuentra la matriz de

acoplamiento intergranular, la cual incluye los bordes de grano, granos normales o muy débilmente superconductores, y los poros.

Los materiales superconductores sinterizados muestran por lo general una transición en dos etapas que pueden ser más o menos diferenciables u observables según ciertas condiciones de ensayo, o por características microestructurales. La primera etapa de transición, que se manifiesta como un "onset" de la componente χ' y un pico en la componente imaginaria χ'' a una temperatura T_g , está relacionada con el establecimiento de supercorrientes *intragranos*. Es decir, se está asumiendo que dentro de los granos superconductores existen heterogeneidades locales debidas a distintos grados de oxigenación de la estructura, defectos estructurales, e impurezas químicas.

La segunda etapa de transición, por su parte, está relacionada con el establecimiento de supercorrientes entre granos. Ocurre a una temperatura $T_m < T_g$, y se manifiesta con una caída de la componente real de susceptibilidad y otro pico de la componente imaginaria..

El pico que se registra en la componente χ'' es asociado con una disipación, la cual provendría de una histéresis magnética [43].

La presencia de una mayor cantidad de fases no superconductoras, incluida la porosidad, causaría un aumento de los anchos en las junturas entre granos. Esto produciría un acoplamiento más débil entre granos superconductores, y un corrimiento hacia menores temperaturas del pico correspondiente a T_m en las curvas de χ'' . Esto ha sido predicho a través de cálculos numéricos por Berg y Kozlowsky [44].

Mientras que en la medición de resistencia eléctrica vs. temperatura se caracterizó la transición superconductora con una serie de parámetros (T_{onset} , ΔT , etc.), en el caso de la medición de susceptibilidad magnética se tomó a T_m como temperatura característica de la transición, o sea el "onset" correspondiente al acoplamiento *intergranular* cuando se establece un apantallamiento magnético en el volumen .

En el caso del producto fabricado se registró la T_m alrededor de 91K.

En **Figura II-10** se presentan las curvas de χ' vs. T , y χ'' vs. T de la muestra ensayada.

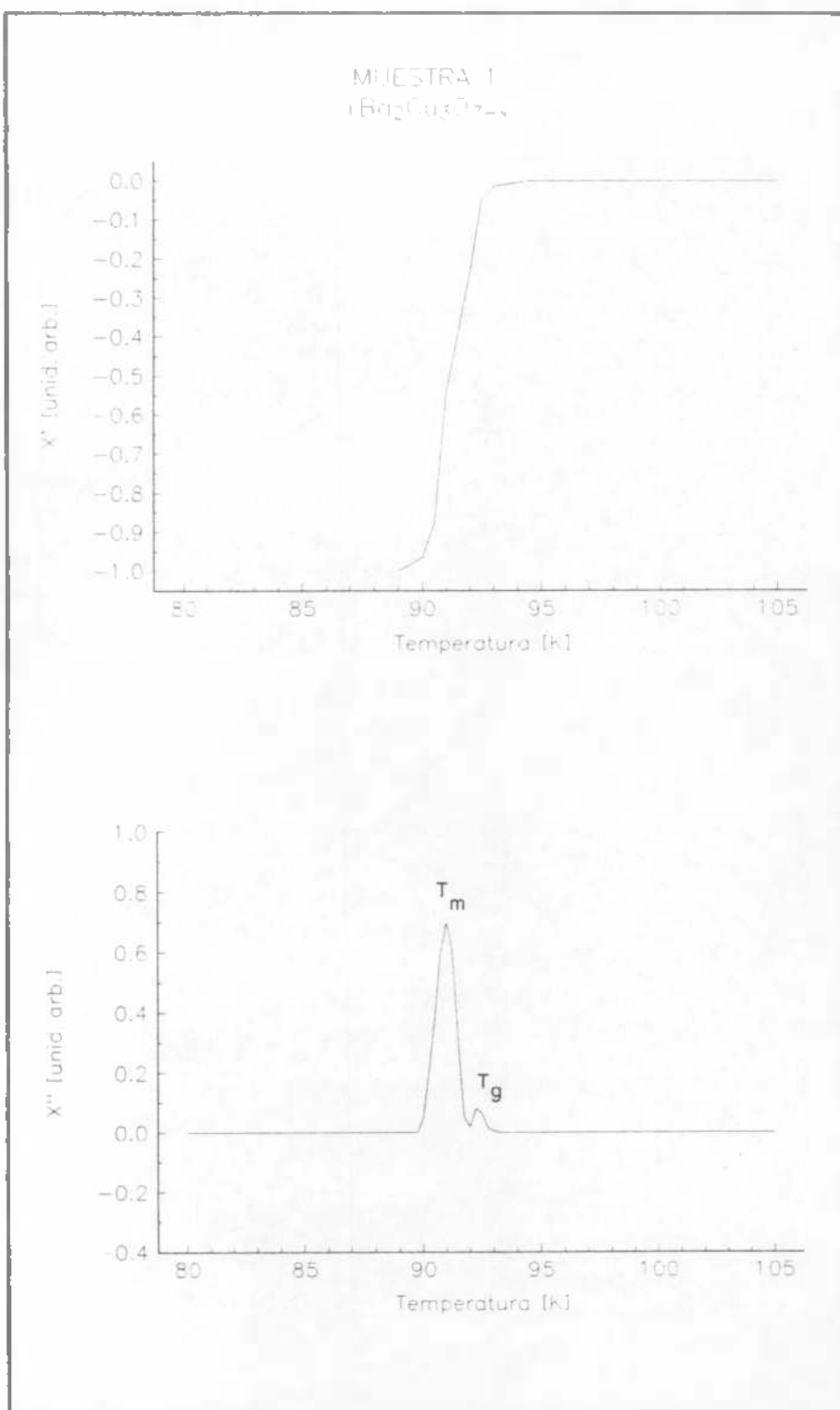


Figura II-10 - Susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura. χ' vs. T (superior), χ'' vs. T (inferior).

CAPITULO III

ESTUDIO DE INTERFASES ENTRE EL CERAMICO SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y OTROS MATERIALES

Para la realización de estudios básicos de física y química, así como para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas de los superconductores de alta temperatura crítica, se requiere fundamentalmente: la fabricación de los compuestos en las formas que sean adecuadas para cada caso en particular; y el estudio y caracterización comparativa de las interfases entre los cerámicos SATC y otros materiales.

En la primera parte del presente trabajo se fabricó el cerámico superconductor de alta temperatura crítica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ en forma de pastillas densas, y se caracterizaron sus propiedades microestructurales y superconductoras (CAPITULO II).

Para algunas aplicaciones este cerámico puede depositarse en forma de película sobre otros materiales. De este modo, por ejemplo, la microelectrónica puede beneficiarse enormemente debido a las bajas pérdidas resistivas que ofrecen los superconductores.

Las películas delgadas fabricadas con este material han mostrado excelentes rendimientos en dispositivos discretos [45], además de una muy baja distorsión de señal [46]. También presentan bondades para la aplicación en filtros, osciladores, antenas [47], y en pantallas electromagnéticas para aplicaciones biomédicas [48]. Presentan los inconvenientes de que hasta el presente no se ha desarrollado una técnica de deposición adecuada en costos y simplicidad,

y de poseer una capacidad de extensión de recubrimiento limitada.

La tecnología de película gruesa por su parte, ofrece la posibilidad de un área de recubrimiento mayor, a un costo y complejidad tecnológica muy inferior.

Las películas gruesas superconductoras ofrecen un amplio rango de aplicaciones: desde cintas y fibras conductoras hasta dispositivos electrónicos pasivos y activos, incluyendo un importante uso en apantallamiento electromagnético y magnetostático. Muchas de estas aplicaciones requieren una demanda menos severa en los parámetros críticos del superconductor, en comparación con los requerimientos exigidos en los casos de aplicaciones de alta potencia, o en el caso del uso de películas delgadas en microelectrónica.

Por ejemplo, una importante alternativa es el uso de estos superconductores cerámicos en circuitos híbridos. Una de las tecnologías de circuitos híbridos es justamente la de película gruesa, en la cual las pastas son aplicadas y horneadas sobre sustratos aisladores (por lo general alúmina) con patrón y secuencia definidos para producir un conjunto de componentes pasivos. De este modo pueden ser fabricados: conductores, resistores, capacitores e inductores.

En estas plaquetas se usan como materiales conductores oro, plata, paladio o platino. Las películas gruesas superconductoras pueden ser utilizadas como sustitutos de las líneas conductoras, por ejemplo interconectando componentes. Podrían producirse de este modo interconexiones de resistencia cero en continua [49]. Los tiempos de retardo de señal se verían ligeramente reducidos con respecto a líneas de cobre a 77K, así como la cantidad de calor generado [50]. Esto resultaría en circuitos más rápidos, compactos y de muy bajas pérdidas. Las películas gruesas impresas requieren menos pasos en su manufactura y menores costos que los métodos usados normalmente para producir circuitos híbridos de película delgada [51].

Una de las mayores dificultades en la fabricación de películas de YBCO es la selección de un sustrato que resista a las condiciones de los tratamientos térmicos involucrados en los procesos de fabricación (temperaturas mayores a 900°C y en atmósferas oxidantes) sin

modificarse, y que además no degrade mayormente las propiedades superconductoras de la película depositada.

En el presente capítulo se estudió el efecto de los tratamientos térmicos de sinterizado sobre una película gruesa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ depositada sobre distintos sustratos. Se analizó la influencia de estos tratamientos sobre la morfología y composición de las películas, así como la correlación de estos resultados con sus propiedades superconductoras.

III . 1 - Método Experimental

III . 1 . a - Sustratos

Los sustratos utilizados para las pruebas se pueden dividir en tres grupos: sustratos metálicos, sustratos cerámicos, y sustratos cerámicos con capa intermedia metálica.

La plata ha sido ampliamente citada como el elemento que, adicionado al YBCO antes de sinterizado, produce una mejora en el comportamiento de conducción de corriente, en la textura, y en el contacto entre granos superconductores [52-54]. Produce un llenado y reducción de poros intergranulares.

Se ha sugerido que la plata reacciona con los componentes de bario (principalmente con el BaCuO_2), para proveer una fase líquida la cual actúa favoreciendo el crecimiento de grano de la fase superconductora [55, 56].

Con la adición de plata se ha encontrado también un incremento en los valores de corriente crítica [57] y la reducción de la resistencia eléctrica intergranular[58].

Teniendo en cuenta los antecedentes que muestran a la plata como uno de los metales que no sólo no afecta sino que favorece ciertas propiedades del YBCO, fue uno de los sustratos elegidos para el presente estudio.

Se usaron dos tipos de sustrato metálico: plata de pureza 99,99 % (muestras denominadas tipo AGYB) y, cobre con recubrimientos electrolíticos de níquel y plata (muestras tipo AGNIYB).

Los sustratos tipo AGYB se fabricaron laminando la plata, y cortándola en forma de cintas de dimensiones aproximadas de 10x3x1 mm.

Los sustratos tipo AGNIYB, por su parte, se fabricaron laminando planchas de cobre (pureza 99,9%) y, cortando y puliendo plaquetas de dimensiones aproximadas de 16x16x1,4 mm. Estas plaquetas de cobre fueron posteriormente preparadas y procesadas siguiendo tratamientos standard que contemplaron: (1) distintas etapas de pulido y limpieza de la superficie (incluidas electrolimpiezas catódica y anódica), y, (2) ataques ácidos de activación de la superficie. Luego se depositaron sobre las mismas por medio de técnicas de electrodeposición, una capa de níquel de unos 50 micrones de espesor, utilizando como solución electrolítica un Baño Watts Moderno sin aditivos orgánicos (sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico), y, a continuación, una capa de plata de alrededor de 40 micrones de espesor, utilizando un baño convencional de plateado con cianuro doble de plata y potasio, cianuro de potasio, y carbonato de potasio, sin aditivos orgánicos.

Como sustrato cerámico se probó la deposición de las películas superconductoras sobre alúmina (muestras tipo ALYB). Se eligió la alúmina por ser el sustrato más utilizado comercialmente. La mayoría de las pastas desarrolladas para la tecnología de circuitos híbridos han sido desarrolladas para este sustrato.

Hay al menos tres posibles rutas para minimizar la interacción entre las películas de YBCO y los sustratos: una es descender la temperatura de sinterizado, otra es colocar una barrera para prevenir la interdifusión, y la otra es experimentar con otro material para sustratos. Las dos primeras son preferidas en el caso de los sustratos cerámicos pues son compatibles con la tecnología de películas gruesas resistivas, dieléctricas, etc. de uso corriente.

Se probaron con los siguientes sustratos cerámicos con capa intermedia: alúmina recubierta con plata (muestras tipo ALAGYB), y, alúmina recubierta con platino (muestras tipo ALPTYB).

Para preparar los sustratos de las muestras tipo ALAGYB se depositó una capa de plata sobre las plaquetas de alúmina antes mencionadas, y se sometieron a un pre-tratamiento térmico de una temperatura alrededor de 850°C.

Las muestra tipo ALPTYB, por su parte, fueron preparadas en forma similar a los ALAGYB, pero depositando platino en lugar de plata y llevando a cabo un pre-tratamiento a 900 °C.

III . 1 . b - Películas

La fabricación de las películas involucra el control de las diferentes etapas de su producción: la elaboración de los polvos, el control de su granulometría, la preparación de la pasta, y finalmente el sinterizado sobre el sustrato.

Para la fabricación de las películas gruesas se utilizaron métodos húmedos. Para la preparación de la pasta se probaron diferentes solventes que necesitaban poseer las siguientes propiedades: no ser reactivos con los polvos, ser capaces de dispersarlos, poseer baja temperatura de evaporación, y no ser tóxicos.

Los polvos usados corresponden a aquellos fabricados con temperatura final de 920°C (CAPITULO II). Los mismos, finamente molidos y pasados a través de una malla de 40 micrones, fueron dispersados en *etilenglicol*, y la pasta resultante llevada a un nivel de consistencia adecuada para su deposición. La técnica de preparación de la pasta requiere el uso de medios no acuosos en el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, debido a su reactividad con el agua (se generan fases no superconductoras, ver punto II.2).

Una vez preparados los sustratos y después de haber sido sometidos a una limpieza especial se depositaron sobre ellos las pastas en forma de película gruesa mediante una espátula.

Las condiciones de procesamiento y sinterizado posteriores fueron tales que los aditivos orgánicos que conforman la pasta fueron removidos sin dejar residuos ni producir fases extrañas o impurezas en los bordes de grano.

III . 1 . c - Tratamientos Térmicos

Las muestras compuestas por los sustratos recubiertos se colocaron en una navecilla de alúmina dentro del dispositivo de cuarzo transparente descrito en II.4. Luego se colocó el conjunto dentro de un horno tubular.

En todos los casos, las películas recién depositadas fueron pre-secadas a 140 °C. Además en los tratamientos dentro del horno se previó una meseta de secado alrededor de los 200 °C. El pre-secado y la meseta descriptos se programaron para evaporar la mayor cantidad posible de compuestos orgánicos adicionados, previamente al sinterizado.

Se hizo circular oxígeno sobre las muestras, a partir de una hora antes del comienzo de la rampa de descenso de temperatura y hasta el final del tratamiento (excepto en los tratamientos a 1000 °C, en los cuales el oxígeno comenzó a circular apenas alcanzada la temperatura final de sinterizado). En todos los tratamientos se programó una meseta de oxigenación de duración media (4 - 8 horas) a los 480 °C, durante el descenso de temperatura.

En la Tabla III-1 se muestran las denominaciones dadas a cada muestra (la letras corresponden al tipo de sustrato, y el número indica la temperatura de sinterizado), y algunas de las condiciones de los tratamientos a que fueron sometidas.

Muestra	Temperatura de sinterizado [°C]	Tiempo de sinterizado [horas]
AGYB-915	915	8
AGYB-930	930	8
NIAGYB-900	900	9
NIAGYB-910	910	9
NIAGYB-920	920	9
ALYB-915	915	20
ALYB-1000	1000	0,25
ALAGYB-900	900	11
ALAGYB-910	910	11
ALPTYB-950	950	15
ALPTYB-1000	1000	0,5

Tabla III-1

III . 1 . d - Observación de las Interfases

Para realizar el análisis microestructural de las intfases, los productos obtenidos de los tratamientos térmicos se incluyeron en portamuestras con resina y se cortaron en forma tal que al pulir quedó a la vista la sección transversal de la interfase. El pulido se hizo en varias etapas hasta llegar a la final con pasta de diamante de 1/4 de micrón. No se efectuó ataque químico

de la superficie en ninguno de los casos.

Se hicieron apreciaciones cuali-cuantitativas respecto a la morfología de las películas mediante observaciones de microscopía óptica y electrónica de barrido. Se midieron composiciones con microsonda electrónica. Se identificaron elementos y se hicieron mapeos de rayos X con EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray, modelo DX-4).

III . 1 . e - Ensayos de Bajas Temperaturas

Para la determinación de las propiedades superconductoras de las películas depositadas y sinterizadas sobre los distintos sustratos, se realizaron ensayos de resistencia eléctrica en función de la temperatura. El método de medición fue el convencional; se midió resistencia *dc* a cuatro puntas, con inversión de corriente.

La instalación de ensayos de bajas temperaturas es similar a la presentada y detallada en el CAPITULO II (punto II.5.d).

En el caso de la muestra AGYB-915 se utilizó nitrógeno líquido como fluido refrigerante. Para las otras muestras ensayadas se utilizó helio líquido.

Se obtuvieron las curvas de resistencia vs. temperatura para cada muestra, en los casos en que fue posible efectuar las mediciones. En los ensayos se bajó la temperatura desde $\sim 300\text{K}$ hasta pasar la transición a una velocidad de enfriamiento de $\sim 1,5\text{ K/min}$. Una vez identificada la transición, se volvió a subir la temperatura a una velocidad de $\sim 0,5$ a $1,5\text{ K/min}$ (según el ancho de transición). En el caso en que se usó nitrógeno líquido, el enfriamiento fue hasta $\sim 80\text{K}$; en los restantes en que se usó helio líquido, fue hasta $\sim 20\text{K}$.

Se tomaron como parámetros de la transición en cada caso los correspondientes al promedio de los valores obtenidos en descenso y ascenso de temperatura.

III . 2 - Resultados

III . 2 . a - Sustratos Metálicos

Muestras tipo AGYB

(sustrato de plata + película de YBCO)

En la muestra AGYB-915, con la película cerámica sinterizada a 915 °C, se observó una buena adherencia de la misma al sustrato. En **Figura III-1a** se puede ver una micrografía que muestra el aspecto general en la zona de la interfase. El depósito está compuesto mayoritariamente por la fase 123 (composición medida con microsonda electrónica), el nivel de porosidad es regular y se ven sobre la película, en mayor medida cerca de la interfase, granos de plata rellenoando algunos poros. En la figura mencionada se destacan principalmente los granos correspondientes a la fase mayoritaria 123, y los poros de tono oscuro sobre la película de YBCO . El depósito cerámico es bastante parejo en su superficie y de un espesor medio de alrededor de 150 micrones

En **Figura III-1b** se presenta una zona más ampliada de la interfase en la cual se ven con más claridad algunos granos de plata sobre la película de YBCO (granos pequeños claros). También se ve en esta figura una fase gris oscura, dentro de la película cerámica, cuya composición medida con microsonda electrónica corresponde a óxido de cobre (OCu).

En **Figura III-1c** y **Figura III-1d** se muestran dos micrografías tomadas sobre la película de YBCO cerca de la interfase. La segunda de las micrografías muestra una zona ampliada de la primera en su parte central. En ambas figuras se pueden diferenciar claramente cuatro fases: la gris correspondiente a los granos 123; una fase clara incluida dentro de los granos 123 que corresponde a la plata (identificada con microsonda electrónica); la gris oscura correspondiente a granos de OCu; y la fase más oscura de todas que corresponde a poros.

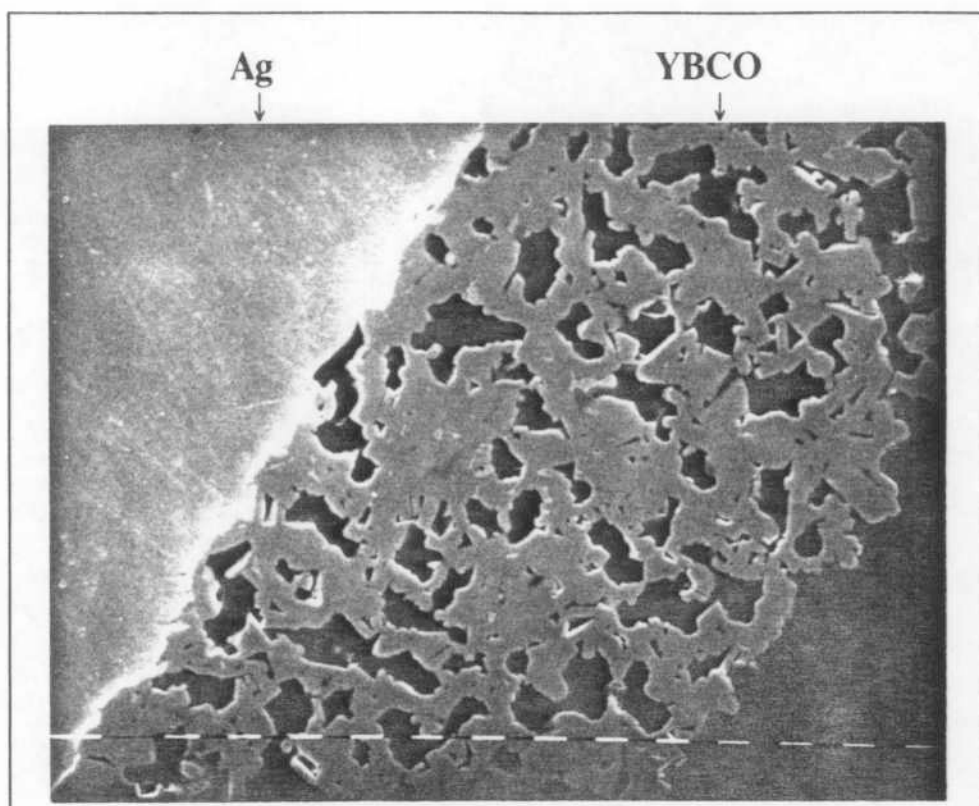


Figura III-1a - Muestra AGYB-915. Imagen 400X. Las subdivisiones de la escala representan 10 micrones.

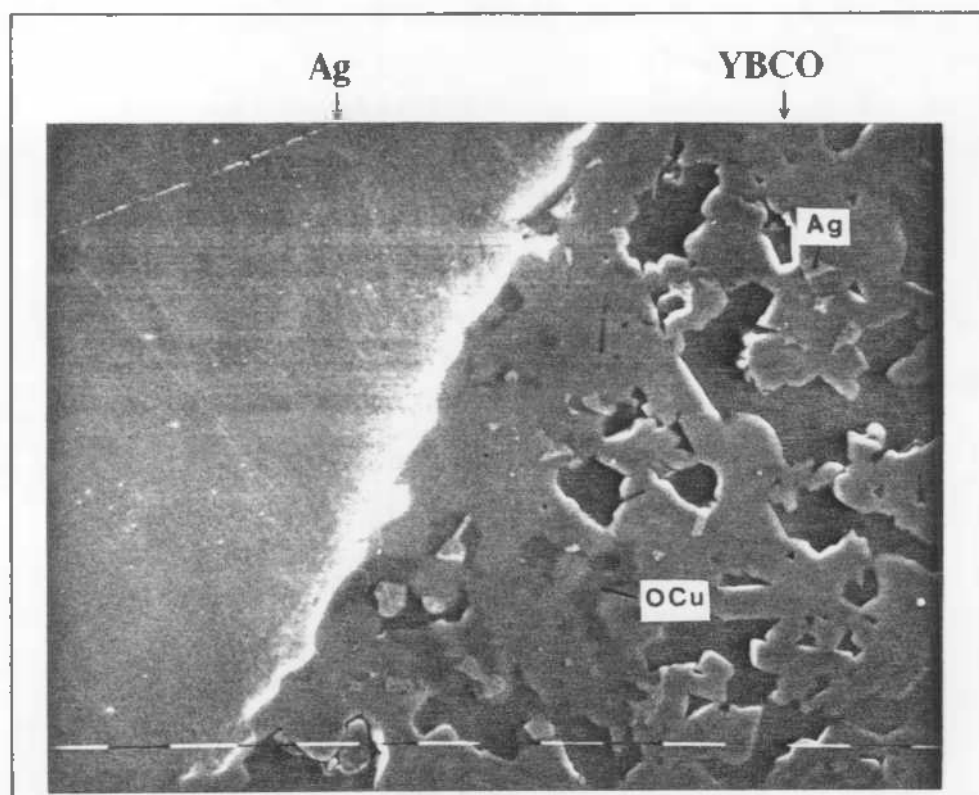


Figura III-1b - Muestra AGYB-915. Imagen 800X. Las subdivisiones de la escala representan 10 micrones.

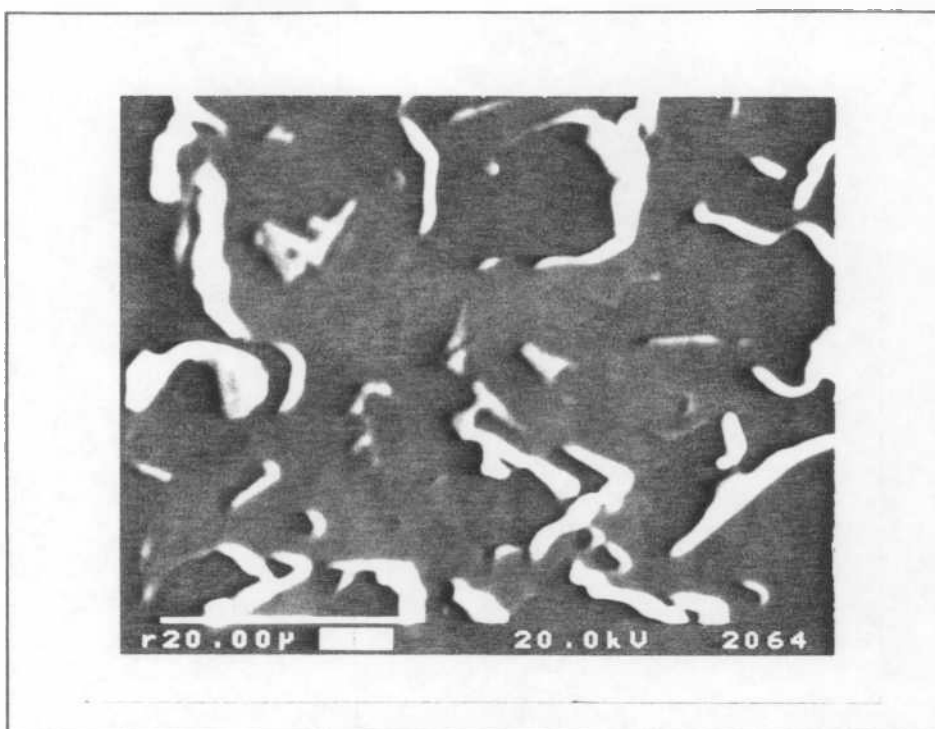


Figura III-1c - Muestra AGYB-915. Imagen tomada sobre la película de YBCO.

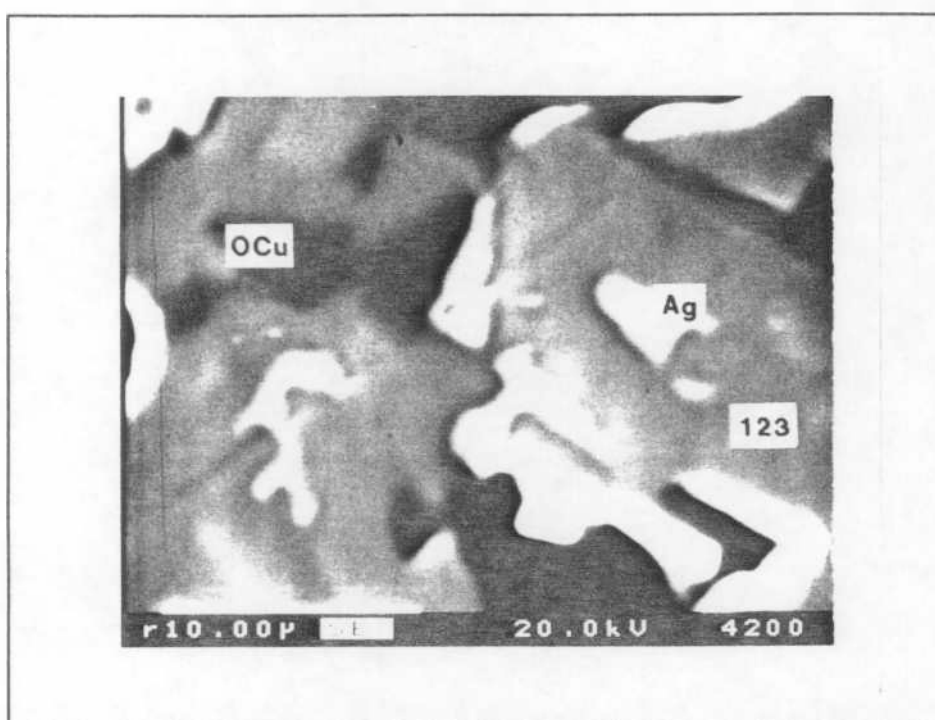


Figura III-1d - Muestra AGYB-915. Imagen ampliada de zona central de la figura anterior.

En **Figura III-1e** a **Figura III-1h** se presentan mapeos de rayos X, realizados con microsonda electrónica, correspondientes a la zona mostrada en **Figura III-1c**. En estos mapeos los puntos brillantes corresponden a la detección del elemento buscado. Los elementos barridos fueron ytrio, bario, cobre y plata. En estos mapeos las diferentes fases se discriminan y visualizan de la siguiente manera:

- (a) la fase **123** aparece como una distribución regular de los elementos ytrio, bario y cobre (**Figura III-1e / 1f / 1g**);
- (b) la fase **OCu** se revela como una distribución más concentrada de cobre (**Figura III-1g**), y ausencia de bario (**Figura III-1f**);
- (c) la fase plata se muestra como una distribución concentrada y aislada (**Figura III-1h**);
- (d) los poros se identifican por la ausencia de detección de los cuatro elementos.

De las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura realizadas sobre esta muestra se obtuvieron los siguiente resultados: se observó la temperatura de "onset" a 95,5K; el ancho de transición medido fue de 4,1K. Se utilizó para la medición convencional de cuatro terminales una corriente continua de 1 miliamperio.

En **Figura III-1i** se representa la curva experimental obtenida de esta medición, y se completa la tabla con parámetros de la transición. En **Figura III-1j** se presentan las curvas obtenidas en ascenso y descenso de temperatura, con mayor detalle de la zona de transición.

Buscando lograr una mayor densificación del depósito cerámico, se aumentó la temperatura final de sinterizado a 930 °C (muestra **AGYB-930**). Los resultados no fueron buenos ya que, como consecuencia del aumento de temperatura, el par sustrato-película mostró una interacción importante. Un ablandamiento de la plata produjo una gran deformación del conjunto invalidando el intento.

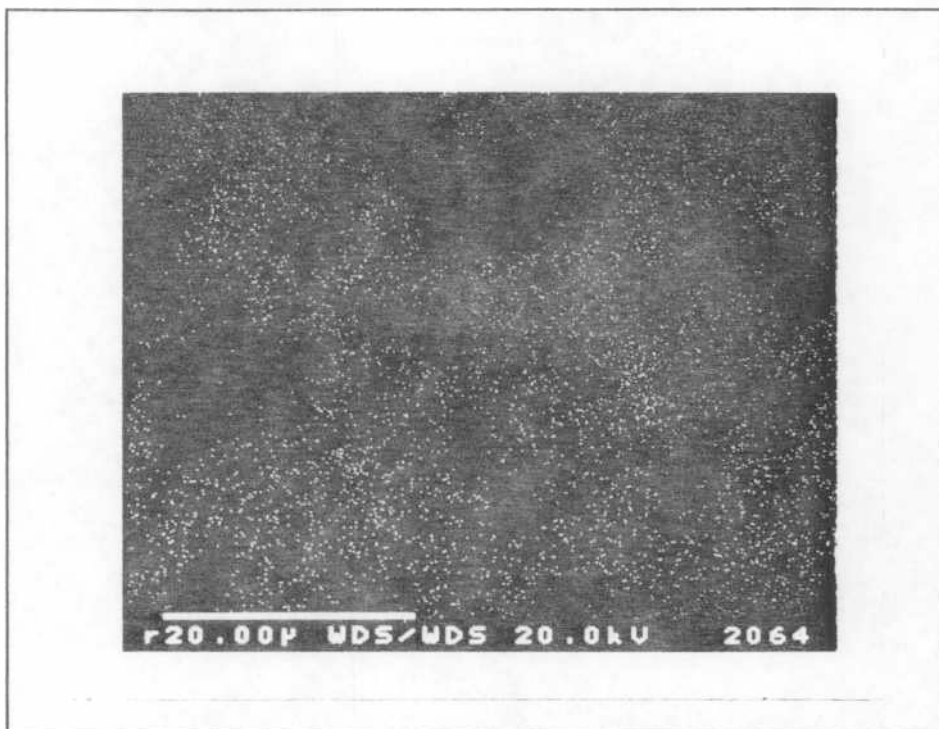


Figura III-1e - Muestra AGYB-915. mapeo de rayos X de ytrio, sobre imagen correspondiente a Figura III-1c.

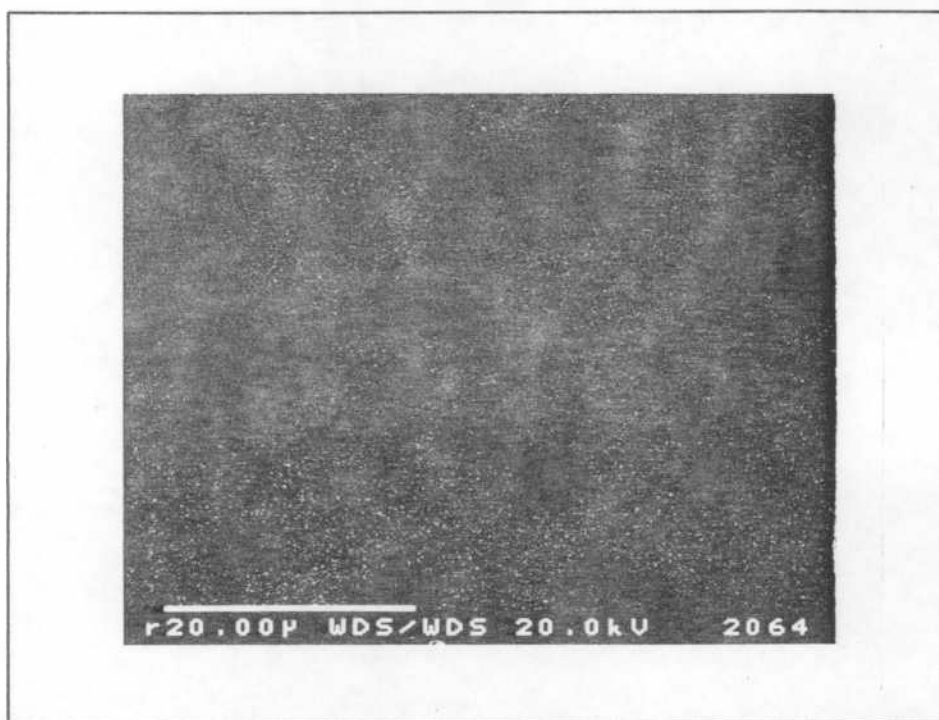


Figura III-1f - Muestra AGYB-915. Idem para bario.

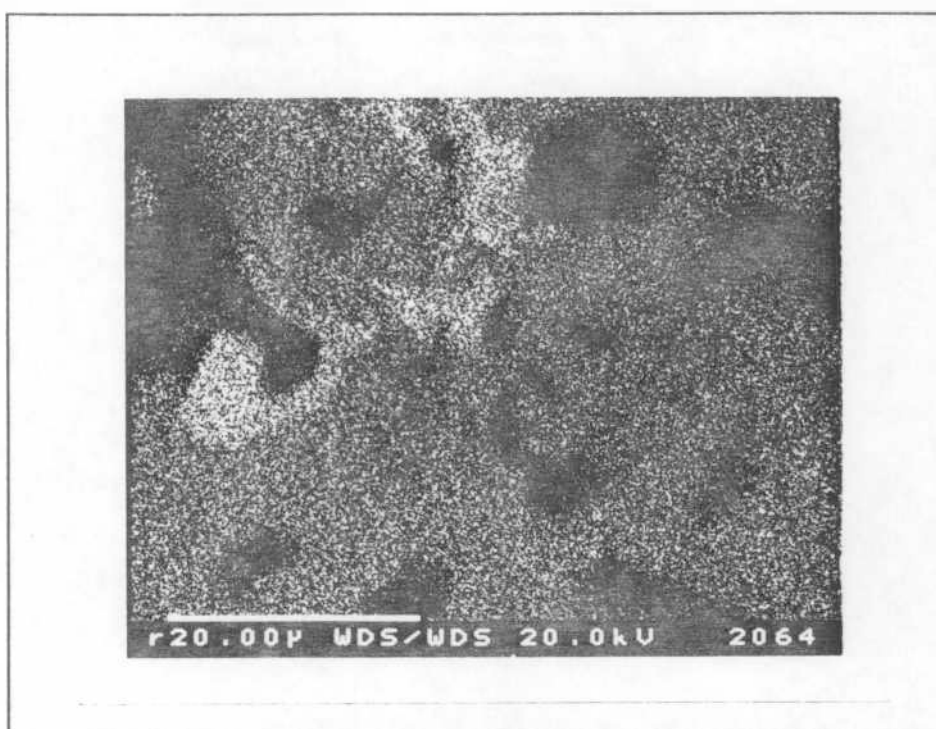


Figura III-Ig - Muestra AGYB-915. Idem para cobre.

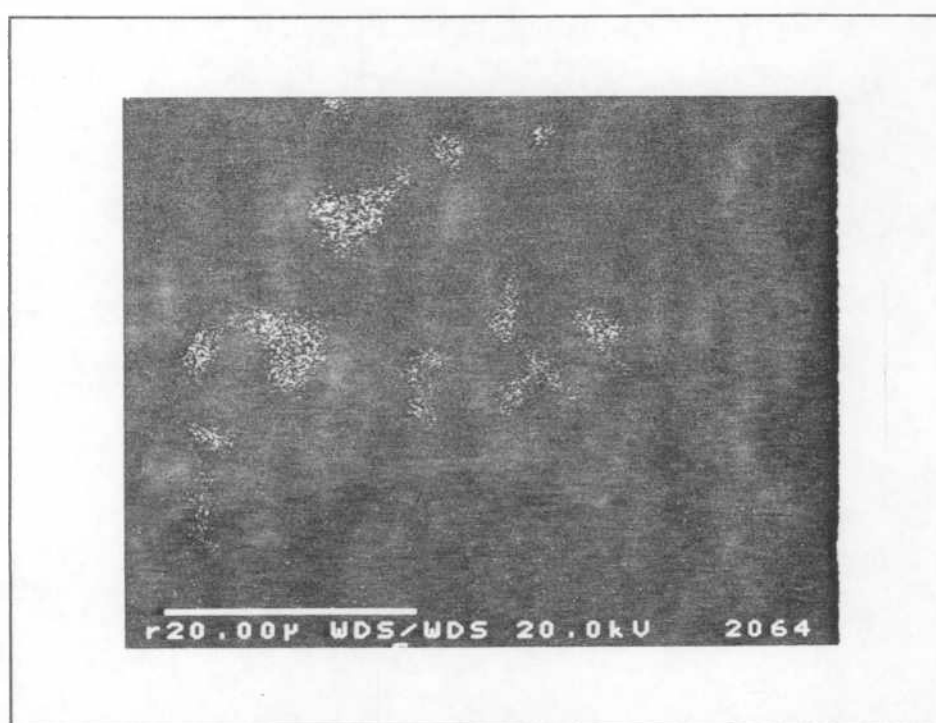
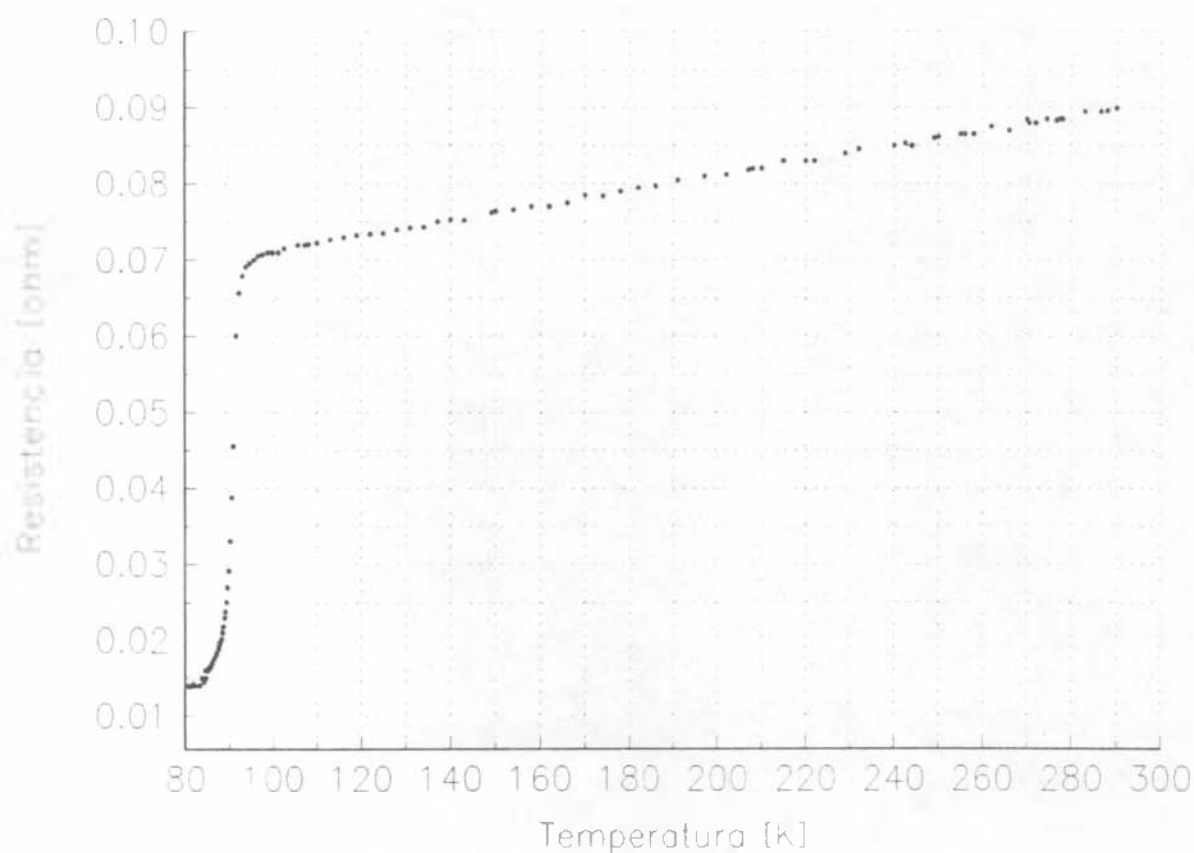


Figura III-Ih - Muestra AGYB-915. Idem para plata.

MUESTRA AGYB-915
Temperatura de Sinterizado 915 °C



T_{onset} [K]	$T_{90\%}$ [K]	$T_{50\%}$ [K]	$T_{10\%}$ [K]	ΔT [K]	$T_{R=0}$ [K]
95,5	93,5	92	89,4	4,1	84,8

Figura III-1i - Muestra AGYB-915. Resistencia eléctrica vs. temperatura, y parámetros de la transición.

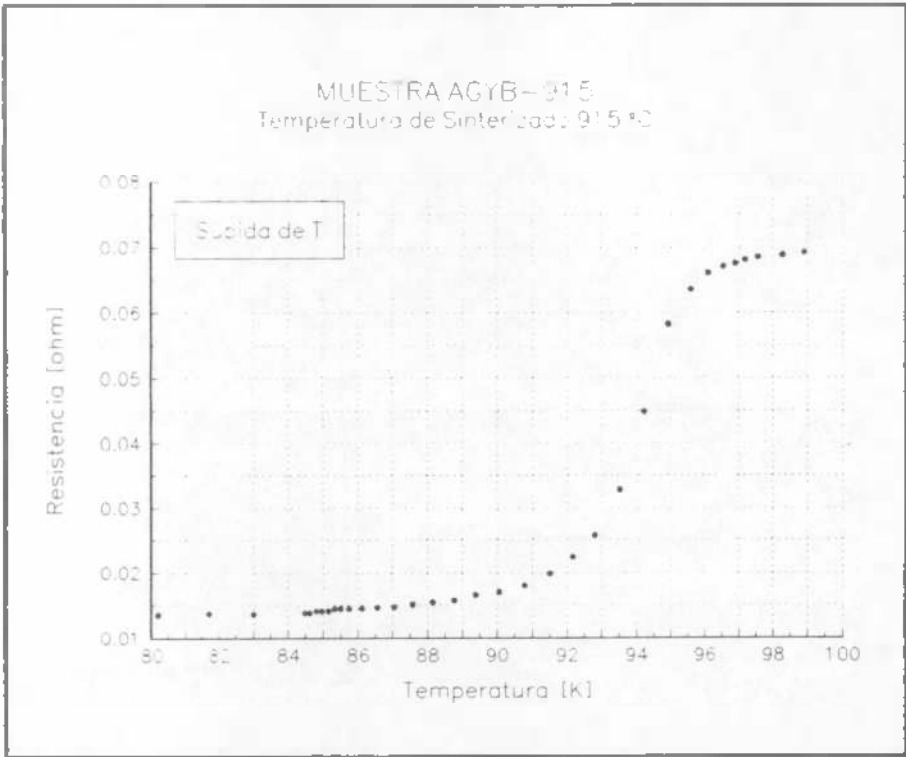
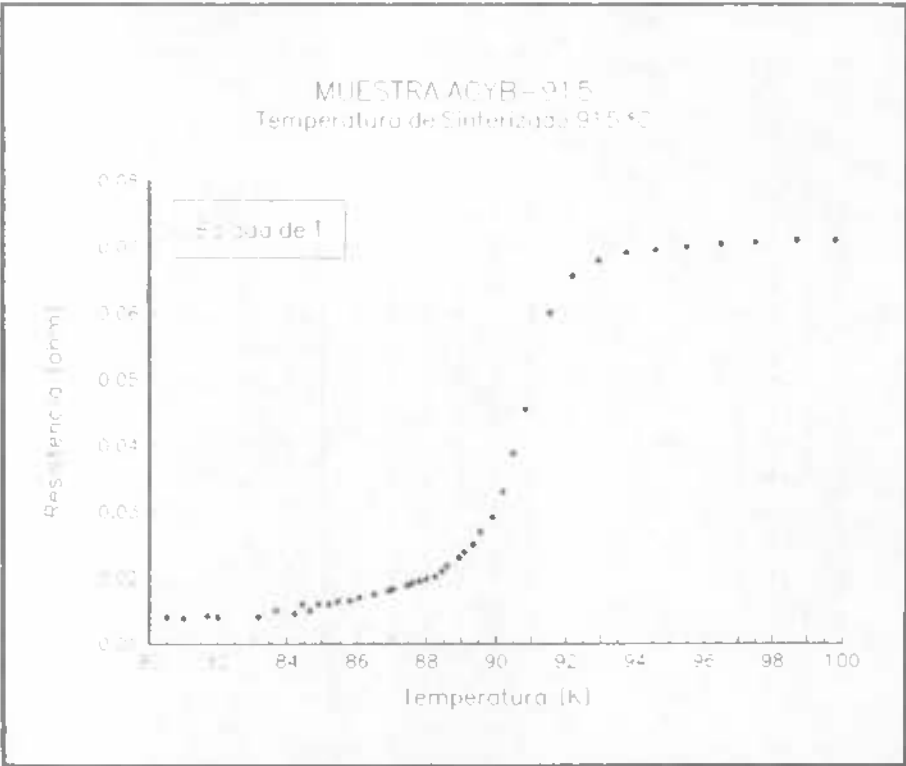


Figura III-1j - Muestra AGYB-915. Resistencia eléctrica vs temperatura. Zona de la transición.

Muestras tipo NIAGYB

(sustrato de cobre electroplaqueado con níquel y plata + película de YBCO)

En estas muestras, debido al elevado grado de reactividad entre las distintas capas metálicas que conformaban el sustrato, así como el existente entre el sustrato con la película cerámica, el resultado no fue el esperado en cuanto a la búsqueda de obtener una deposición de buena calidad. El depósito de YBCO resultó irregular, y se observaron distintos grados de densificación del mismo en distintos sectores de una misma muestra. También se observaron zonas en las que el depósito resultó totalmente despegado del sustrato.

Si bien las mediciones con microsonda electrónica y EDAX mostraron muchos sectores de la película cerámica con composiciones correspondientes a la fase 123, el resultado general fue tal que no permitió realizar sobre las películas mediciones de resistencia eléctrica.

El tamaño de grano de película cerámica resultó reducido, con respecto al medido en las películas sobre sustrato de plata. Como correlación entre las tres temperaturas probadas (900, 910, y 920 °C) se puede decir que se notó un pequeño aumento de este tamaño de grano en la medida en que la temperatura final de sinterizado fue mayor.

En Figura III-2a y Figura III-2b se observan dos sectores de la muestra NIAGYB-920. El primer sector corresponde a una zona en donde se depositó película cerámica YBCO, y el segundo a otra zona en donde no se depositó. En ambas imágenes se distinguen claramente en el sustrato las distintas capas metálicas que se electrodepositaron, y las que se formaron por reacción. Se ven, de abajo hacia arriba: la base de cobre, la capa de níquel (con cobre en solución debido a la gran difusión que se produjo durante el tratamiento térmico), una capa de óxido de níquel (ONi, composición medida con microsonda electrónica, espesor 10-15 micrones) que se formó de la reacción del níquel con el oxígeno que pasó a través de la capa de plata (permeable a alta temperatura), y la capa de plata.

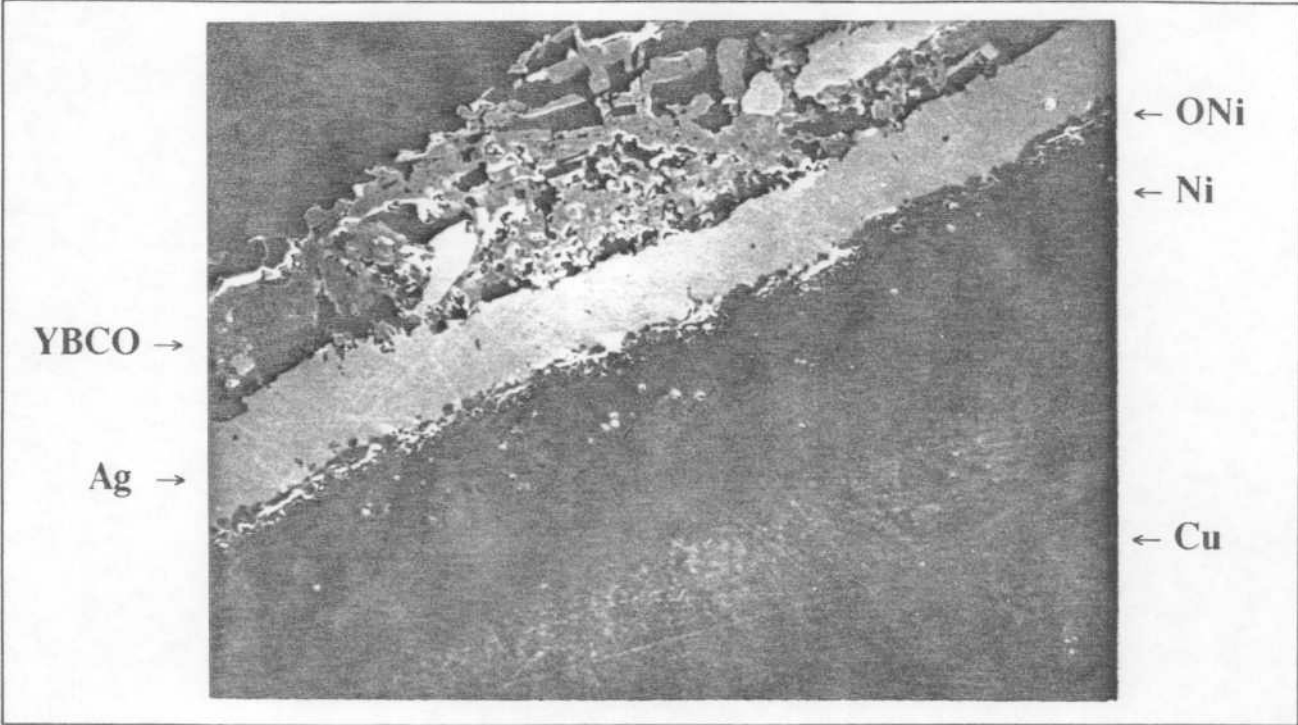


Figura III-2a - Muestra NLAGYB-920. 200X. Sector en que se depositó YBCO.

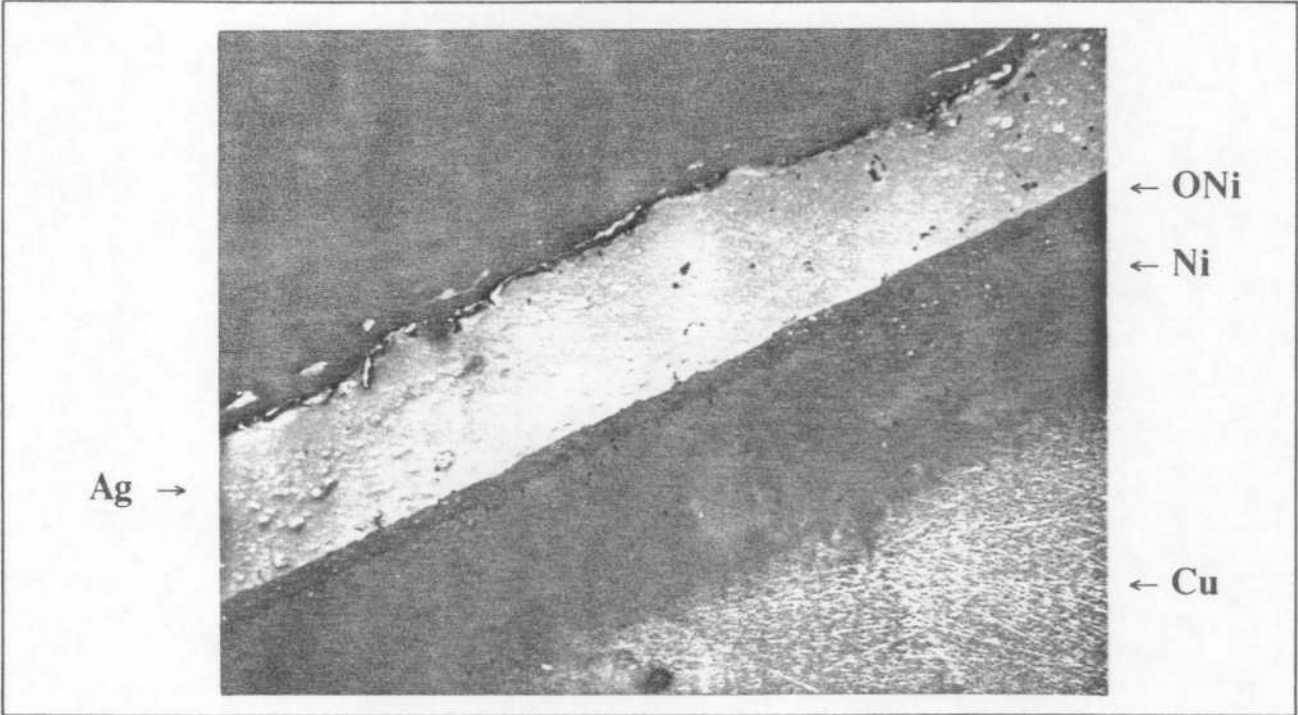


Figura III-2b - Muestra NLAGYB-920. 200X.

En Figura III-2c se muestra una imagen ampliada de la capa de óxido de níquel (gris oscuro) formada entre la capa de níquel (inferior, gris claro), y la capa de plata (superior, blanca).

La capa de óxido de níquel también presentó en algunos sectores un aspecto poroso. Por ejemplo, en Figura III-2d se muestra una zona en donde esta capa presenta esta característica. También se puede ver en esta imagen parte de la película de YBCO, con un alto grado de llenado de poros por parte de plata desprendida de la misma capa inferior.

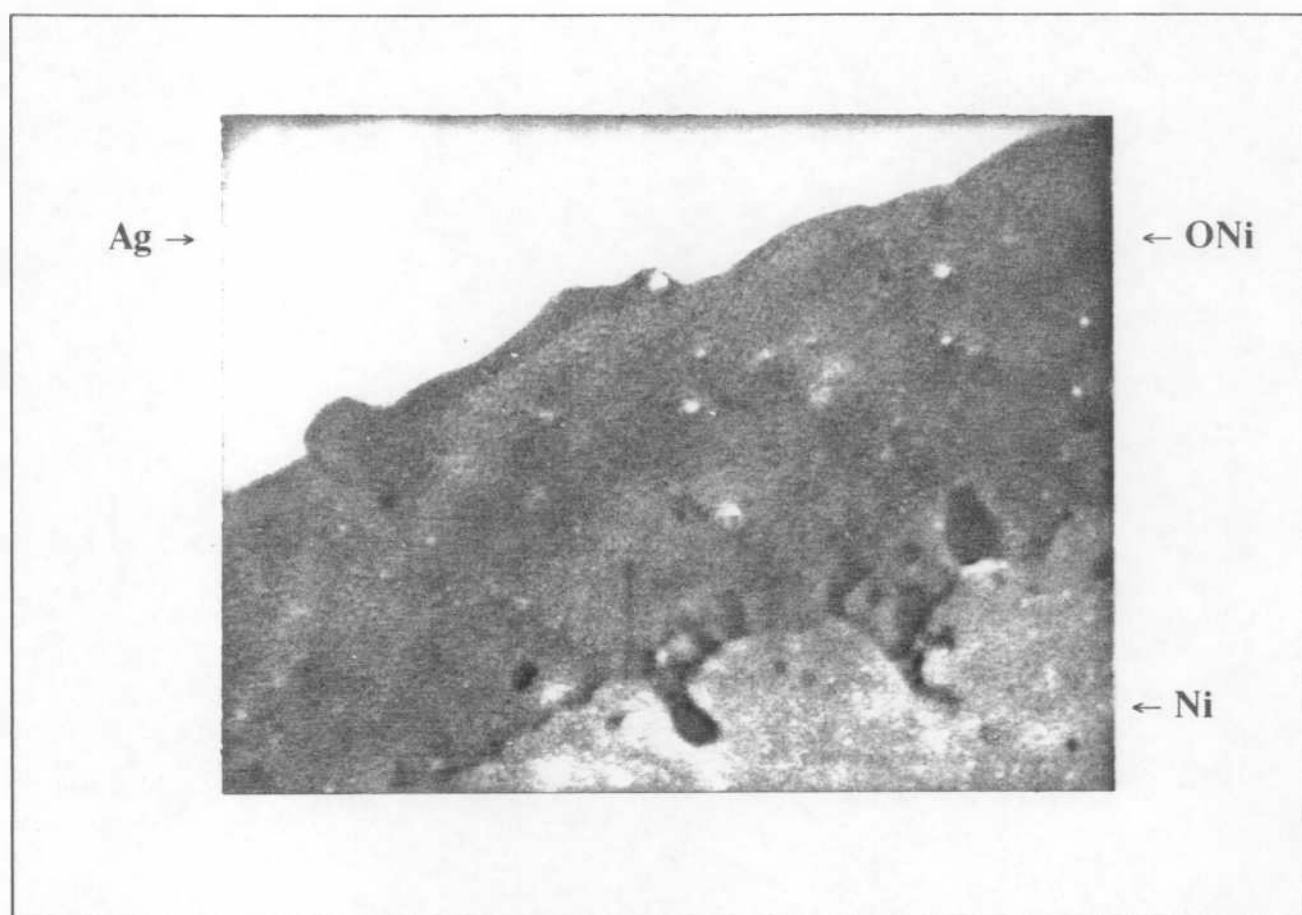


Figura III-2c - Muestra NLAGYB-920. Imagen 3200X. Capa de ONi, ampliada. Están indicadas las capas de plata, la de ONi formada durante el tratamiento, y la de níquel.

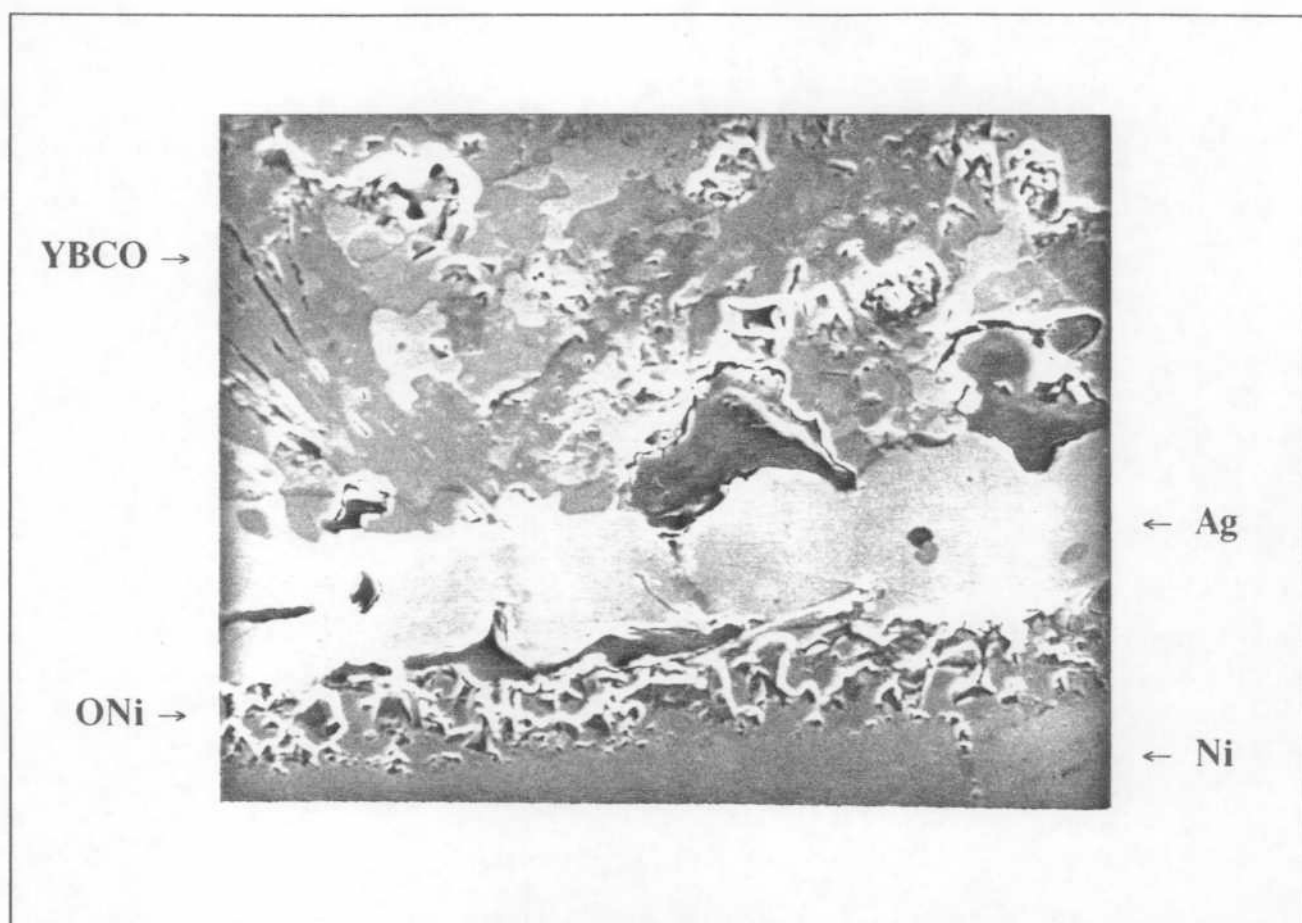


Figura III-2d - Muestra NLAGYB-920. 200X. Capa de ONi poroso. Están indicadas las capas de YBCO, la de plata, la de ONi formada durante el tratamiento, y la de níquel.

El efecto negativo de los tratamientos a tan altas temperaturas sobre este tipo de sustratos se puede ver en toda su magnitud en las imágenes próximas, correspondientes a la muestra NIAGYB-910.

En Figura III-3a se muestra una formación esponjosa originada debajo de la capa de plata, en una zona en donde no aparece el depósito cerámico pues está totalmente despegado (la zona más oscura que se observa en la micrografía corresponde a la resina de inclusión). Este mismo tipo de regiones de alta reactividad se observaron en las tres muestras de este tipo, aún en zonas en donde no hubo depósito de película cerámica. El análisis de la composición de esta

fase producto de reacciones complejas, muestra que se trata de regiones ricas en cobre y níquel en solución, y de óxido de cobre. La presencia de este último compuesto puede explicarse por la gran permeabilidad al oxígeno de la capa de plata a altas temperaturas, y por la alta difusión de cobre registrada hacia la capa de plata, a través de la capa de níquel.

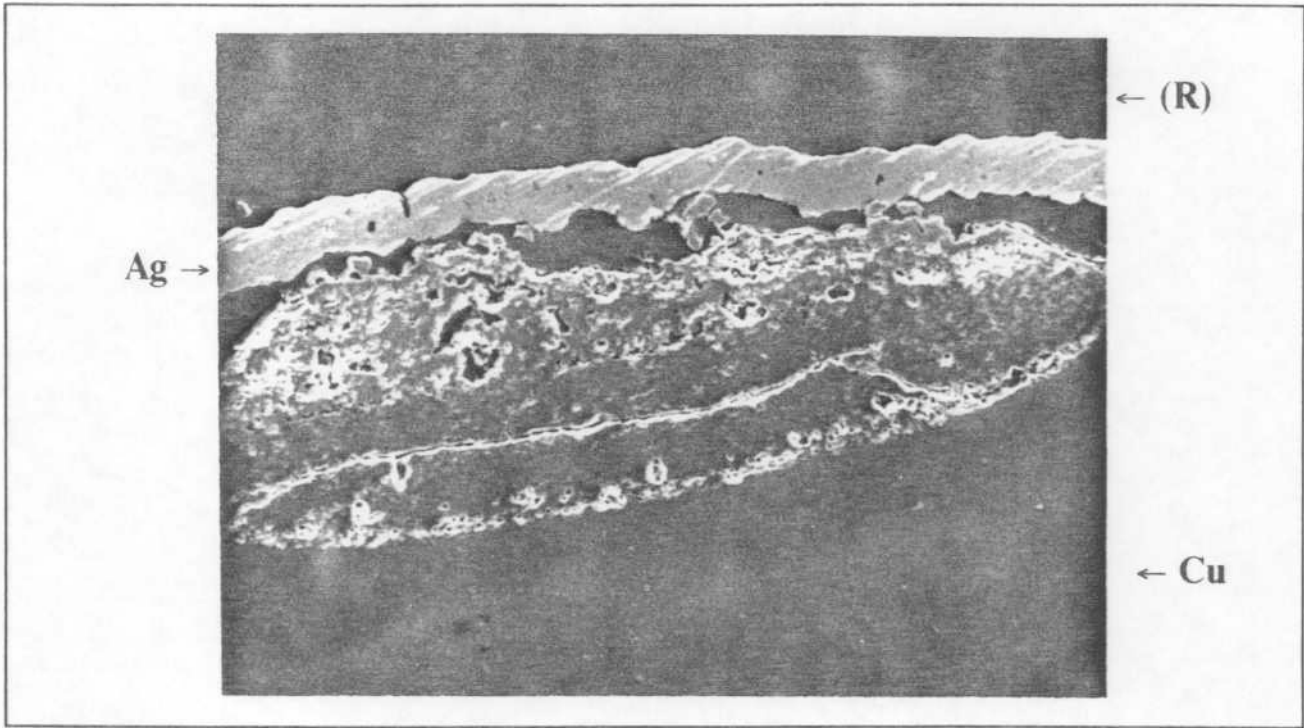


Figura III-3a -Muestra NIAGYB-910. 100X. Zona reaccionada debajo de la capa de plata. La resina de inclusión se indica con (R).

En **Figura III-3b** se muestran las imágenes obtenidas con EDAX correspondientes a mapeos de rayos X de los elementos cobre, níquel y plata, realizados sobre un sector de la zona mostrada en **Figura III-3a**. Los mapeos correspondientes a cada elemento deben interpretarse de la siguiente manera: los puntos negros corresponden a puntos sobre la superficie barrida en los que se detectó el elemento buscado. Sobre las imágenes presentadas se pueden hacer las siguientes observaciones:

(a) en la imagen 400x se ve con claridad la capa de plata despegada (A), aparentemente

desplazada por la formación de la zona esponjosa de reacción (*E*); la resina de inclusión se indica con (*R*);

(b) en el mapeo de níquel se ve que la capa de níquel conservó en parte su forma original pero que también se deformó en la zona de reacción (*E*);

(c) se detectó cobre y níquel en la zona de reacción (*E*);

(d) en el mapeo de cobre se ve como difundió el mismo dentro de la capa de níquel.

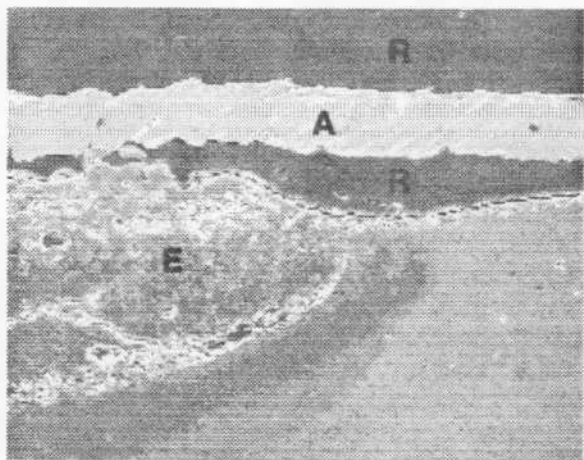


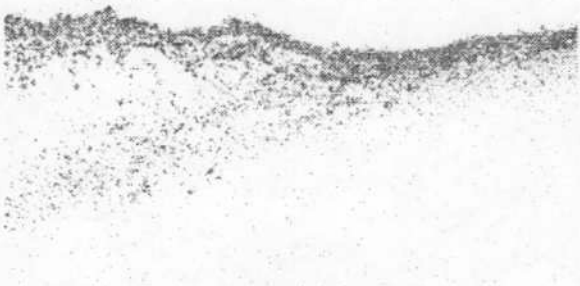
Imagen 400x



Plata



Cobre



Níquel

Figura III-3b - Muestra NLAGYB-910. Imagen y mapeo de rayos X realizados con EDAX.

En la imagen correspondiente a una zona de la interfase de la muestra NIAGYB-900, que se ve en **Figura III-4a**, se percibe el tamaño de grano reducido alcanzado por la película cerámica de YBCO durante el sinterizado. Esto también puede ser apreciado en **Figura III-4b** correspondiente a la misma muestra.

En **Figura III-4c** y **Figura III-4d** se presentan barridos lineales de rayos X, realizados con microsonda electrónica en una zona de la interfase de la muestra NIAGYB-900, en donde los perfiles de concentración muestran la importante interdifusión de cobre y níquel producida durante el tratamiento térmico.

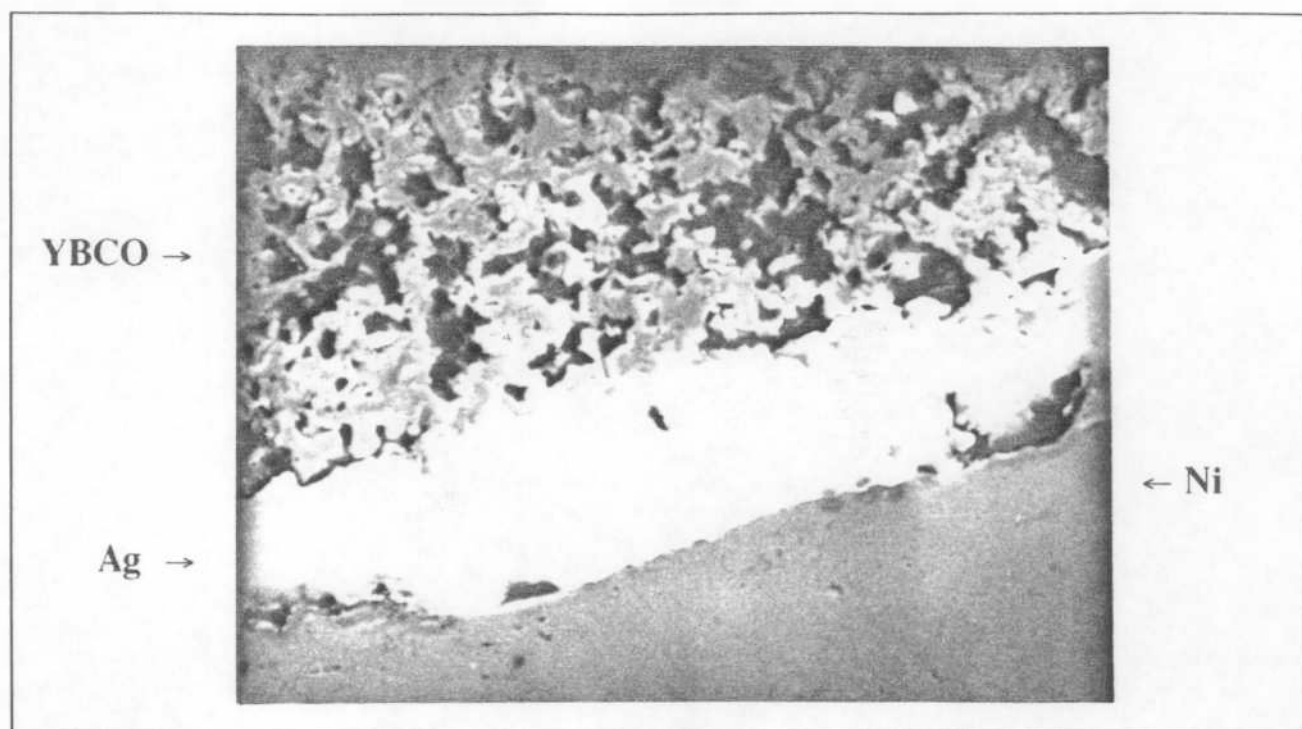


Figura III-4a -Muestra NLAGYB-900. Imagen 400X. Película de YBCO, sobre capa de plata.

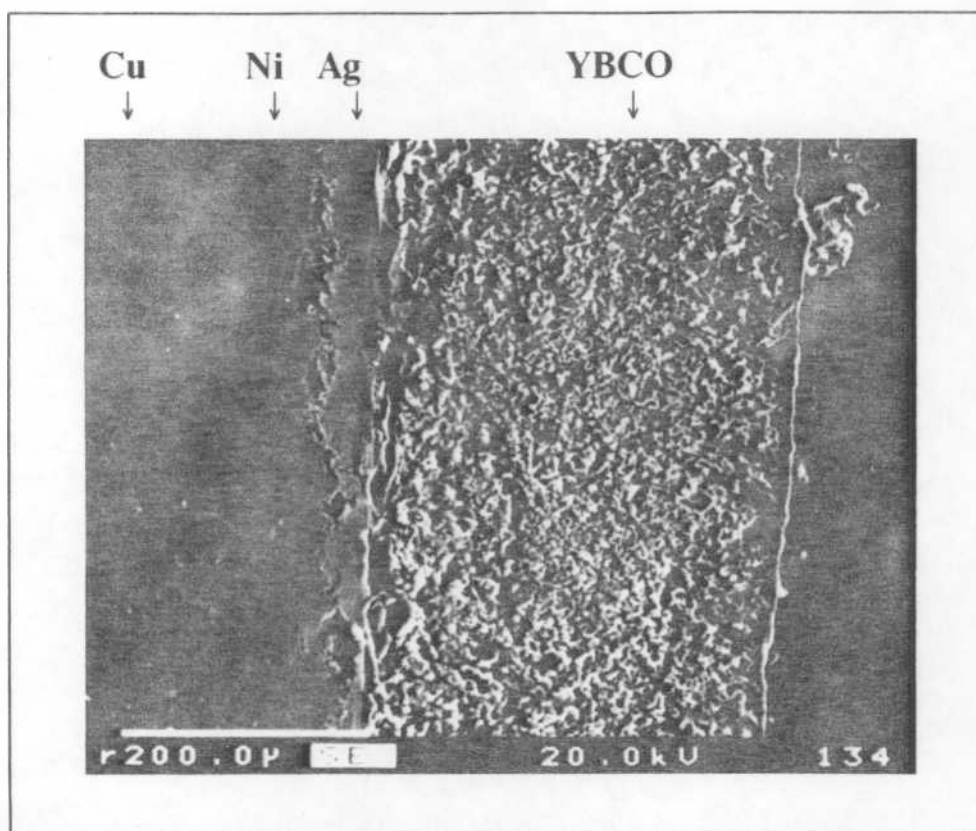


Figura III-4b - Muestra NLAGYB-900. Película de YBCO (derecha).

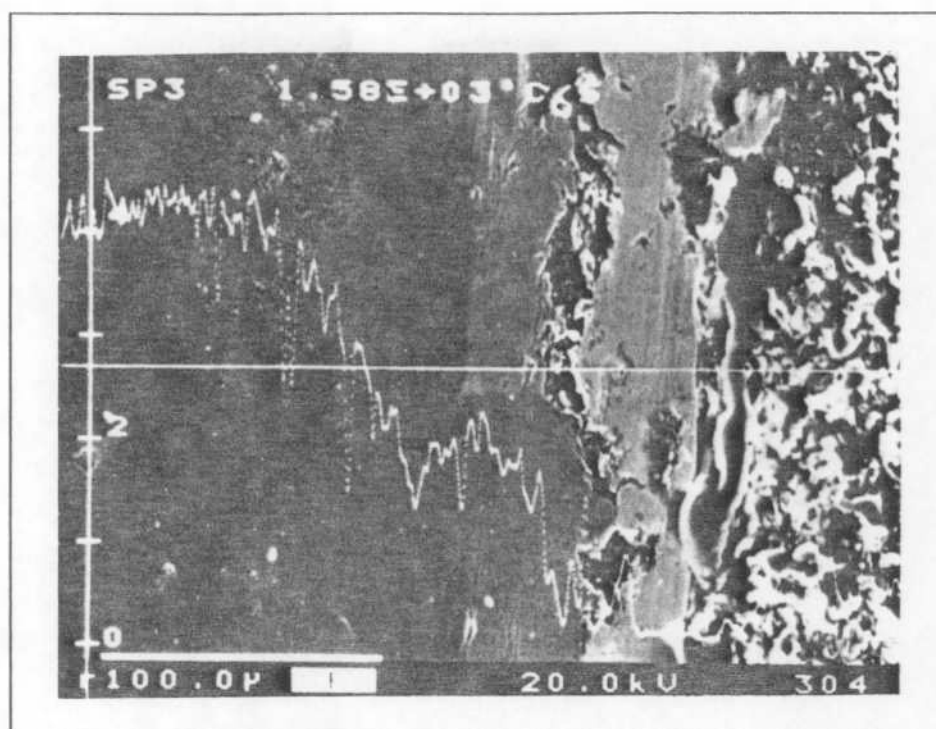


Figura III-4c - Muestra NLAGYB-900. Perfil de concentración de cobre.

La región barrida corresponde a un sector de la interfase mostrado en la Figura III-4b.

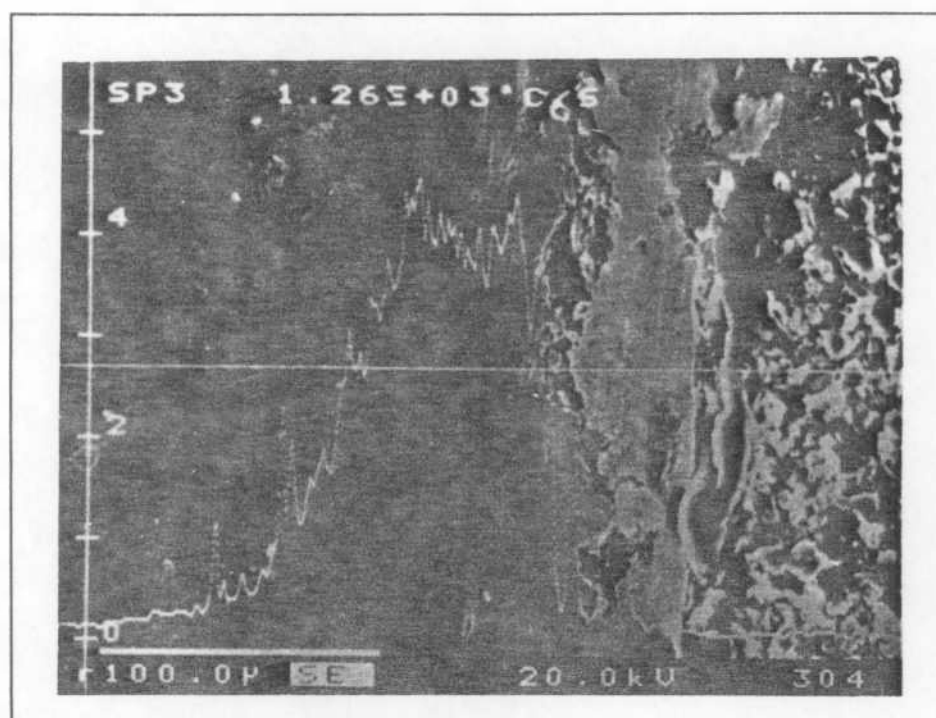


Figura III-4d - Muestra NLAGYB-900. Idem para níquel.

III . 2 . b - Sustratos Cerámicos

Muestras tipo ALYB

(Sustrato de alúmina + película de YBCO)

Recordemos que con este tipo de sustrato se probaron dos diferentes procesos térmicos de fabricación: uno de 20 horas a la temperatura máxima de sinterizado de 915 °C, y otro de 15 minutos a la temperatura máxima de sinterizado de 1000 °C.

En el caso de la muestra ALYB-915 (temperatura de sinterizado: 915 °C), el aspecto general resultante de la película de YBCO fue el de un depósito regular de color gris oscuro mate. La película presentó una pobre adherencia al sustrato, y un alto grado de porosidad (Figura III-5a y Figura III-5b).

El análisis de la composición del depósito indicó la presencia de granos 123 como fase mayoritaria; se registró además, en menor medida, la presencia de OCu y fase 211. Las composiciones se determinaron con microsonda electrónica.

De las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura realizadas sobre esta muestra se obtuvieron los siguientes resultados:

- (a) se observó en el primer tramo de enfriamiento un aumento de la resistencia eléctrica;
- (b) al llegar la temperatura a ~100K la curva de resistencia presentó una pequeña meseta;
- (c) luego, se registró un "onset" en la curva (quiebre descendente) alrededor de 93,5K;
- (d) la temperatura de resistencia cero se registró recién cerca de los 60K.

En Figura III-5-c se presenta la curva experimental resistencia vs. temperatura obtenida, y los parámetros de la transición. En Figura III-5d se presenta ampliada la zona de transición. Se muestran en esta última figura las curvas obtenidas en descenso y ascenso de temperatura. Se utilizó una corriente de medición de 1 miliamperio.

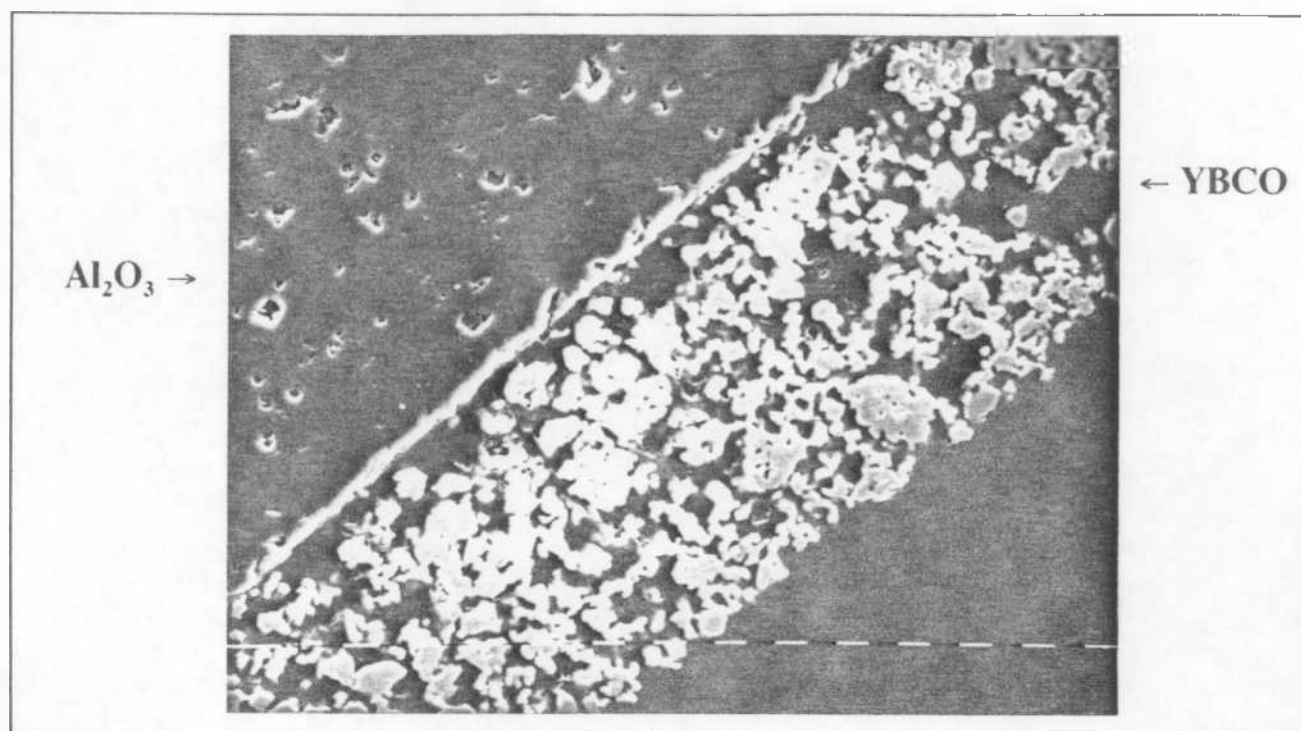


Figura III-5a -Muestra ALYB-915. Imagen 400X. Las subdivisiones de la escala representan 10 micrones.

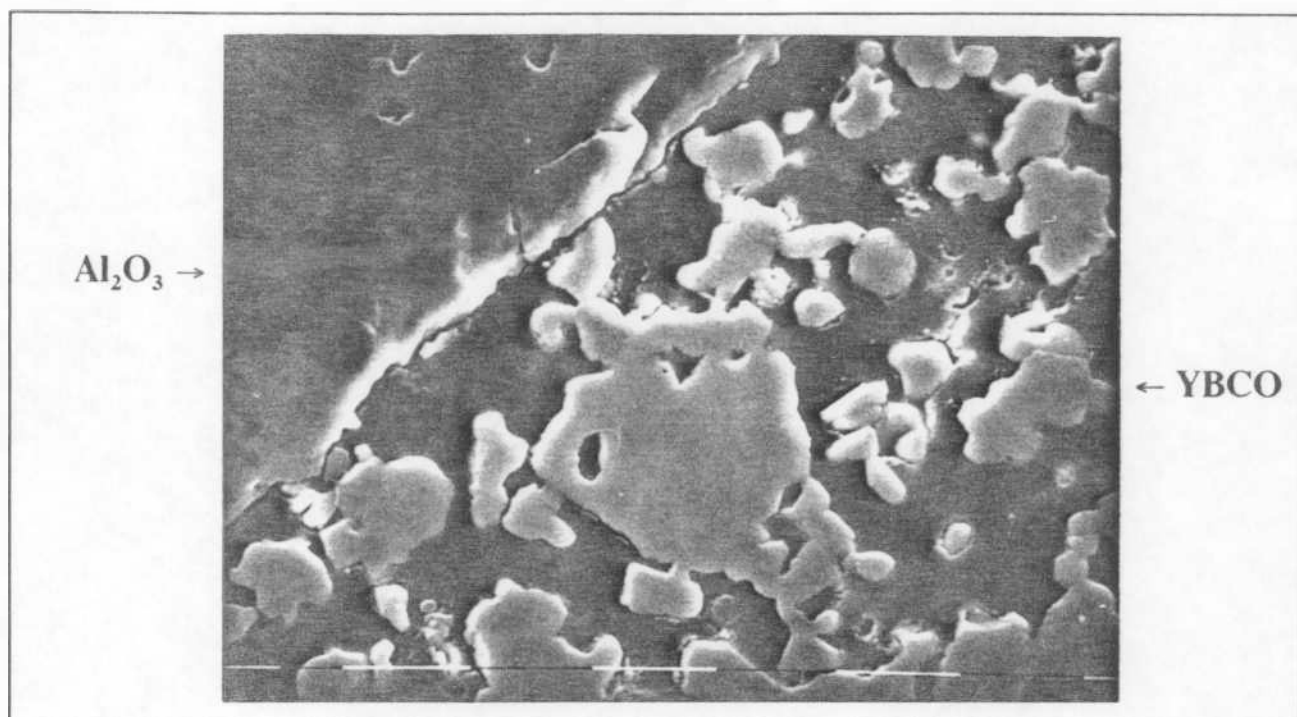
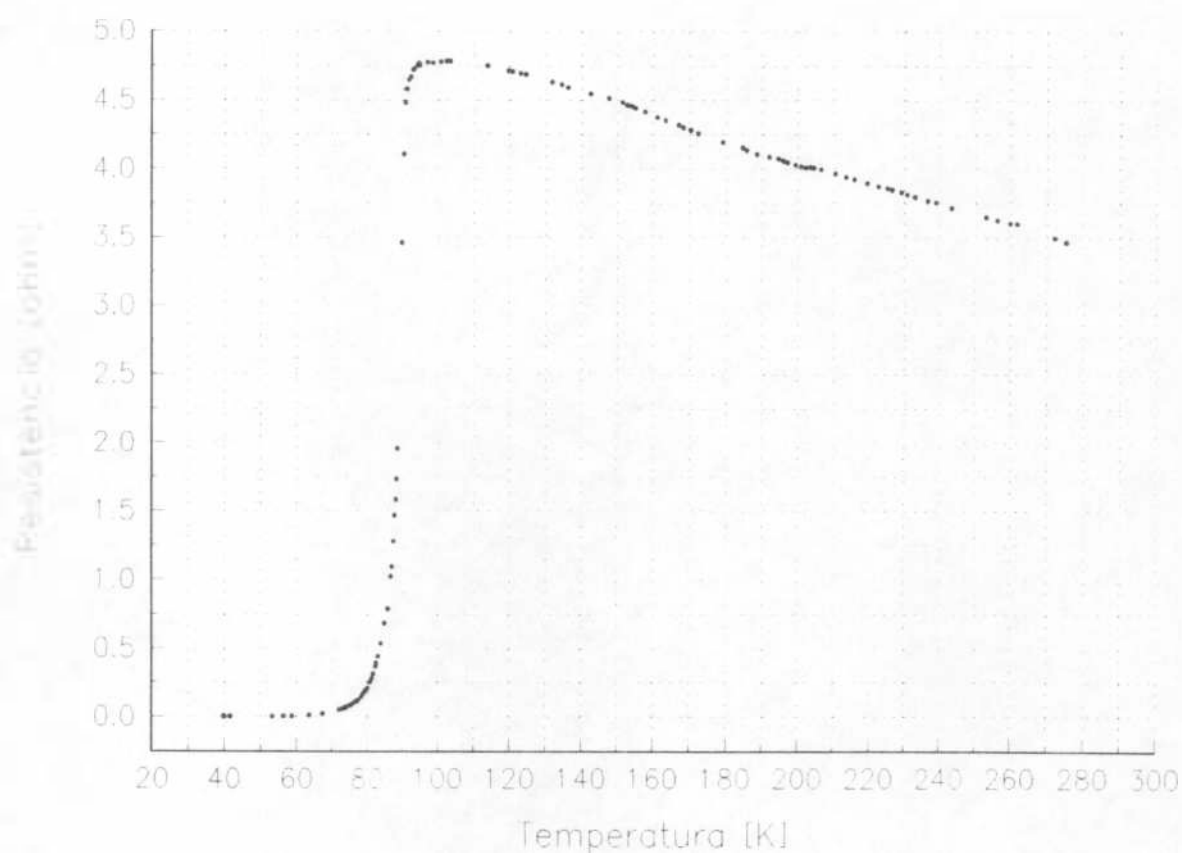


Figura III-5b - Muestra ALYB-915. 1600X. Las subdivisiones de la escala representan 10 micrones.

MUESTRA ALYB-915
Temperatura de Sinterizado 915 °C



T_{onset} [K]	$T_{90\%}$ [K]	$T_{50\%}$ [K]	$T_{10\%}$ [K]	ΔT [K]	$T_{R=0}$ [K]
93,5	90,3	88,7	83,3	7	~60

Figura III-5c - Muestra ALYB-915. Resistencia eléctrica vs. temperatura, y parámetros de la transición.

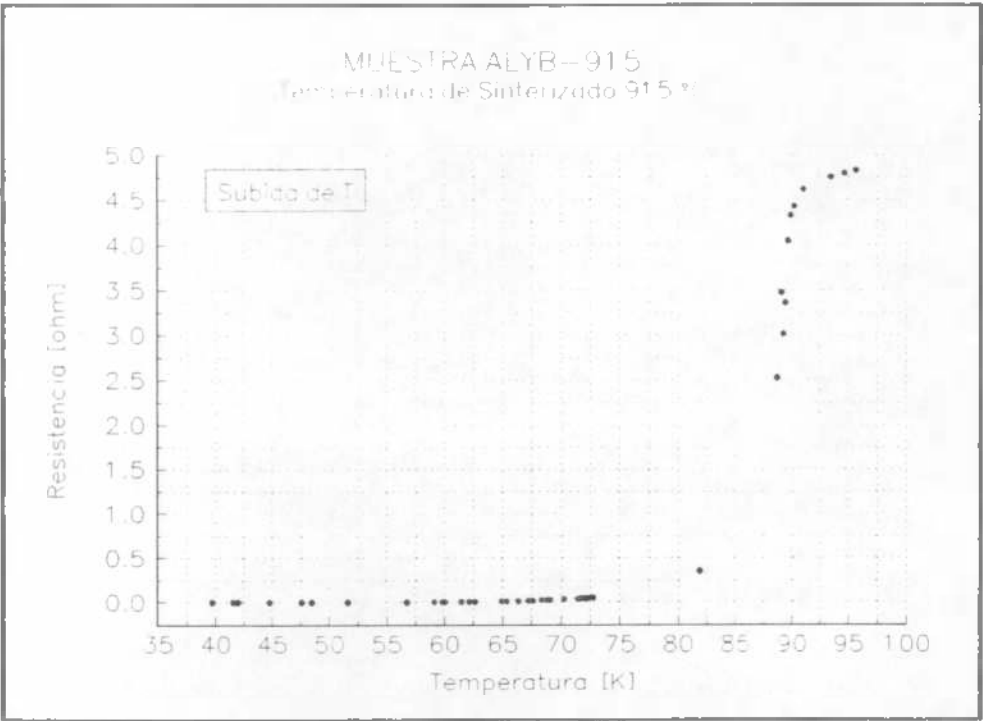
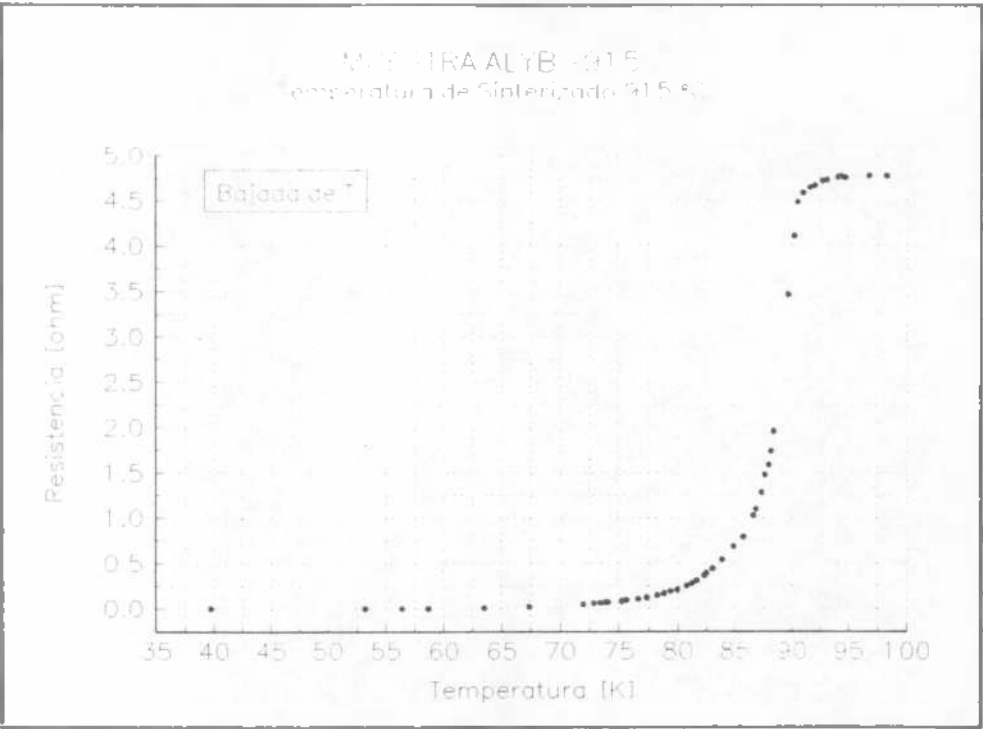


Figura III-5d - Muestra ALYB-915. Resistencia eléctrica vs. temperatura.
Descenso de temperatura (superior), y ascenso de temperatura (inferior).

Por otra parte, en la muestra sinterizada a 1000 °C (muestra **ALYB-1000**), se obtuvo una película de YBCO de unos 40 micrones de espesor medio, de muy buena adherencia, y elevada densificación. Sin embargo, hay un desmejoramiento sensible con respecto a la homogeneidad en la composición del depósito. Se detectó una elevada presencia de fase **211** (fue visible a simple vista el color verde característico de esta fase), de **OCu**, y de un compuesto de aluminio-bario cuya composición determinada con microsonda electrónica (los metales mediante comparación con patrones, el oxígeno por diferencia) sugiere fuertemente la correspondiente a **Al₂BaO₄**. Este último compuesto fue encontrado fundamentalmente cerca de la interfase.

En **Figura III-6a** y **Figura III-6b** se presentan dos barridos lineales de rayos X, que muestran los perfiles de concentración de aluminio y cobre, realizados con microsonda electrónica sobre la zona de la interfase. En las imágenes de fondo se observa la gran densificación que sufrió la película de YBCO, y la presencia de las fases no superconductoras arriba mencionadas. Sobre la película se distinguen:

- (a) la fase más clara cerca de la superficie (a la derecha) corresponde a la **211** ;
- (b) las zonas más oscuras corresponden al **OCu** ;
- (c) cerca de la interfase, en donde se registra mediante el barrido la presencia de aluminio, se encuentra la fase **Al₂BaO₄** ;
- (d) la fase gris clara corresponde a la fase **123**.

En **Figura III-6c** se muestran los mapeos de rayos X realizados con EDAX, sobre un sector ampliado de la interfase. Se muestra la distribución de los elementos aluminio, bario, y cobre. La película de YBCO ocupa la parte superior de la imagen. En los mapeos se distinguen:

- (1) en el mapeo de aluminio la zona más oscura corresponde al sustrato de alúmina; la zona de tono gris intermedio de esta misma imagen corresponde a la fase **Al₂BaO₄** ;
- (2) las zonas enriquecidas en cobre y desprovistas de bario, indican la presencia de la fase **OCu**;
- (3) las zonas con presencia de bario, cobre, e ytrio corresponden a la fase **123**.

Esta muestra presenta un comportamiento aislante a temperatura ambiente. No presenta transición superconductora hasta la temperatura mínima de ensayo adoptada (~20K).

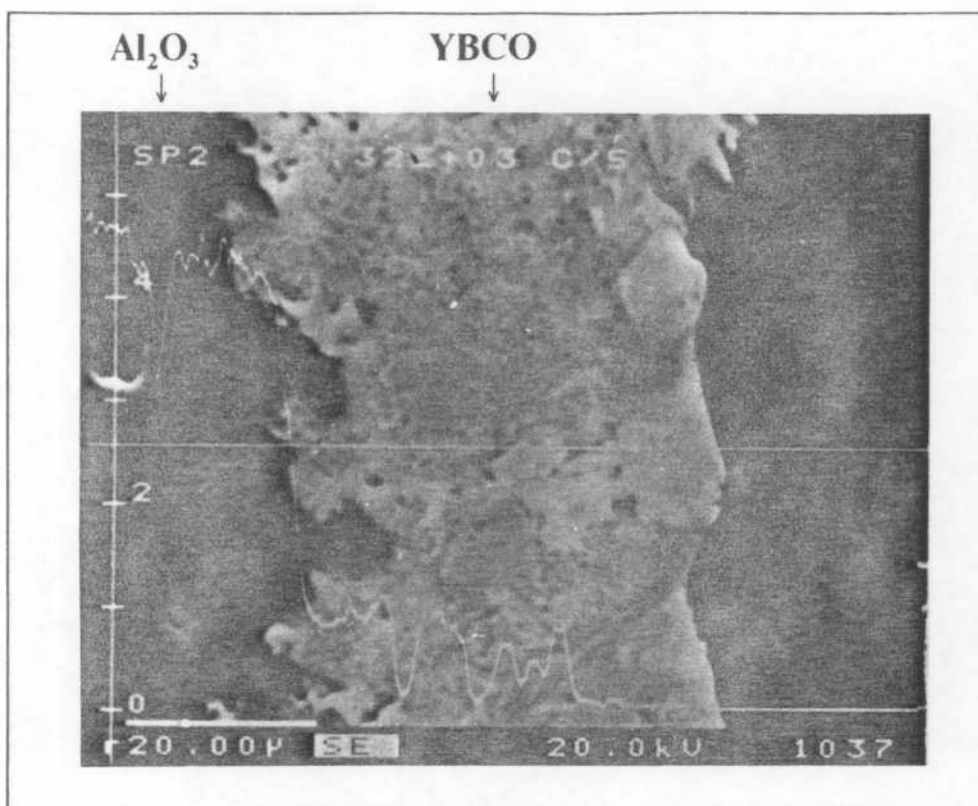


Figura III-6a - Muestra ALYB-1000. Perfil de concentración de aluminio.

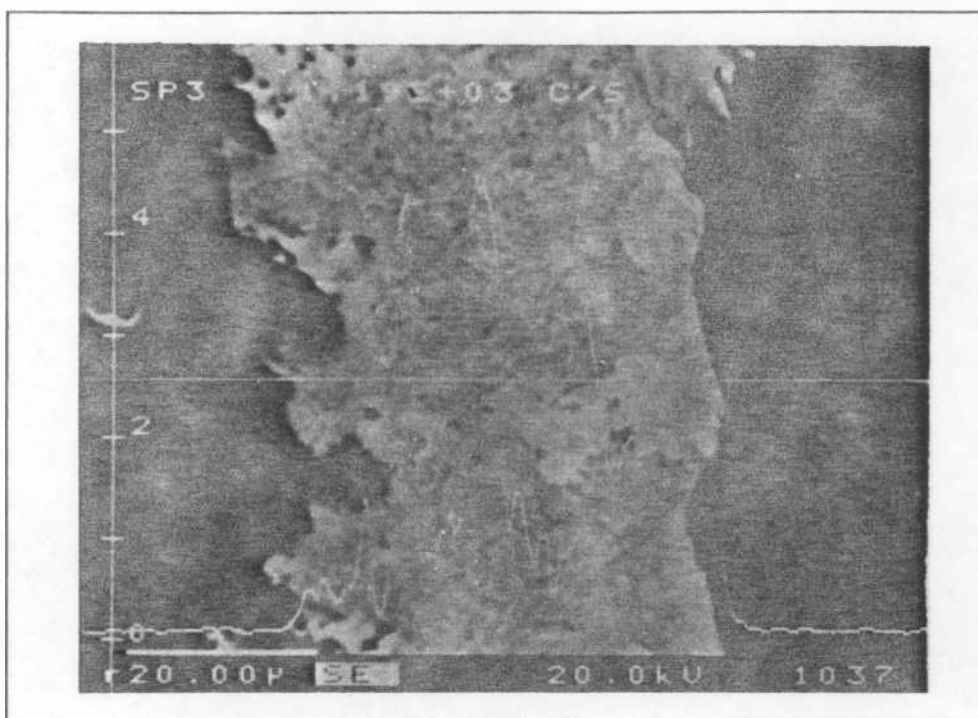


Figura III-6b - Muestra ALYB-1000. Perfil de concentración de cobre.

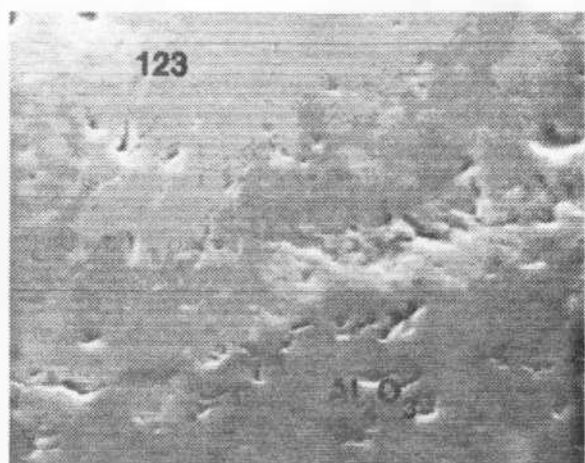
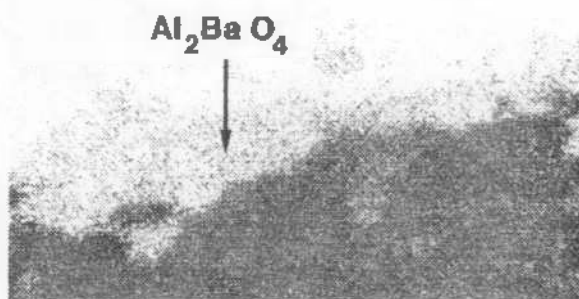
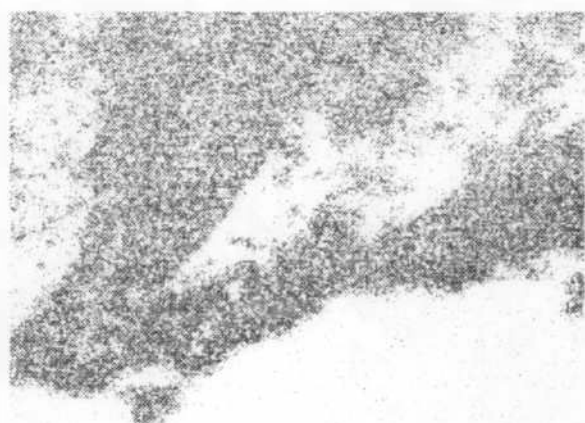


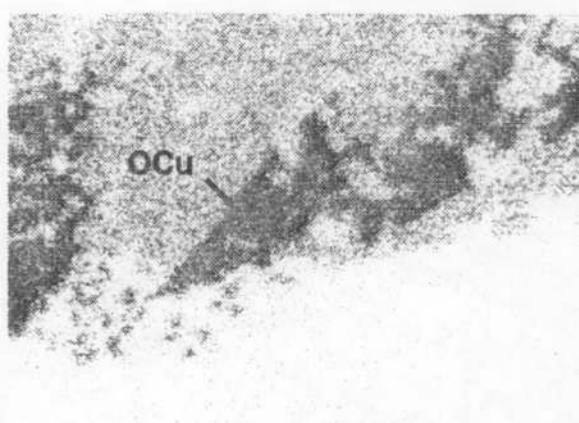
Imagen 1600x



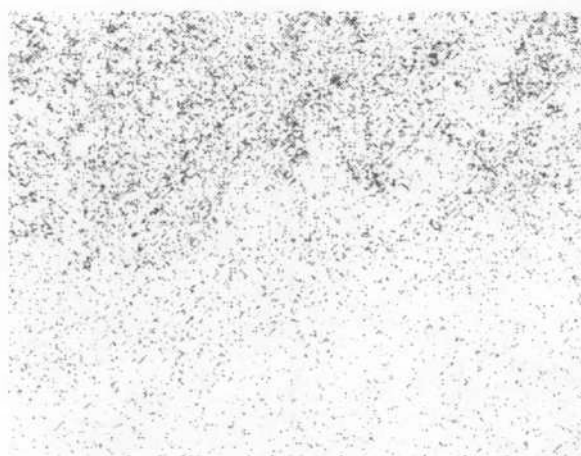
Aluminio



Bario



Cobre



Ytrio

Figura III-6c - Muestra ALYB-1000. Imagen y mapeo de rayos X realizados con EDAX.

III . 2 . c - Sustratos Cerámicos con Intercapa Metálica

Muestras tipo ALAGYB

(Sustrato de alúmina + capa delgada de plata + película de YBCO)

Estas muestras consistían en un depósito de YBCO sobre un sustrato de alúmina, sobre el cual previamente se había depositado y tratado térmicamente una capa de plata de aproximadamente 8-10 micrones.

En las dos muestras fabricadas (temperaturas de sinterizado 900 y 910 °C) el depósito de YBCO presentó un buen aspecto en cuanto a color y regularidad. El espesor medio de la película de YBCO (medido desde la capa de plata) resultó en ambas muestras aproximadamente igual a 150 micrones. Se logró una buena adherencia de la película cerámica sobre la capa intermedia de plata. Esta, a su vez, también presentó una muy buena adherencia al sustrato de alúmina, ayudada por la formación de una capa de Al_2BaO_4 entre la alúmina y la plata.

En la muestra **ALAGYB-900** (temperatura de sinterizado 900°C) el grado de porosidad observado en la película fue elevado. La composición de la película de YBCO fue mayoritariamente fase 123. Las impurezas registradas fueron el compuesto de aluminio-bario arriba mencionado, **OCu** localizado principalmente cerca de la capa de plata, y fase 211. También se observaron granos de plata llenando algunos poros sobre la película de YBCO, principalmente cerca de la capa metálica.

En **Figura III-7a** y **Figura III-7b** se presentan dos imágenes de la zona de la interfase, correspondientes a esta muestra. La segunda imagen corresponde a un sector ampliado de la primera. En esta última se ven claramente, en forma sucesiva desde abajo a la izquierda hacia arriba a la derecha: el sustrato de alúmina, la fase de aluminio-bario, la capa de plata, y la película de YBCO.

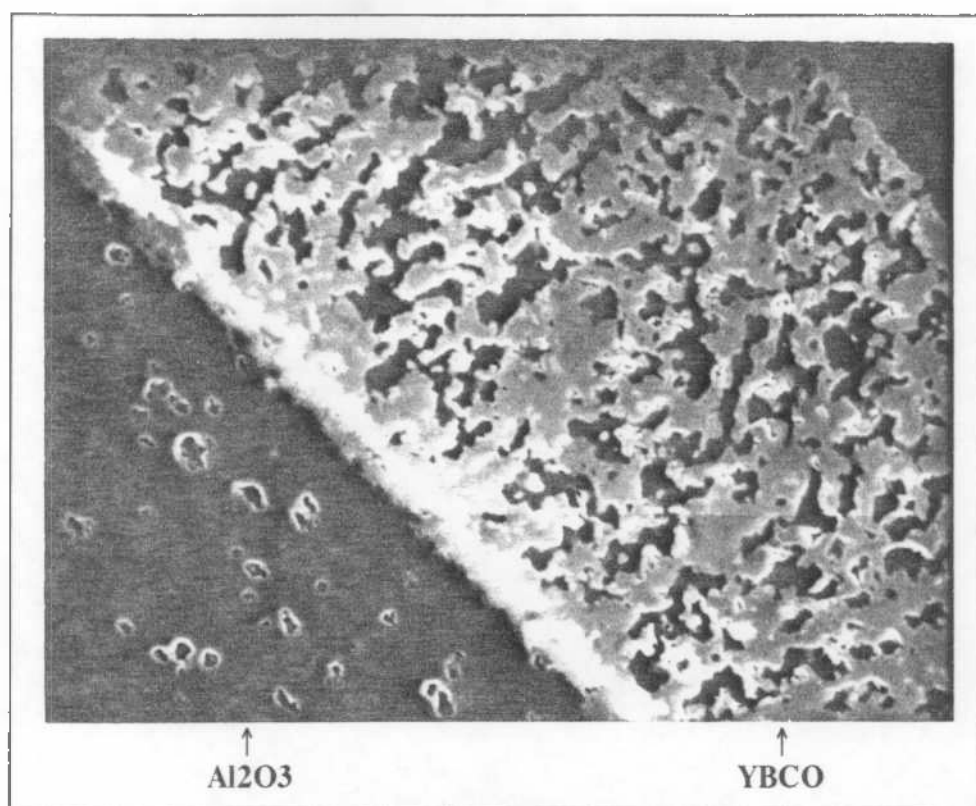


Figura III-7a -Muestra ALAGYB-900. Imagen 400X.

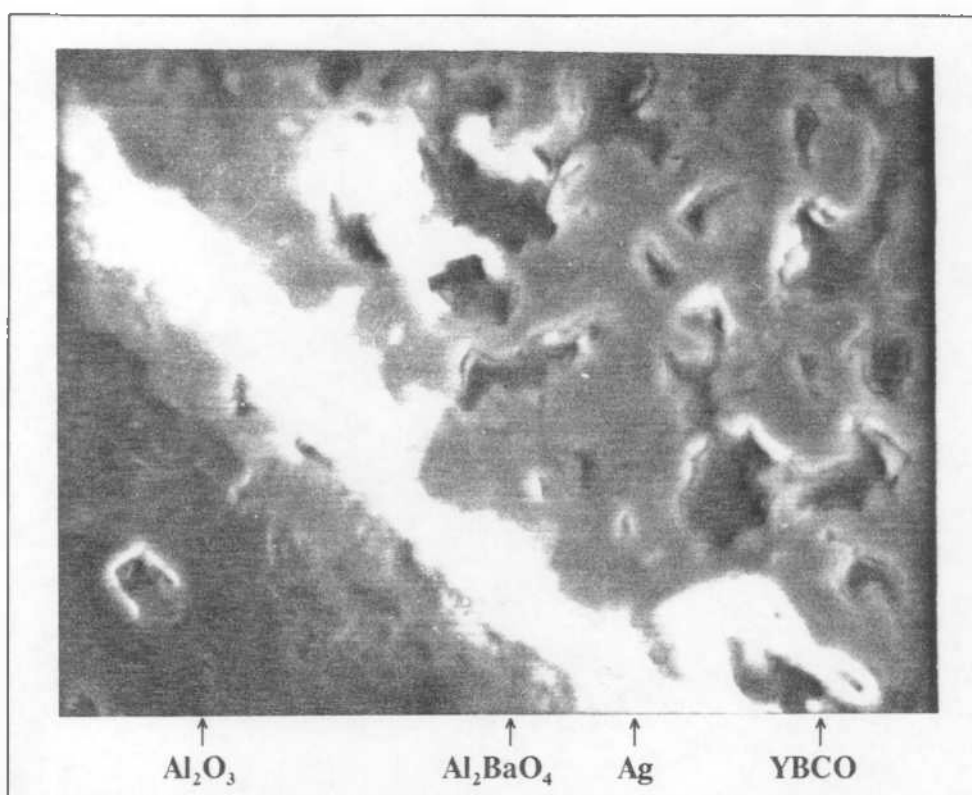


Figura III-7b - Muestra ALAGYB-900. Imagen 1600X.

En **Figura III-7c** se presenta una serie de mapeos de rayos X de los elementos aluminio, bario, cobre, plata, e ytrio, realizados con EDAX sobre un sector de la interfase mostrado en la figura anterior. En estos mapeos se puede ver:

- (a) en el mapeo de aluminio la región más oscura corresponde al sustrato de alúmina, y la franja gris clara pegada al sustrato representa la fase Al_2BaO_4 ; más allá de esta franja no se detecta aluminio;
- (b) en el mapeo de plata se ve claramente la franja correspondiente a la capa de plata depositada, y algunas zonas aisladas ricas en plata sobre la película de YBCO;
- (c) en el mapeo de bario se ve una franja de bario aislada que corresponde a la franja de Al_2BaO_4 ;
- (d) en el mapeo de cobre se observan zonas aisladas más enriquecidas que el resto (principalmente cerca de la interfase y del lado de la película de YBCO) que corresponden a la fase OCu ;
- (e) en el mapeo de ytrio se ven también regiones aisladas pequeñas enriquecidas con ytrio; corresponden a la fase **211**;
- (f) sobre la película de YBCO, corresponden a la fase **123** las zonas donde hay una distribución más o menos homogénea de los elementos ytrio, bario y cobre.

En **Figura III-7d** se muestran los resultados de los ensayos de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Se utilizó una corriente de medición de 1 miliamperio. El fluido criogénico utilizado fue helio líquido.

Se observó en esta muestra el "onset" de temperatura a 80,5K. El ancho de transición medido fue de 19K.

En **Figura III-7e** se presentan las curvas resistencia vs. temperatura con detalles ampliados de la zona de transición. Se muestran las curvas obtenidas en descenso y ascenso temperatura.

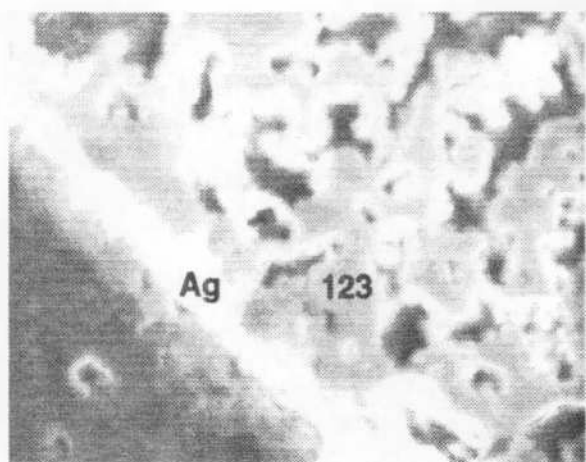
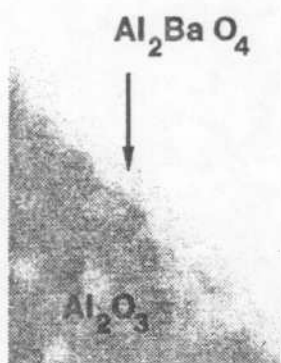
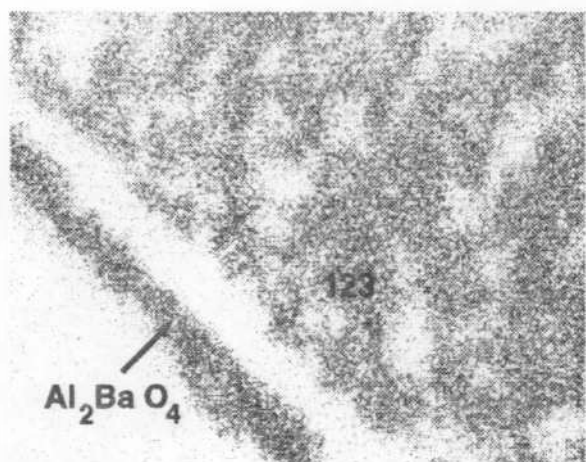


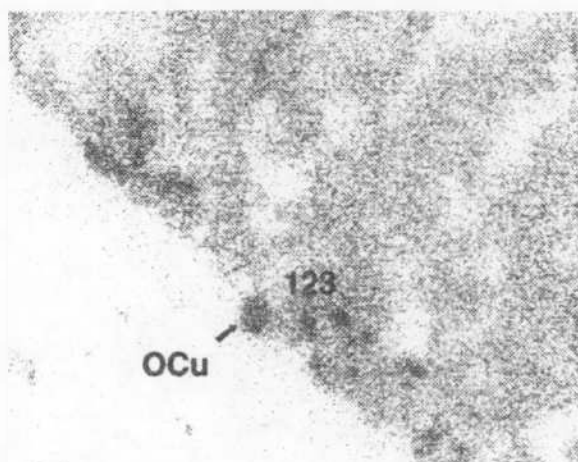
Imagen 800x



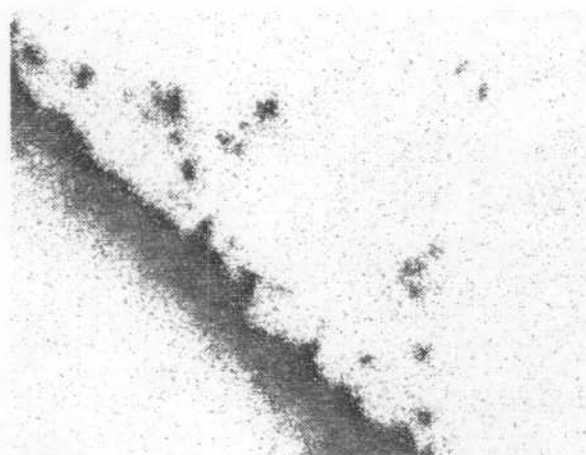
Aluminio



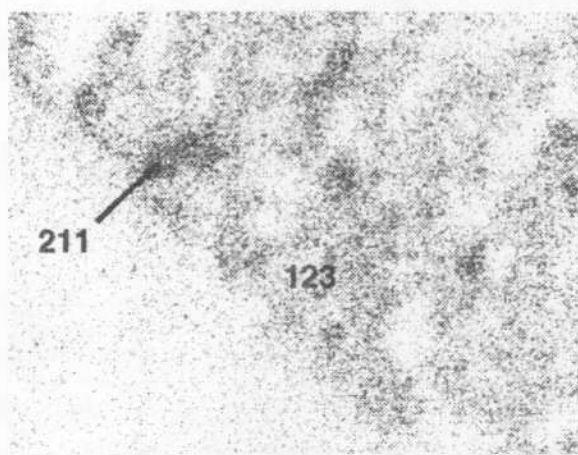
Bario



Cobre

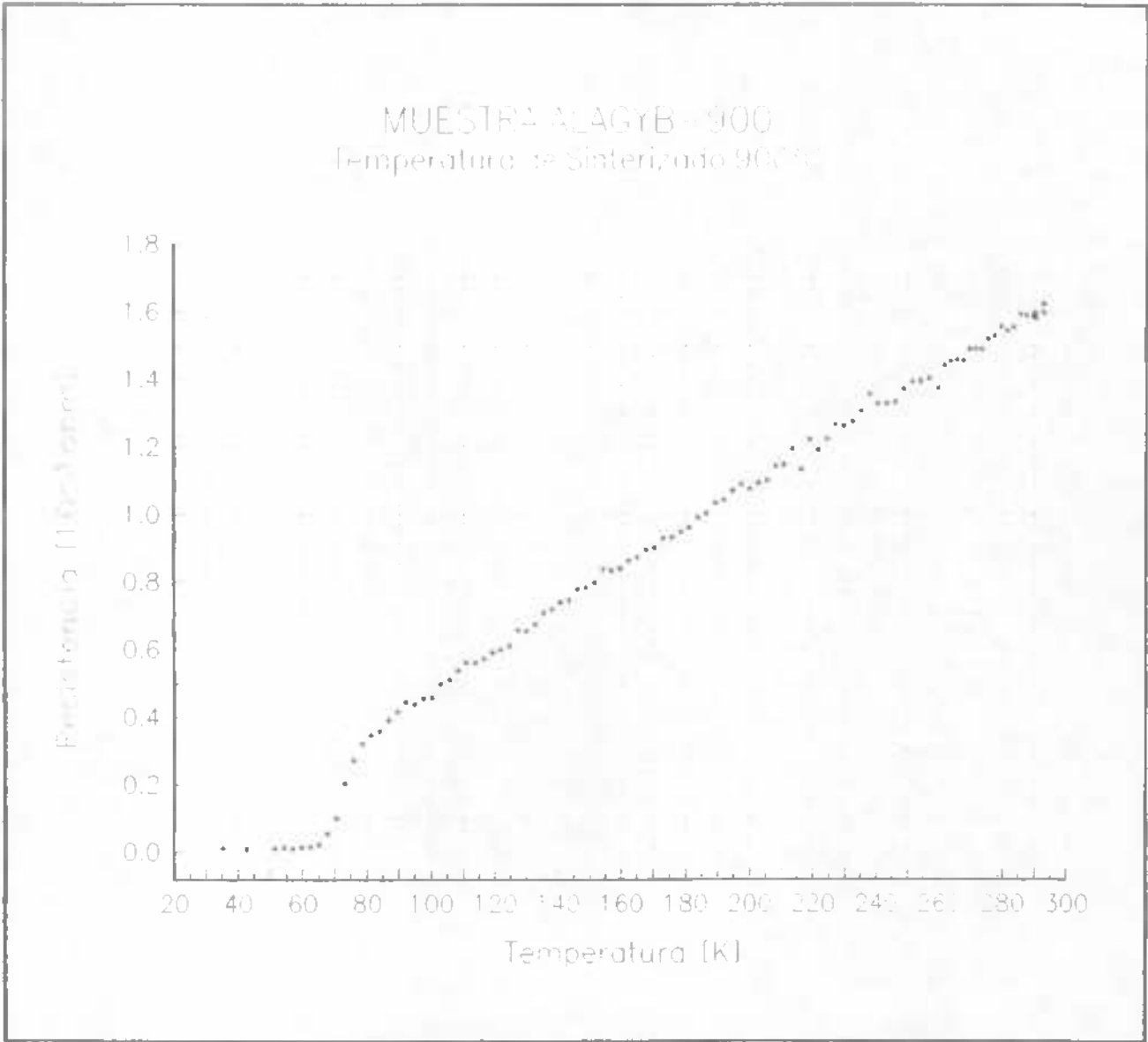


Plata



Ytrio

Figura III-7c - Muestra ALAGYB-900. Imagen y mapeos de rayos X realizados con EDAX.



T_{onset} [K]	$T_{90\%}$ [K]	$T_{50\%}$ [K]	$T_{10\%}$ [K]	ΔT [K]	$T_{R=0}$ [K]
80,5	78,1	73,2	66,7	11,4	~64

Figura III-7d - Muestra ALAGYB-900. Resistencia eléctrica vs. temperatura, y parámetros de la transición.

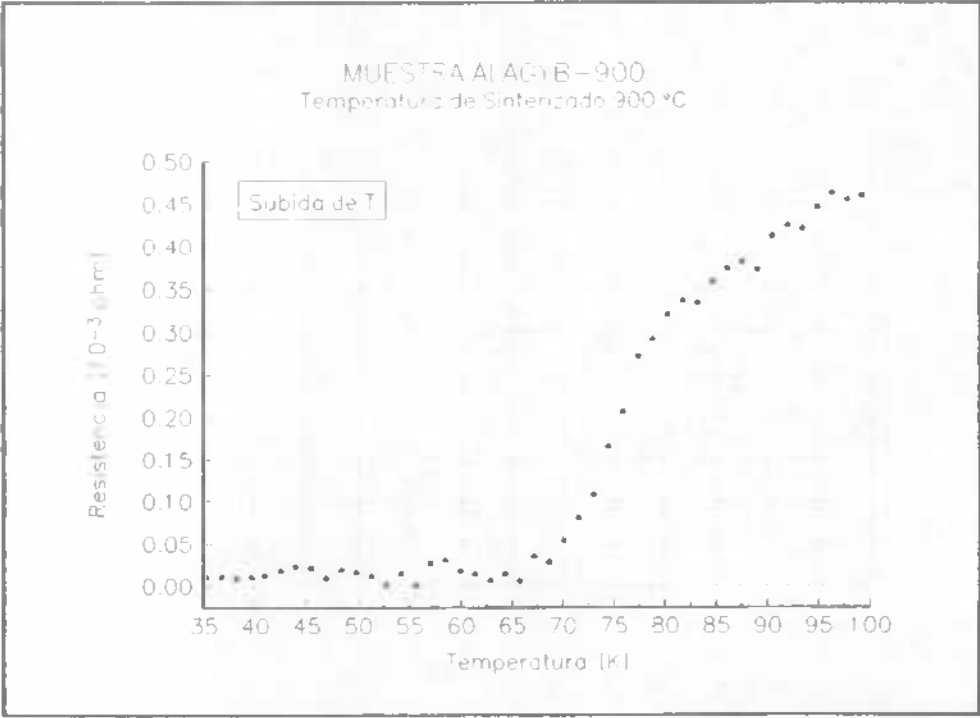
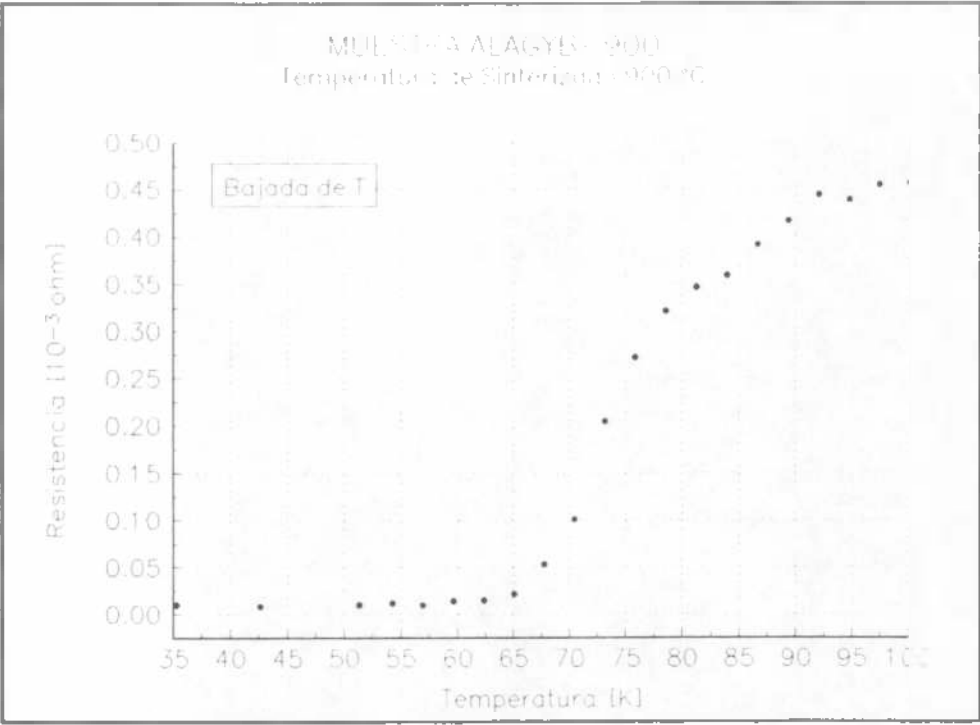


Figura III-7e - Muestra ALAGYB-900. Resistencia eléctrica vs. temperatura.
Descenso de temperatura (superior), y ascenso de temperatura (inferior).

Por otra parte, en la muestra **ALAGYB-910** (temperatura de sinterizado 910 °C), la película de YBCO presentó una porosidad ligeramente menor que en la otra muestra del mismo tipo.

Además, mientras en la muestra **ALAGYB-900** se notaban en ciertos sectores de la interfase algunos angostamientos de la capa metálica de plata, en la muestra **ALAGYB-910** se produjeron interrupciones de dicha capa a lo largo de la interfase.

Se observó también en esta muestra la formación de una franja de Al_2BaO_4 , entre la capa de plata y el sustrato de alúmina. En **Figura III-8a** se muestra el aspecto de la película de YBCO (derecha) en una zona en donde la capa de plata está completa.

En las **Figura III-8b** a **Figura III-8d** se muestran perfiles de concentración de cobre, aluminio, y bario, realizados con microsonda electrónica sobre un sector de la interfase en donde se nota una discontinuidad de la capa de plata. Los picos de cobre en el perfil correspondiente indican la presencia del OCu sobre las fases oscuras de la imagen (**Figura III-8b**). La presencia del compuesto de aluminio-bario en la interfase se manifiesta en la detección de aluminio y bario en los perfiles correspondientes a estos elementos (**Figura III-8c** y **Figura III-8d**).

En **Figura III-8e** se muestran los resultados de las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Se observó en este caso la temperatura de "onset" a 89,5K, y un ancho de transición de 17,4K.

En **Figura III-8f** se presentan las curvas de resistencia vs. temperatura con más detalles de la zona de transición. Se muestran las curvas obtenidas en descenso y ascenso de temperatura. Se utilizó una corriente de medición de 1 miliamperio.

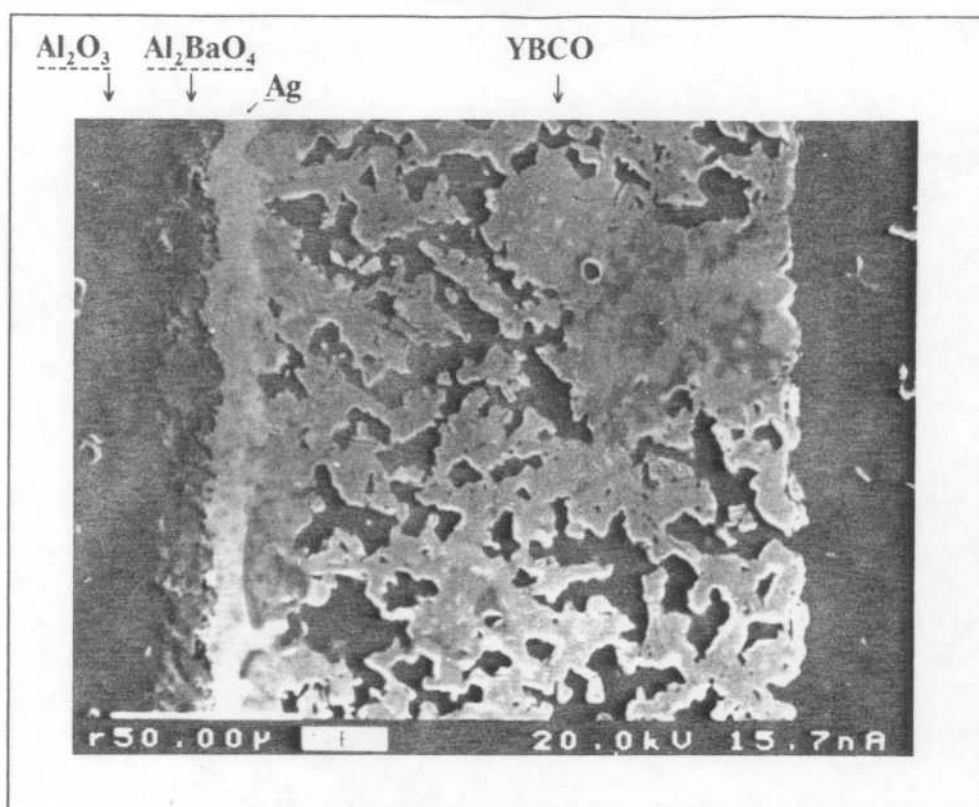


Figura III-8a -Muestra ALAGYB-910.

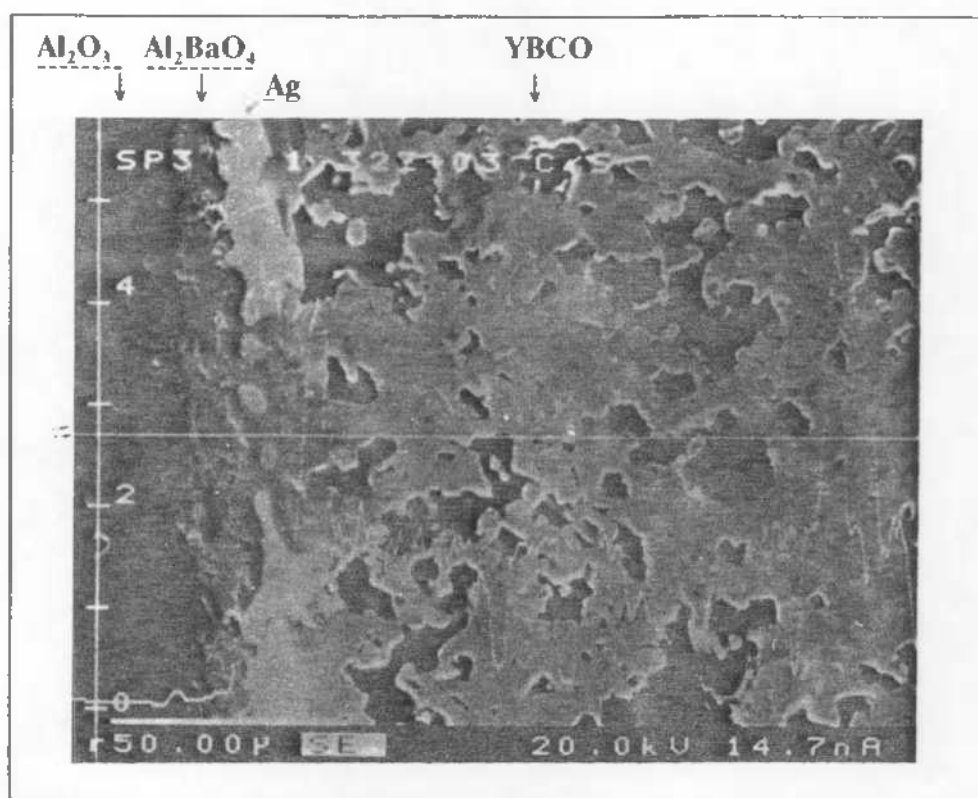


Figura III-8b - Muestra ALAGYB-910. Perfil de concentración de cobre.

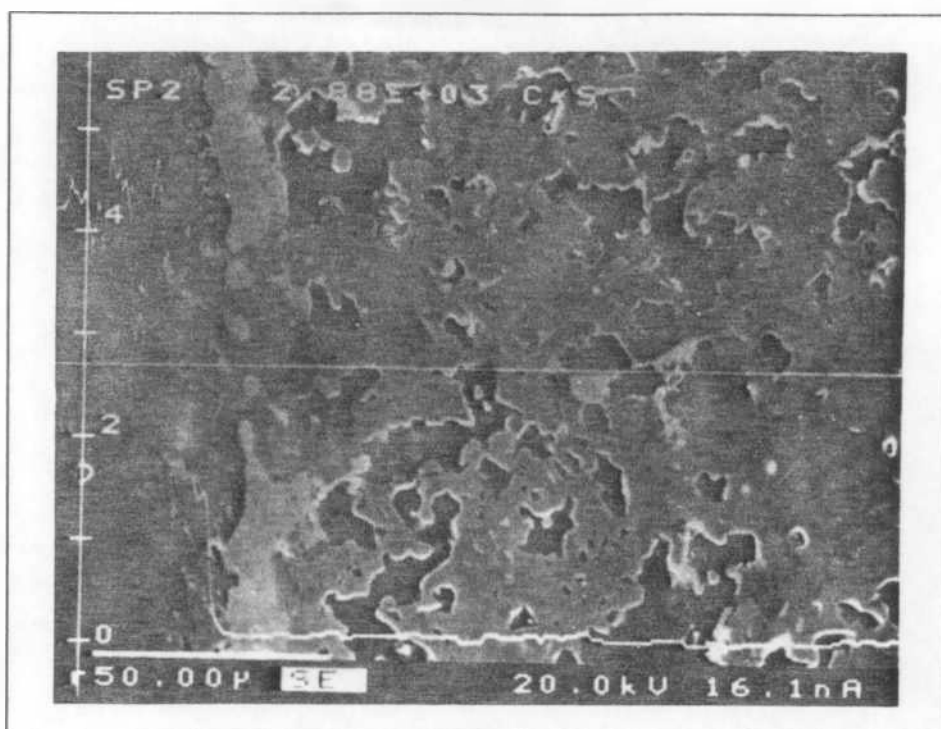


Figura III-8c -Muestra ALAGYB-910. Perfil de concentración de aluminio.

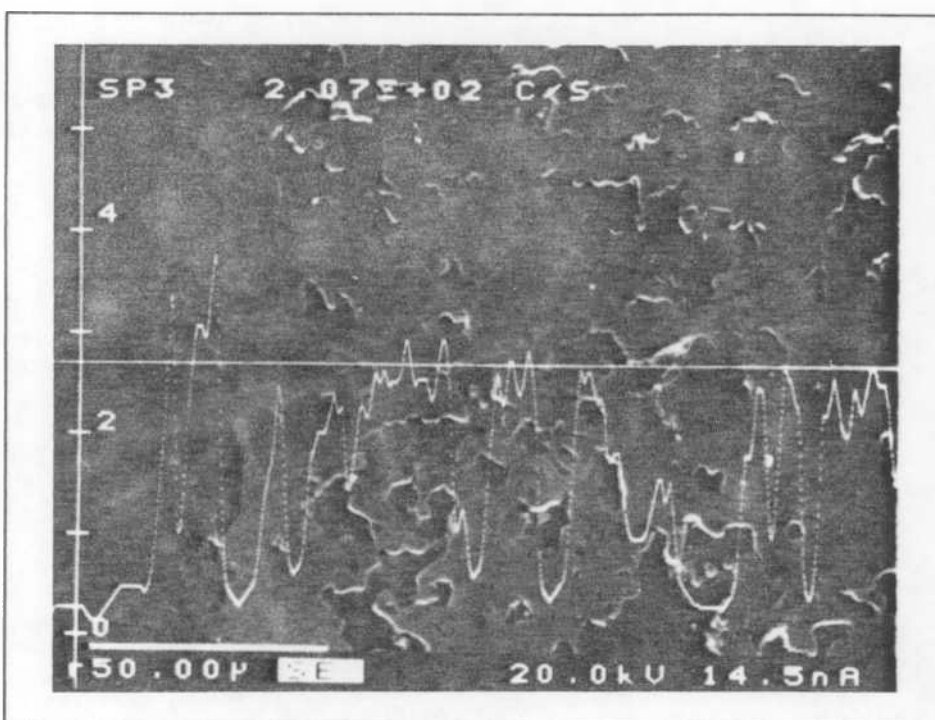
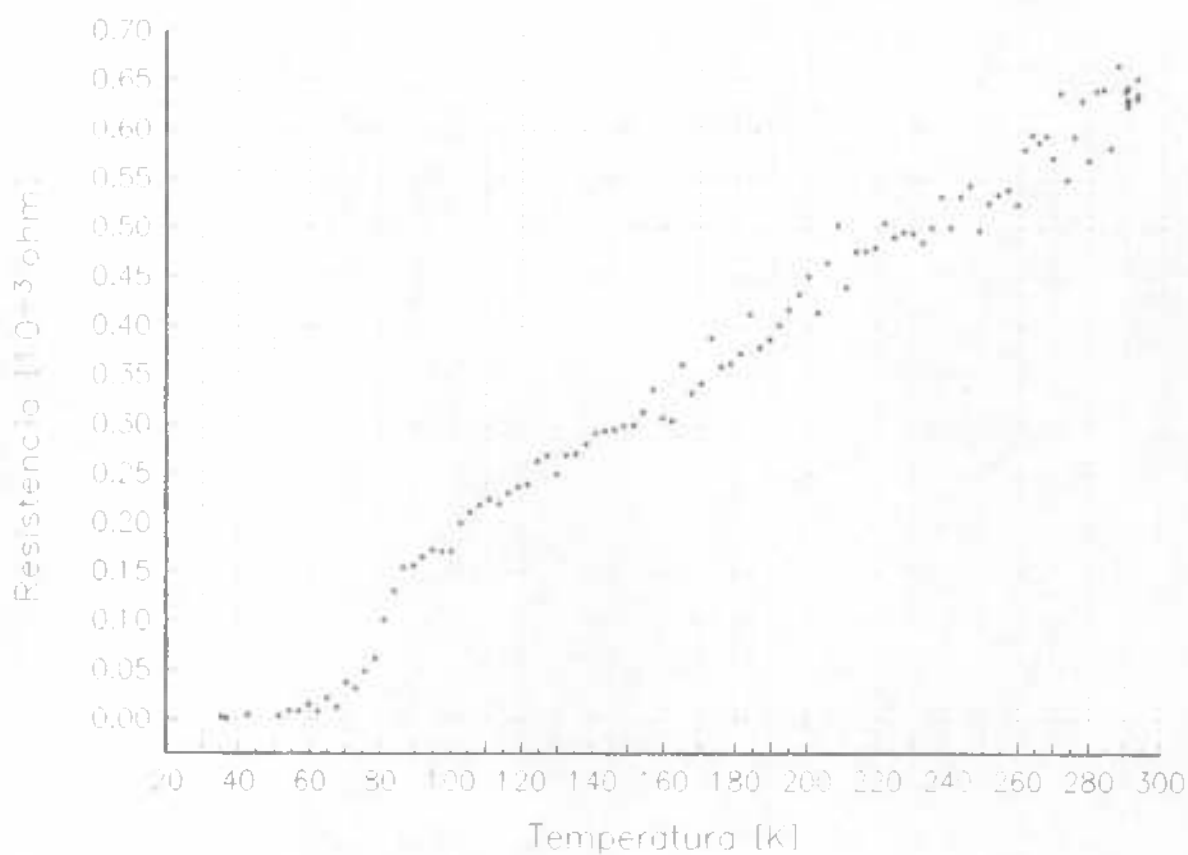


Figura III-8d - Muestra ALAGYB-910. Perfil de concentración de bario.

MUESTRA ALAGYB-910
Temperatura de Sinterizado 910 °C



T_{onset} [K]	$T_{\text{90\%}}$ [K]	$T_{\text{50\%}}$ [K]	$T_{\text{10\%}}$ [K]	ΔT [K]	$T_{R=0}$ [K]
89,5	85,9	80,3	68,5	17,4	~63

Figura III-8e - Muestra ALAGYB-910. Resistencia eléctrica vs. temperatura, y parámetros de la transición.

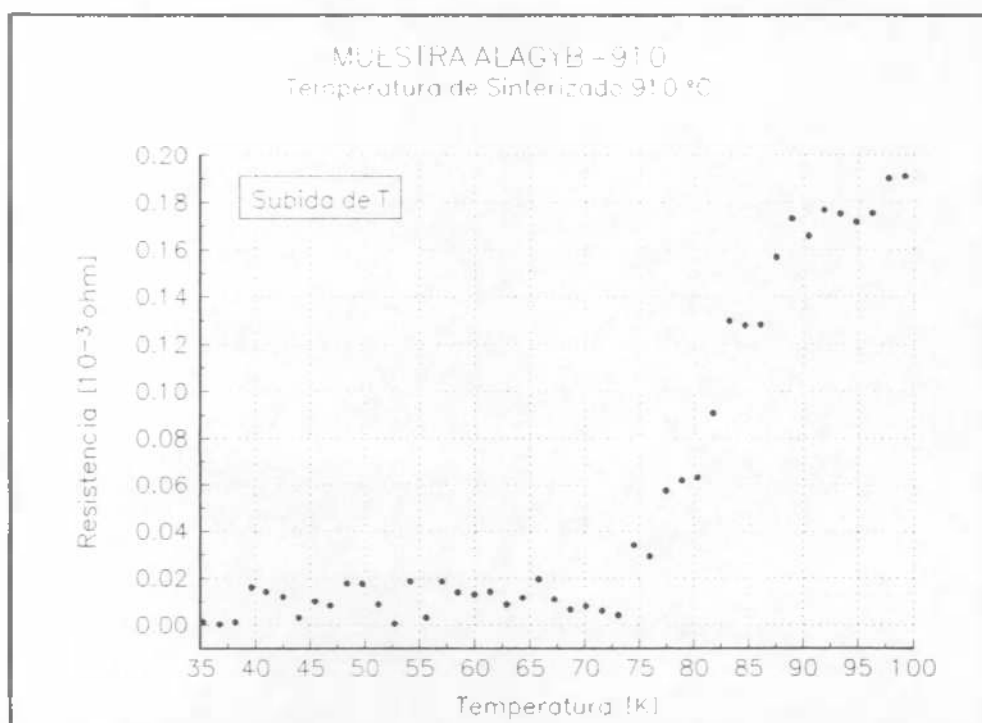
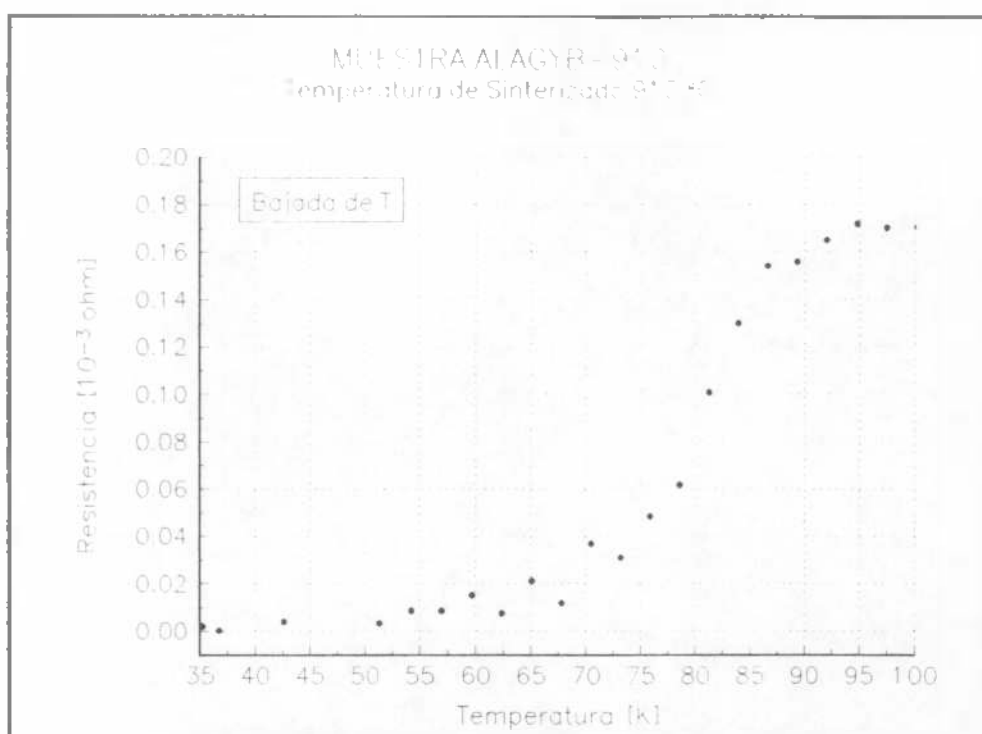


Figura III-8f - Muestra ALAGYB-910. Resistencia eléctrica vs. temperatura.
Descenso de temperatura (superior), y ascenso de temperatura (inferior).

Muestras tipo ALPTYB

(Sustrato de alúmina + capa delgada de platino + película de YBCO)

En las dos muestras de este tipo fabricadas (temperaturas de sinterizado: 950 y 1000 °C), fue visible, incluso a simple vista, la presencia de una abundante cantidad de "fase verde" 211.

En el caso de la muestra ALPTYB-950 (temperatura de sinterizado 950 °C) se observó una marcada disgregación en la película de YBCO. Luego del tratamiento, por encima de la capa de platino quedó un producto altamente poroso, casi totalmente disgregado, compuesto principalmente por granos de la fase 211. Se detectaron también en esta zona granos de OCu y fase 123 aunque en menor proporción. Por debajo de la capa de platino se formó una densa capa cerámica rica en bario y aluminio, con escasas trazas de ytrio y platino, y con algunas formaciones aisladas de óxido de cobre.

En Figura III-9a y Figura III-9b se muestran dos imágenes correspondientes a zonas de la interfase de esta muestra. En Figura III-9c se presentan los resultados de una serie de mapeos de rayos X, realizados con EDAX, sobre el mismo sector mostrado en Figura III-9b. En los mapeos se puede distinguir lo siguiente:

- (1) en el mapeo de aluminio se ve sobre la izquierda de la imagen, la franja oscura rica en este elemento que corresponde al sustrato de alúmina (en la parte inferior de dicha franja, en una región indicada con la letra *f*, no se registró aluminio por falla del equipo de detección; una falla similar se produjo durante la detección de ytrio y se indicó de la misma manera en la imagen correspondiente); le sigue hacia la derecha sobre la interfase una franja ancha gris que corresponde a compuestos de aluminio-bario (*A*); de estos compuestos se destaca principalmente el Al_2BaO_4 (medido con microsonda electrónica);
- (2) en el mapeo de platino se ve con claridad la ubicación de la capa intermedia depositada de este elemento (*B*); se detecta también platino, en menor proporción, sobre la interfase rica en bario formada entre la capa metálica y el sustrato de alúmina (*A*);
- (3) en el mapeo de bario se ve una franja rica en este elemento sobre la capa cerámica densa de la interfase (*A*); se detecta bario incluso dentro de la capa metálica de platino(*B*);
- (4) en el mapeo de ytrio se detecta una franja rica en este elemento que coincide con la capa de platino (*B*) y con la presencia de bario;

(5) sobre la zona de alta porosidad (derecha de las imágenes) los granos **211** se distinguen por la presencia simultánea de ytrio, bario, y cobre; también sobre esta zona se detectaron granos de **OCu** y de fase **123**, pero en menor proporción que la fase **211** (estas fases están indicadas en el mapeo de cobre).

En la muestra **ALPTYB-1000** (temperatura de sinterizado 1000 °C) se observó una gran densificación de la película de YBCO depositada.

Por encima de la capa de platino quedó una película de unos 100 micrones de espesor con una composición repartida principalmente en tres fases: fase **211**, **OCu**, y fase **123**.

La difusión de aluminio se estableció sólo hasta la capa de platino; en esta región se combinó con el bario (que atravesó la capa de platino) para formar principalmente el compuesto de aluminio-bario mencionado anteriormente.

En **Figura III-10** se muestra una imagen y una serie de mapeos de rayos X, realizados con EDAX sobre un sector de la interfase de esta muestra. En los mapeos se distingue:

- (a) en el mapeo de aluminio se destacan la franja más oscura correspondiente al sustrato de alúmina, seguida por una franja angosta, gris, correspondiente a la fase de aluminio-bario;
- (b) en el mapeo de platino se puede distinguir claramente la capa delgada de este elemento;
- (c) en el mapeo de bario se destaca la franja enriquecida con este elemento sobre la interfase, entre la capa de platino y la alúmina;
- (e) en el mapeo de cobre las regiones más enriquecidas (las zonas más oscuras) representan la fase **OCu** ;
- (f) la fase **123** se puede distinguir por una distribución homogénea de los elementos ytrio, bario y cobre;
- (g) la fase **211** se ubica en el mapeo de ytrio en las zonas más enriquecidas de este elemento.

Los mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura mostraron que ambas muestras resultaron aislantes hasta la mínima temperatura de ensayo adoptada (~20K).

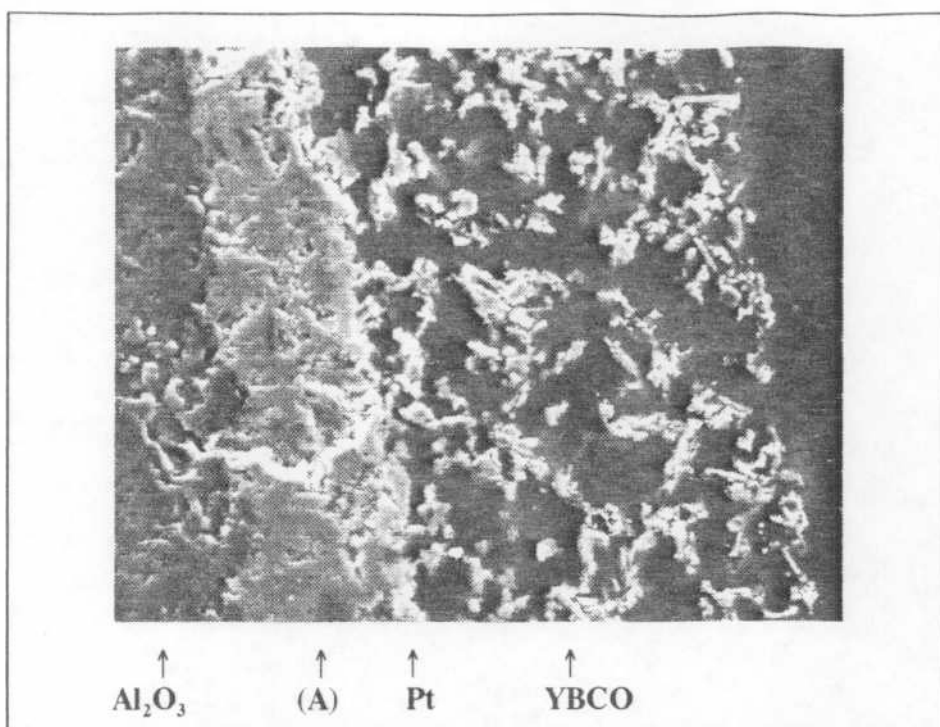


Figura III-9a -Muestra ALPTYB-950. 800X. Están indicados : el sustrato de alúmina, la franja densa rica en bario-aluminio (A), la capa delgada de platino, y la capa remanente superficial de YBCO.

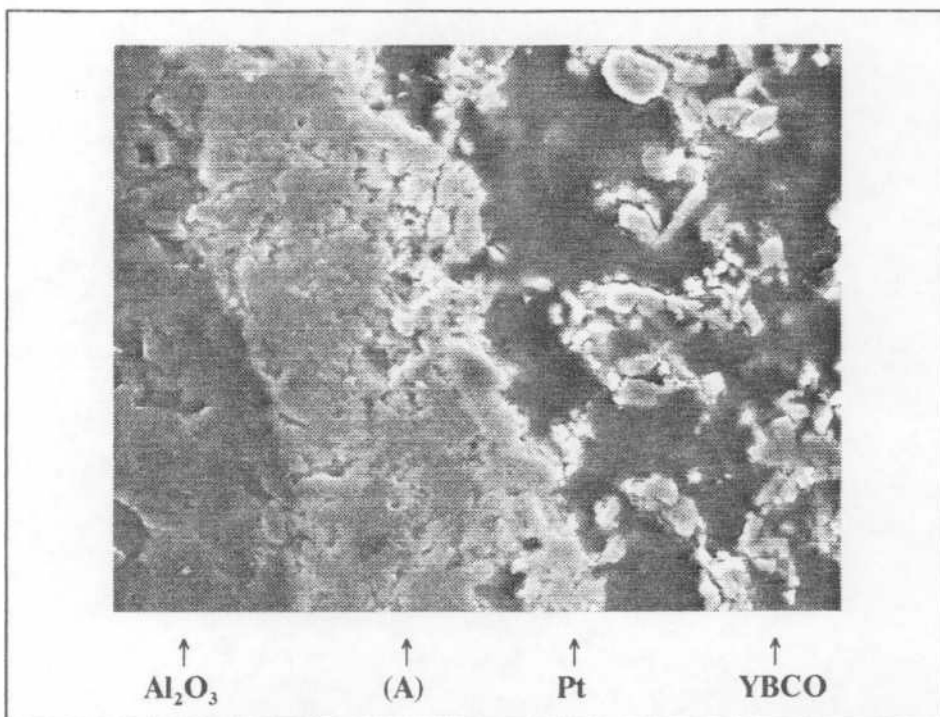


Figura III-9b - Muestra ALPTYB-950. 1600X. Indicaciones similares a las de la figura anterior.

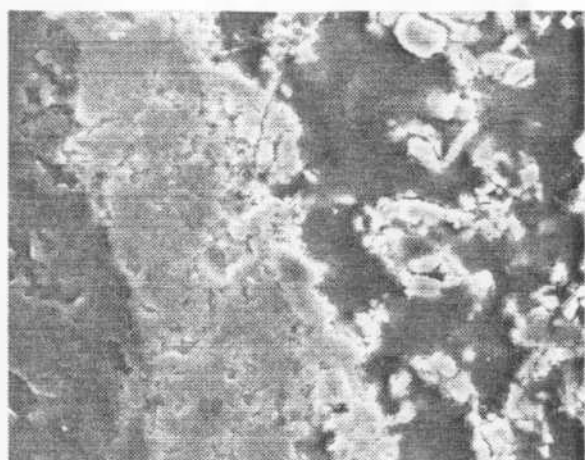
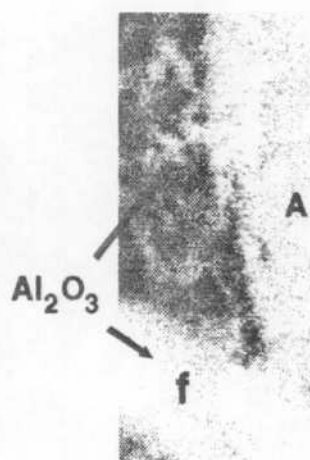
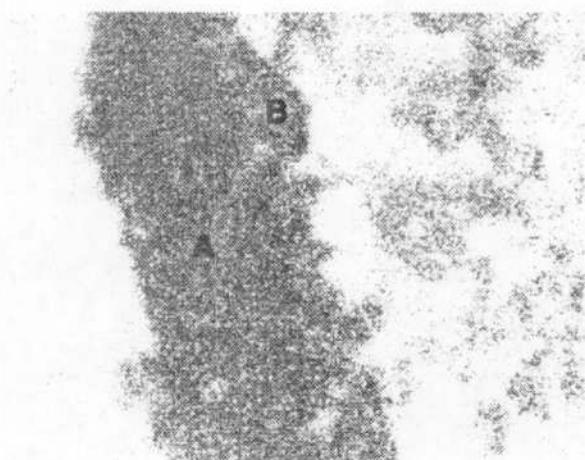


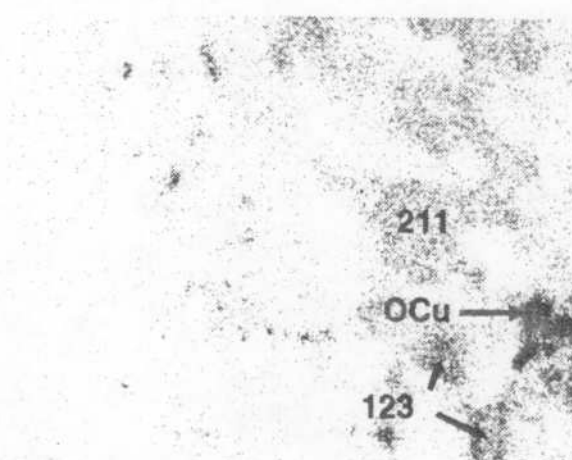
Imagen 1600x



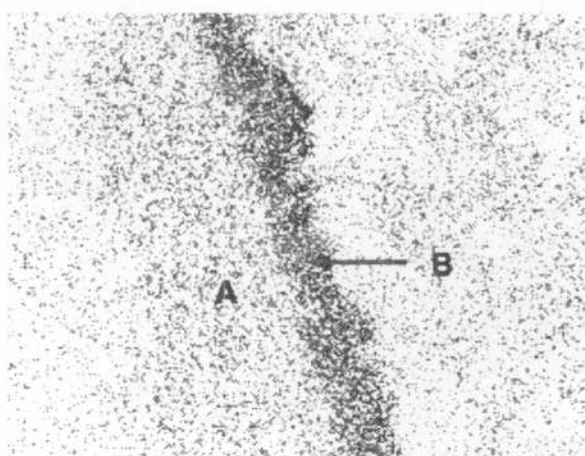
Aluminio



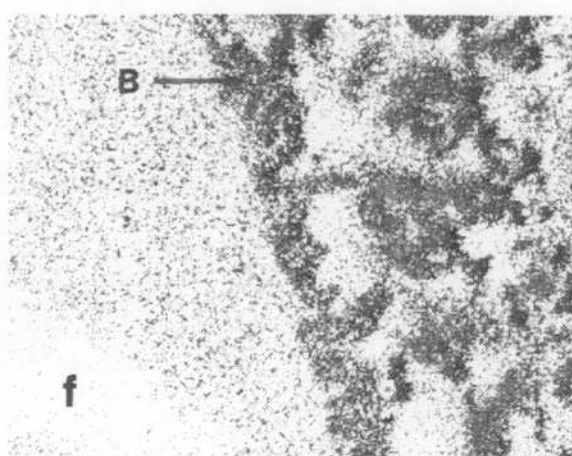
Bario



Cobre



Platino



Ytrio

Figura III-9c - Muestra ALPTYB-950. Imagen y mapeos de rayos X realizados con EDAX.

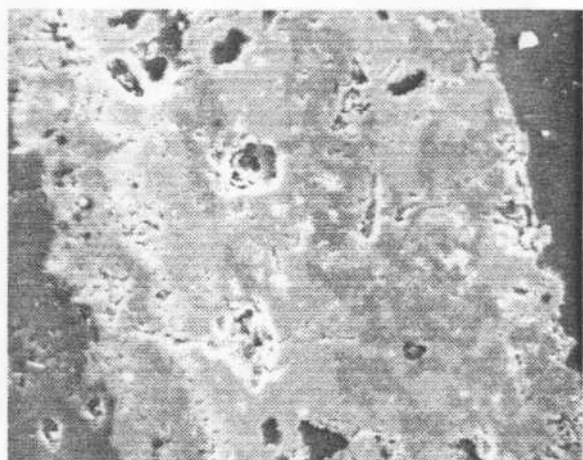
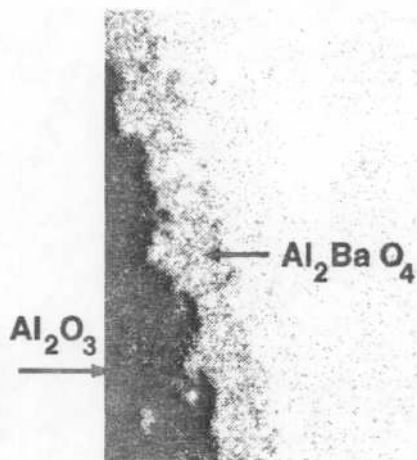
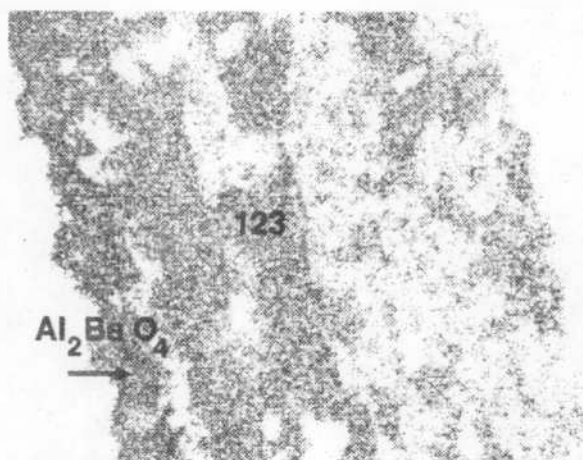


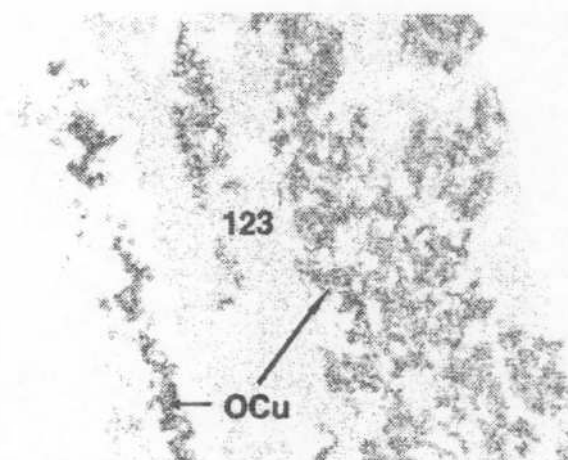
Imagen 800x



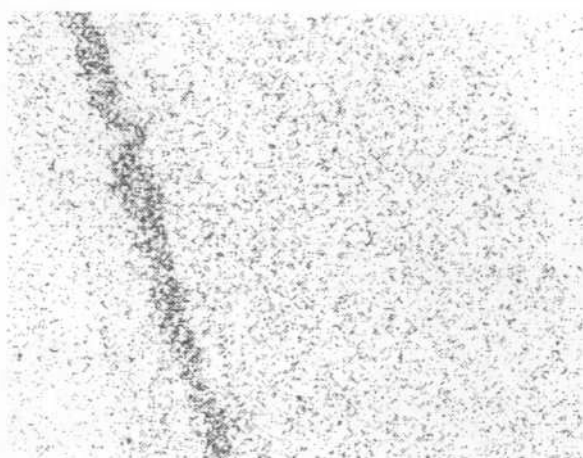
Aluminio



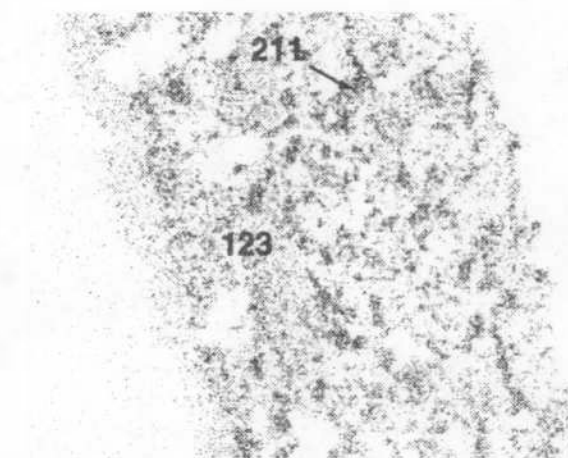
Bario



Cobre



Platino



Ytrio

Figura III-10 - Muestra ALPTYB-1000. Imagen y mapeos de rayos X realizados con EDAX.

CAPITULO IV

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Antes de comenzar con la discusión se presenta la Tabla IV-1 con un resumen de los datos más relevantes extraídos de los resultados presentados en el capítulo anterior.

Muestra	Resultado general	Fases identificadas dentro de la película de YBCO	Adherencia	T _{trans} [K]	ΔT [K]	T _{R=0} [K]
AGYB-915	muy bueno	123, OCu	Buena	95,5	4,1	84,8
AGYB-930	malo	-	-	-	-	-
NIAGYB-900	malo	123, OCu, Ag	mala	-	-	-
NIAGYB-910	malo	123, OCu, Ag	mala	-	-	-
NIAGYB-920	malo	123, OCu, Ag	mala	-	-	-
ALYB-915	regular	123, 211, OCu, Al ₂ BaO ₄	mala	93,5	7	~60
ALYB-1000	malo	123, 211, OCu, Al ₂ BaO ₄	Excelente	Aislante	Aislante	Aislante
ALAGYB-900	bueno	123, 211, OCu, Ag, Al ₂ BaO ₄	muy buena	80,5	11,4	~64
ALAGYB-910	bueno	123, 211, OCu, Ag, Al ₂ BaO ₄	muy buena	89,5	17,4	~63
ALPIYB-950	malo	123, 211, OCu, Al ₂ BaO ₄ , compuestos de Y-Ba-Cu-Pt	regular	Aislante	Aislante	Aislante
ALPIYB-1000	malo	123, 211, OCu, Al ₂ BaO ₄ , compuestos de Y-Ba-Cu-Pt	muy buena	Aislante	Aislante	Aislante

Tabla IV-1 - En la columna "Resultado general" se evaluaron conjuntamente aspectos microestructurales (aspecto general del par sustrato-película ; regularidad del espesor, homogeneidad en la composición y porosidad de la película), y propiedades superconductoras de la película de YBCO.

IV . 1 - Discusión de los Resultados

IV . 1 . a - Sustratos Metálicos

Entre los sustratos metálicos probados, el de plata (muestra AGYB-915) mostró ser el mejor desde el punto de vista de las propiedades superconductoras ensayadas (mayor temperatura de "onset" T_{onset} , menor ancho de transición ΔT , mayor temperatura de resistencia cero $T_{R=0}$), y de las propiedades microestructurales (homogeneidad en la composición, porosidad).

En las muestras tipo AGYB existe una situación de compromiso entre la posibilidad de lograr una mayor densificación de la película cerámica depositada elevando la temperatura de sinterizado, y el sensible desmejoramiento del aspecto general del par sustrato-película registrado por el hecho de aumentar hasta ciertos valores dicha temperatura. Los resultados obtenidos con los dos valores de temperatura probados (915 y 930 °C), son un claro ejemplo de esta situación de compromiso.

Una pobre densificación (alta porosidad) de la película de YBCO resulta como en todo cerámico en un desmejoramiento de las propiedades mecánicas. Por otra parte, una alta densificación puede resultar en una deficiente y heterogénea oxigenación del YBCO (la difusión de oxígeno es más efectiva a través de caminos de aire, u otros gases, como los provistos por una sección porosa, que a través de una sección más densa), con las consecuencias que esto ocasiona en las propiedades superconductoras. Teniendo en cuenta las prestaciones posibles de una tecnología de película gruesa superconductora, en las cuales, en principio, las sollicitaciones mecánicas del conjunto sustrato-película no serían un factor crítico de diseño, es acertado decir que es más importante en este caso un control de la "variable porosidad" desde el punto de vista de lograr óptimas propiedades superconductoras, antes que óptimas propiedades mecánicas.

En el caso concreto de la muestra AGYB-915 se vio que, si bien no se logró un bajo

grado de porosidad en la película cerámica, los valores medidos de T_{onset} , ΔT y $T_{R=0}$, son buenos (Tabla IV-1).

La búsqueda de un sustrato metálico de menor costo que la plata, pero que conservara fundamentalmente las bondades del contacto YBCO-Ag (buena adherencia, baja contaminación), no condujo a buenos resultados (sustratos tipo NIAGYB).

La elevada interdifusión de cobre y níquel producida a las temperaturas de sinterizado probadas (900, 910 y 920 °C) le restó gran parte de validez a la capa de níquel como barrera de difusión del oxígeno hacia el sustrato base de cobre. El cobre que llegó hasta la capa de plata reaccionó con el oxígeno formando óxido de cobre que produjo deformaciones importantes debajo de la capa de plata. Estas deformaciones afectaron a su vez fuertemente la adherencia de la película de YBCO sobre la capa electrodepositada de plata.

IV . 1 . b - Sustratos Cerámicos

En las muestras de sustrato cerámico (tipo ALYB) los resultados mostraron la influencia negativa del contacto directo de la película de YBCO con la alúmina.

Se sabe que la alúmina tiene una solubilidad limitada en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, pero que lo descompone químicamente [59]. También, que en películas delgadas de YBCO crecidas sobre alúmina, el aluminio difunde hacia el superconductor durante el proceso térmico. El aluminio se incorpora en la estructura del 123 principalmente en los sitios de cobre de las "cadenas" del plano basal, deformando la ortorrombicidad de la celda unitaria. Las propiedades superconductoras se ven desmejoradas a medida que mayor cantidad de aluminio se incorpora a la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [60].

Con el objeto de reducir la difusión de aluminio hacia el YBCO durante el sinterizado se probaron en el presente trabajo dos tratamientos térmicos especiales: uno de "baja"

temperatura y duración mediana (915 °C, 20 horas, muestra **ALYB-915**); y otro de "alta" temperatura y corta duración (1000 °C, 15 minutos, muestra **ALYB-1000**).

Tal como se mostró, en el caso del tratamiento de "baja " temperatura se observó un alto grado de porosidad y mediana presencia de fases no superconductoras en la película de YBCO. Esto se tradujo en el comportamiento atípico que presentó la curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura (**Figura III-5c**, página -70-). Se observó:

- (a) un aumento de la resistencia eléctrica al descender desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 100K;
- (b) altos valores de resistividad eléctrica (comparados con los valores obtenidos para la muestra tipo **123**, CAPITULO II) ;
- (c) elevado ancho de transición, y prolongada "cola" de la curva R vs. T hasta llegar a $T_{R=0}$.

El crecimiento en los valores de resistencia eléctrica en la primera etapa de enfriamiento no llega a manifestarse como exponencial por lo que no puede hablarse de un comportamiento semiconductor de la película de YBCO. Este hecho, sumado al gran ancho de transición, y a la "cola" de la transición que presenta la curva R vs. T , induce a imaginar a la película de YBCO como compuesta por una mezcla de granos superconductores, semiconductores, y resistivos.

Algunas de las razones que determinarían el comportamiento antes descripto serían:

- (a) dentro de los granos correspondientes a la fase **123** se presentan inhomogeneidades con respecto al contenido de oxígeno [61];
- (b) dentro de los mismos granos **123** también se presentan defectos lineales como maclas, además de impurezas químicas inevitables propias de los materiales usados en la fabricación;
- (c) entre granos **123** existen otros granos de fases no superconductoras (**OCu, 211**);
- (d) se observa una elevada porosidad en la película de YBCO, lo que contribuye al desacople entre granos **123** ;
- (e) al existir en los bordes de grano de la fase **123** un gran desorden estructural, inhomogeneidad en el contenido de oxígeno, y gran concentración de impurezas, es razonable pensar que el borde de grano se comporta como un material normal.

Todas estas causas se sumarían para producir un acoplamiento débil entre los granos superconductores, introducirían resistencias en serie, y explicarían el comportamiento observado.

En el caso de la muestra **ALYB-1000**, a pesar de haber disminuído sensiblemente el tiempo de sinterizado, la alta temperatura alcanzada (1000 °C) produjo una gran contaminación de aluminio sobre la película de YBCO. La alta temperatura produjo además una película de excelente adherencia.

La contaminación de aluminio originó la formación de una película de composición muy heterogénea. Incluso la fase **123** presente en la película, presentaría una deficiente oxigenación debido a la gran densificación observada. Como consecuencia de estos factores la muestra presentó un comportamiento totalmente aislante.

IV . 1 . c - Sustratos Cerámicos con Capa Intermedia Metálica

Buscando un dispositivo que actúe como barrera, y de este modo impedir la difusión de aluminio hacia el YBCO, se pensó en la colocación de una capa metálica delgada intermedia, entre la alúmina y el YBCO.

De los dos metales probados como barrera: plata (muestras tipo **ALAGYB**), y platino (muestras tipo **ALPTYB**), los mejores resultados se obtuvieron con capa intermedia de plata.

En las dos muestras tipo **ALAGYB** (barrera de plata), con depósitos de YBCO sinterizados a 900 y 910 °C, se observó, luego de los tratamientos térmicos, la formación de una capa continua cerámica de reacción entre la plata y la alúmina. Esta capa mostró estar conformada fundamentalmente por un compuesto de aluminio y bario (Al_2BaO_4). El bario habría difundido desde la capa de YBCO, a través de la capa de plata, y reaccionado con la alúmina formando el compuesto mencionado.

Esta capa formada durante el tratamiento térmico aparentemente ayudó a la adherencia

de la capa de plata al sustrato. Se sumaría además como una barrera adicional a la difusión del aluminio hacia el YBCO.

De un análisis comparativo entre algunos resultados observados en estas muestras con los obtenidos en la muestra **ALYB-915** (sustrato de alúmina, temperatura de sinterizado 915 °C), se puede decir que las barreras para la difusión de aluminio fueron efectivas. Por ejemplo:

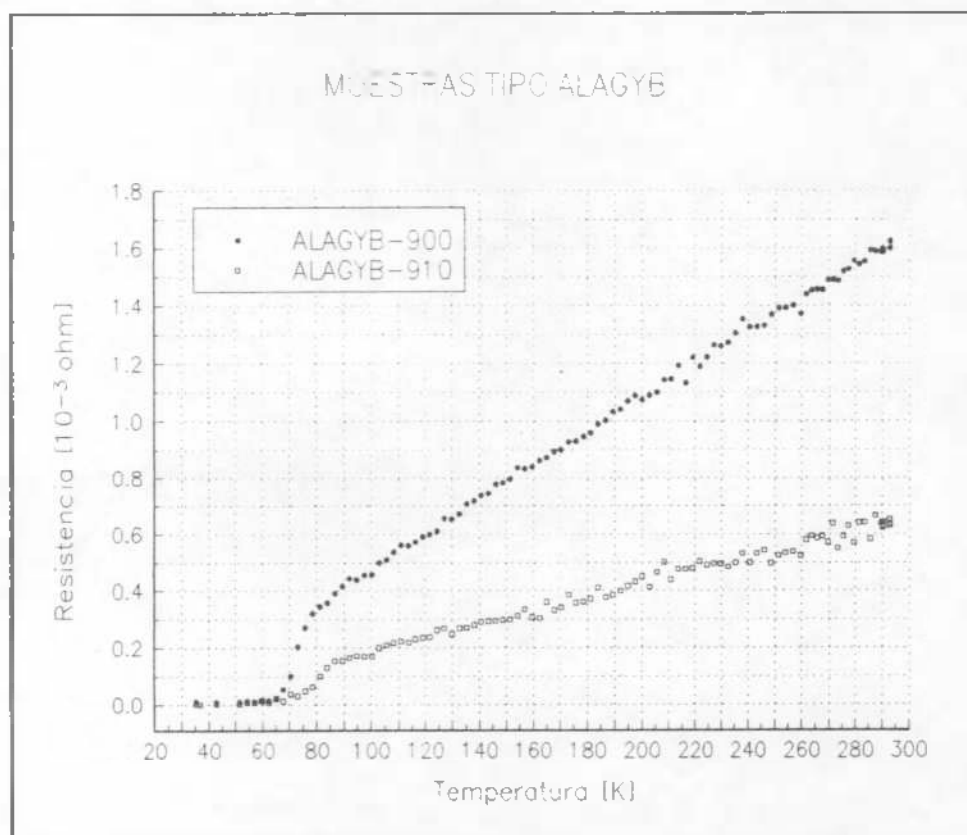
- (a) en las muestras tipo **ALAGYB** la película de YBCO presentó una buena adherencia a la plata para las dos temperaturas probadas, a diferencia de lo visto en la muestra **ALYB-915** en donde la adherencia al sustrato simple de alúmina fue mala;
- (b) no se notó una descomposición química importante en la película de YBCO;
- (c) no se observó una gran disgregación de la capa cerámica superconductora;
- (d) dentro de la capa cerámica de YBCO no se registró presencia de aluminio.

Entre las muestras **ALAGYB-900** y **ALAGYB-910** se registraron algunas diferencias, entre las cuales merecen destacarse:

- (1) la porosidad resultante de la película de YBCO fue menor en la muestra sinterizada a mayor temperatura (**ALAGYB-910**);
- (2) la capa delgada de plata presentó discontinuidades a lo largo de la interfase en la muestra sinterizada a mayor temperatura; este hecho tuvo como consecuencia la formación de fases no superconductoras localizadas en las adyacencias de dichas interrupciones, tal como se vio en **Figura III-8b** (página -82-); en estas zonas se detectó un importante crecimiento de la fase óxido de cobre;
- (3) los valores de resistencia eléctrica medidos fueron mayores en la muestra sinterizada a menor temperatura (**Figura IV-1**, conviene aclarar que es posible comparar entre estas dos muestras los valores de resistencia obtenidos experimentalmente, debido a que las medidas geométricas de las probetas son similares, así como es similar la distribución de los contactos eléctricos sobre la película de YBCO); esto se debe a un peor acoplamiento entre granos superconductores, relacionado con la mayor porosidad observada sobre la película superconductora;

(4) la muestra **ALAGYB-900** presentó una menor temperatura de transición (80,5K contra 89,5K), y un menor ancho de transición (11,4K contra 17,4K) que la muestra **ALAGYB-910** : la explicación es similar a la dada en el punto anterior.

Ambas muestras presentaron entre ellas valores similares de $T_{10\%}$ y de $T_{R=0}$, es entonces lógico que la muestra **ALAGYB-910** haya mostrado un mayor ancho de transición que la **ALAGYB-900** (23,7K contra 11,4K) al tener un mayor valor de $T_{90\%}$. Esto nos indicaría que, si bien el acoplamiento entre granos resultante fue mejor en la muestra de mayor temperatura, los efectos de resistencias en serie similares a los mencionados para explicar el comportamiento de la muestra **ALYB-915**, llegaron a condicionar la transición superconductora casi de igual manera en las dos muestras tipo **ALAGYB**.



*Figura IV-1 - Curvas de resistencia vs. temperatura (bajada). Muestras **ALAGYB-900** y **ALAGYB-910**.*

Las limitaciones de temperatura máxima de sinterizado impuestas por la interacción YBCO-Ag antes discutida (punto IV.1.a), condujo a probar una barrera de difusión compuesta por una capa delgada de platino (muestras tipo ALPTYB), un metal de mayor punto de fusión que la plata y muy usado en circuitos híbridos de película gruesa, con el objeto de poder elevar las temperaturas de procesamiento, y de este modo obtener películas de YBCO más densas que en el caso de las obtenidas en las muestras tipo ALAGYB.

Tal como se presentó en el CAPITULO II (punto III.3.c) los resultados obtenidos con estas muestras no fueron buenos. El platino depositado en forma de capa delgada mostró tener un efecto de disgregación y de descomposición química sobre la película de YBCO a las temperaturas de sinterizado ensayadas. También generó la formación de fases complejas compuestas de Y-Ba-Cu-Pt, las cuales se sumaron al desmejoramiento general de las propiedades superconductoras.

IV . 2 - Conclusiones

Del análisis de los resultados experimentales obtenidos (resumidos en Tabla IV-1) podemos concluir que:

(1) La muestra correspondiente al sistema de película gruesa de YBCO sobre sustrato de plata sinterizada a 915 °C (AGYB-915), es la que mostró el mejor comportamiento superconductor, es decir, que presentó mayor T_{onset} , menor ΔT , y mayor $T_{R=0}$. Presentó además características microestructurales aceptables.

(2) Sin embargo, teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo fue la búsqueda de un sistema de película gruesa de YBCO, que se pudiera fabricar en forma simple, con buenas propiedades superconductoras, y de *costo no elevado*, se puede decir que las muestras que cumplen mejor con esta suma de requisitos corresponden a aquellas del sistema de película

gruesa de YBCO sobre sustrato de alúmina con capa delgada intermedia de plata (muestras tipo ALAGYB).

(3) Además, si bien las buenas propiedades superconductoras de los sistemas tipo AGYB pueden ser de gran utilidad en dispositivos discretos, el sistema tipo ALAGYB al tener una base soporte aislante de extendido uso industrial, abre interesantes perspectivas para ser incorporado a la tecnología de circuitos híbridos de película gruesa, integrado, a mediana o gran escala, en plaquetas con otros componentes activos o pasivos.

(4) Queda como trabajo futuro intensificar el estudio de los sistemas tipo ALAGYB buscando optimizar las propiedades superconductoras de las películas depositadas.

REFERENCIAS

- [1]- J. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys.*, B64, (1986), p.189.
- [2]- H.K. Onnes, *Akad van Wetenschappen*, 14, 113, (1911), p.818.
- [3]- W. Meissner y R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, 21, (1933), p.787
- [4]- J.R. Gavaler, *Appl. Phys. Letters*, 23, (1973), p.480.
- [5]- M.K. Wu, J.R. Ashborn, C.J. Torng, P.H. Ohr, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, W.Q. Wang y C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 58 , (1987), p.908.
- [6]- H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (1988), p.L209.
- [7]- Z.Z. Sheng y A.M. Hermann, *Nature*, 332, (1988), p.55.
- [8]- F. y H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A155, (1935), p.71.
- [9]- V.L Ginzburg y L.D. Landau, *J.E.T.P.*, 20, (1950), p.1064.
- [10]- J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108, (1957), p.1175.
- [11]- R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S.A. Sunshine, T. Siegrist, J.P Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak y G.P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.*, 58, (1987), p.1676.
- [12] - L. Er-Rakho, C. Michel, J. Provost y B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry*, 37, (1981), p.151.
- [13]- T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava y S.M. Zahurak, *Phys. Rev. B*, 35, (1987), p.137.
- [14]- M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone II, D.G. Hunks, J.D. Jorgensen, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang y J.D. Grace, *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987), p.57.
- [15]- R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr y L.W. Rupp Jr, *Physica C*, 165, (1990), p.419.
- [16]- J.M. Tarascon y B.G. Bagley, *MRS Bulletin*, (January 1989), p.53.
- [17]- C.S. Pande, A.K. Singh, L. Toth, D.U. Gubser y S.A. Wolf, *Phys. Rev. B*, 36, (1987), p.5669.
- [18]- H.U. Krebs, *Journal of the Less Common Metals*, 150, (1989), p.269.
- [19]- "Proceso de Sinterizado de un Superconductor de Alta T_c ", N.Nieva, V.Goldbeck. Gerencia de Desarrollo, CNEA, (1992).
- [20]- U. Anselmi-Tamburini, P. Ghigna, G. Spinolo y G. Flor, *J. Phys. Chem. Solids*, 152, 5, (1991), p.715.

- [21]- M. Leskelä, C.H. Müller, J.K. Truman y P.H. Holloway, *Mat. Res. Bull.*, 23, (1988), p.1469.
- [22]- A.F. Hepp, J.R. Gaier, W.H. Philips, J.W. Warner, R.G. Garlick, J.J. Pouch y P.D. Hambourger, "High Temperature Superconductors", editado por M. Brodsky, H. Tuller, R. Dynes y K. Kitazawa (MRS Proceedings 99, Materials Resesarch Society, Pittsburg, PA, 1988).
- [23]- M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, Jr., P.K Gallagher, R.C. Sherwood y S. Yin, *Appl. Phys. Letters*, (1988).
- [24]- J. Sestak, *Thermochemica Acta*, 148, (1989), p.235.
- [25]- K. Oka, K. Nakano y M. Ito, *Jap. J. Appl. Phys.*, 27, 86, (1988), p.L1065.
- [26]- Yu. V. Efimov, V. A. Danilkin, V. F. Shamrai, Yu. P. Shapovalov, V. P. Khlomov, T. M. Frolova y L. A. Ryabtsev, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*, 3, (1991), p.107.
- [27]- H. Schmalzried, *Solid state reactions* (2nd Edition). Verlag Chemie, Weinheim (1981).
- [28]- R.A. Laudise, L.F. Schneemeyer y R.L. Barns, *J. Cryst. Growth*, 85, (1987), p.569.
- [29]- A. Opo y T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 5, (1987), p.L825.
- [30]- S. Ohshima y K. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 6, (1990), p.1054.
- [31]- T. Itoh, M. Uzawa y H. Uchikawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, (1988), p.C-188.
- [32]- E. Ruckenstein y N.L. Wu, *Mater. Lett.*, 7, (1988), p.267.
- [33]- K. Matsuzaki, A. Inoue y T.M. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (1988), p.L779.
- [34]- N.K. Kim, L. Drozdyk, D.A. Payne, T.A. Friedman, W.H. Wright y D.M. Ginsberg, *Mater. Lett.*, 5, (1987), p.387.
- [35]- K. Tachikawa, N. Sadakata, M. Sugimoto y O. Khono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (1988), p.L1501.
- [36]- J.P. Kirkland, R.A. Neiser, H. Herman, W.T. Elam, S. Sampath, E.F. Skelton, D. Gansert y H.G. Wang, *Adv. Cerm. Mater.*, 2(3B), (1987), p.401.
- [37]- I. Shih y C.X. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, 52, (1988), p.748.
- [38]- H. Fjellvåg, P. Karen, A. Kjekshus, P. Kofstad y T. Norby, *Acta Chem. Scand.*, A 42, (1988), p.178.
- [39]- W. Reichelt, H. Wilhelm, G. Foersterling y H. Oppermann, *Cryst. Res. Technol.*, 24, 2, (1989), p.K26.
- [40]- ASTM Standard E 562-83, 1987 Annual Book Of ASTM Standards, Section 1, vol 1.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [41]- W. Wong-ng, H.F. McMurdie, B. Paretzkin, Y. Zhang, K.K. Davis, C.R. Hubbard, A.L. Dragoo y J.M. Stewart, *Powder Diff.*, 2, (1987), p.192.

- [42]- J.R. Clem, *Physica C*, 153-155, (1988), p.50.
- [43]- J.S. Abell, M.S. Colclough, E.M. Forgan, C.E. Gough, C.M. Muirhead, D.A. O'Connor, W.F. Vinen and F. Wellhofer, *Physica C*, 153-155, (1988), P.359.
- [44]- J. Berg y P. Kozlowsky, *Mod. Phys. Letters*, 15, (1989), p.1163.
- [45]- P. Chaudhari, R.H. Koch, R.B. Laubowitz, T.R McGuire y R.J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.*, 58, (1987), p.2684.
- [46]- D.R. Dykaar, R. Sobolewski, J.M. Chwalek, J.F. Whitaker, T.Y. Hsiang y G.A. Mourou, *Appl. Phys. Lett.*, 52, (1988), p.1444.
- [47]- H. Chaloupka y H. Piel, Proc. 3rd Workshop on Rf Superconductivity, Argone, Il., September, 1987, Vol 1, p.272.
- [48]- J.C. McFarlane, R. Driver, R.B. Roberts y E.C. Horrigan, *Cryogenics*, 28, (1988), p.305.
- [49]- P. Campbell, *Nature*, 330, (1987), p.21.
- [50]- "Satellite Telecast Conference on Superconductivity", 15-16, September 1987.
- [51]- R.A. Rikoski, "Hybrid Microelectronic Circuits: The Thick Film (Wiley Interscience New York, 1973).
- [52]- J.K. Ekin, T.M. Larson, N.F. Berger, A.J. Nelson, A.D. Swartzlander, L.L. Kazmerski, A.J. Panson y B.A. Blankenship, *Appl. Phys. Lett.*, 52, (1988), p.1819.
- [53]- Z.-P. Pu, Y. Zhao, S.-F. Sun, Z.-Y. Chen, X.-H. Chen y Q.-R. Zhang, *Solid State Commun.*, 69, (1989), p.1067.
- [54]- D. Pavuna, H. Berger, M. Affronte, J. van der Maas, J.J. Caponi, M. Guillot, P. Jelay y J.L. Tholence, *Solid State Commun.*, 68, (1988), p.555.
- [55]- F. Deslandes, B. Raveau, P. Dubotsy y D. Legat, *Solid State Commun.*, 71, (1989), p.407.
- [56]- S. Baliga y A.L. Jain, *Appl. Phys. A*, 49, (1989), p.139.
- [57]- B. Dwir, M. affronte y D. Pavuna, *Appl. Phys. Lett.*, 55, (1989), p.399.
- [58]- D. Pavuna, H. Berger, J.L. Tholence, M. Affronte, R. Sanjines, A. Dubas, P.H. Bugnon y F. Vasey, *Physica C*, 153-155, (1988), P.1339.
- [59]- M.F. Yan, W.W. Rhodes y P.K. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, 63, (1988), p.821.
- [60]- T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, N.P. Singh, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rup y D.W. Murphy, *Phys. Rev. B*, 36, 16, (1987), p.8365.
- [61]- C.N.R. Rao, P. Ganguly, K. Sreedhar, R.A. Mohan Ram y P.R. Sarode, *Mat. Res. Bull.*, 22, 6, (1987), p.849.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a todas las personas e Instituciones que colaboraron a través de distintos medios para la realización del presente trabajo: al personal de los laboratorios de Rayos X, de Microanálisis, y de Metalografía, y a todos los profesionales y técnicos del Departamento Materiales del Centro Atómico Constituyentes; al Dr. Julio Guimpel y a la Dra. Gladys Nieva del Centro Atómico Bariloche; al Ing. Luis Jaimovich, al Lic. Conrado Hoffmann, y a todo el personal del Laboratorio de Física del Sólido de la Universidad Nacional de Tucumán; al Proyecto Multinacional de Materiales OEA-CNEA, al Instituto de Tecnología CNEA-UNGSM, a la Universidad Nacional de Tucumán, y a la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Delia Arias, al Lic. Virgilio Goldbeck, y a todo el grupo de Transformaciones y Diagramas de Fases por el invalorable apoyo humano, científico y técnico que me brindaron en todo momento.